



Article

MOŽNOSTI MONITOROVANIA DELTAMETRÍNU A JEHO VPLYVU NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE POMOCOU PLYNOVEJ CHROMATOGRAFIE

Margita ŠČASNÁ¹ – Alexandra KUCMANOVÁ² – Peter ŠČASNÝ³

OPTIONS FOR MONITORING DELTAMETHRIN AND ITS ENVIRONMENTAL IMPACT BY GAS CHROMATOGRAPHY



¹ Slovak Technical University in Bratislava, Faculty of Materials Science and Technology Trnava, Institute of Integrated Security, Botanická 49, 917 24 Trnava, Slovak Republic

✉ Email: margita.scasna@stuba.sk

ORCID iD: [0009-0006-8897-9963](https://orcid.org/0009-0006-8897-9963)

<https://orcid.org/0009-0006-8897-9963>

² Slovak Technical University in Bratislava, Faculty of Materials Science and Technology Trnava, Institute of Integrated Security, Botanická 49, 917 24 Trnava, Slovak Republic

✉ Email: alexandra.kucmanova@stuba.sk

ORCID iD: [0000-0003-3089-7712](https://orcid.org/0000-0003-3089-7712)

<https://orcid.org/0000-0003-3089-7712>

¹ Slovak Technical University in Bratislava, Faculty of Materials Science and Technology Trnava, Institute of Integrated Security, Botanická 49, 917 24 Trnava, Slovak Republic

✉ Email: peter.scasny@stuba.sk

ORCID iD:

Competing interests : The author declare no competing interests.

Publisher's Note: Slovak Society for Environment stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations. Copyright: © 2023 by the authors.



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

This license allows reusers to distribute, remix, adapt, and build upon the material in any medium or format, so long as attribution is given to the creator. The license allows for commercial use.

Review text in the conference proceeding: Contributions published in proceedings were reviewed by members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.

Slovak Society for the Environment (Slovenská spoločnosť pre životné prostredie) Bratislava, Slovak Republic

ABSTRAKT

Deltametrín, ako jeden z najpoužívanejších pyretroidových insekticídov, predstavuje významnú zložku v ochrane plodín a boji proti škodcom, avšak jeho prítomnosť v životnom prostredí vyvoláva obavy z potenciálnych rizík pre ekosystémy. Cieľom tohto článku je zdôrazniť význam plynovej chromatografie (GC) ako účinného nástroja na detekciu a kvantifikáciu deltametrínu v rôznych typoch vzoriek vrátane vody, pôdy a biologických tkanív. Článok sa zameriava na prínosy a výzvy spojené s využitím GC, ako



aj na jej kombináciu s pokročilými detekčnými technológiami, ako sú hmotnostná spektrometria (MS) a detekcia elektrónového záchytu (ECD), ktorá rozširuje možnosti monitorovania a podporuje dlhodobú ochranu životného prostredia. Diskutované sú tiež perspektívy optimalizácie analytických postupov a zníženie časovej a materiálnej náročnosti analýz, čo by mohlo umožniť širšie použitie GC v rutinných laboratóriách a prispieť k účinnejšiemu monitorovaniu a ochrane prírody.

Kľúčové slová: Plynová chromatografia (GC), pesticíd, deltametrín, životné prostredie

ABSTRACT

As one of the most widely used pyrethroid insecticides, deltamethrin is an important component in crop protection and pest management, but its presence in the environment raises concerns about potential risks to ecosystems. The aim of this article is to highlight the importance of gas chromatography (GC) as an effective tool for the detection and quantification of deltamethrin in different types of samples including water, soil and biological tissues. The article focuses on the benefits and challenges associated with the use of GC, as well as its combination with advanced detection technologies such as mass spectrometry (MS) and electron capture detection (ECD), which expands monitoring capabilities and promotes long-term environmental protection. Prospects for optimising analytical procedures and reducing the time and material requirements of analyses are also discussed, which could enable wider use of GC in routine laboratories and contribute to more effective monitoring and conservation.

Key words: Gas chromatography (GC), pesticide, deltamethrin, environment

ÚVOD

Od svojho vývoja sa deltametrín stal jedným z najčastejšie používaných pyreteroidových pesticídov na celom svete, a to vďaka jeho vysokej účinnosti a flexibilitě použitia v rôznych odvetviach, vrátane ochrany plodín, akvakultúry a veterinárnej starostlivosti. Po postupnom obmedzovaní používania toxickjších organofosfátov vzrástlo využitie pyreteroidov, pričom v roku 2015 presiahli 38 % podiel na celosvetovom trhu s pesticídmi [1]. Táto tendencia pokračovala aj v nasledujúcich rokoch, keď sa používanie pyreteroidov, vrátane deltametrínu, naďalej zvyšovalo [2].

Deltametrín je syntetický pyreteroidný insekticíd, ktorého chemická štruktúra je odvodená od prírodných pyretrínov extrahovaných z kvetov chryzantémy. Tento insekticíd je schválený na používanie v krajinách Európskej únie, Austrálii a Spojených štátoch amerických, kde sa využíva predovšetkým na ochranu poľnohospodárskych plodín pred škodcami a ako veterinárny prostriedok na elimináciu vonkajších parazitov u zvierat [3]. Na Slovensku sa používajú komerčné prípravky s obsahom deltametrínu pod označením Decis EW 50, Decis Forte, Delcaps 050 CS, Delmetros 100 SC, Desha 2,5 EC, Dinastia Forte, Koron 100 SC a Sanium Ultra [4].

Tabuľka 1: Štruktúra a základné vlastnosti deltametrínu [3]

| | | |
|--|------------------------------------|---|
| | Molekulová hmotnosť | 505,20 g mol ⁻¹ |
| | Sumárny vzorec | C ₃ H ₈ NO ₅ P |
| | CAS No. | 52918-63-5 |
| | Disociačná konštanta pKa pri 25 °C | - |
| | Henryho konštanta pri 25 °C | 3,10 · 10 ⁻⁰² Pa mł mol ⁻¹ ħ |
| | Povrchové napätie | 22,7 mN m ⁻¹ ħ |



Deltametrín je charakteristický nízkou rozpustnosťou vo vode, čo znamená jeho obmedzenú mobilitu v prostredí vodných systémov. Taktiež je poloprchavý, čo obmedzuje jeho schopnosť odparovať sa pri bežných environmentálnych podmienkach. Tieto vlastnosti prispievajú k jeho nízkemu potenciálu vylúhovania do podzemných vôd a následnej kontaminácii týchto zdrojov. Napriek týmto priaznivým environmentálnym charakteristikám je deltametrín vysoko toxický pre cicavce vrátane ľudí, kde pôsobí ako neurotoxín s potenciálne závažnými zdravotnými následkami.

Pre vtáky a pôdne organizmy, ako sú dážďovky, vykazuje nízku toxicitu, no pre vodné organizmy, napríklad ryby a rôzne druhy hmyzu, predstavuje značné riziko. Rovnako ohrozuje aj včely, čím môže negatívne ovplyvniť opeľovanie a biologickú rozmanitosť ekosystémov[5]. Jeho prítomnosť bola zistená v rôznych environmentálnych vzorkách, ako sú voda, pôda a vzduch, a dokonca aj v poľnohospodárskych produktoch [6,7,8].

Navyše sa môže kumulovať v ľudskom tele prostredníctvom potravinového reťazca, pričom jeho metabolity, ako je kyselina 3-fenoxybenzoová (3-PBA), boli detekované v ľudských vzorkách moču [9]. Tieto zistenia poukazujú na potenciálnu hrozbu, ktorú deltametrín a jeho metabolity predstavujú pre zdravie ľudí a ekologickú stabilitu.

PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIA

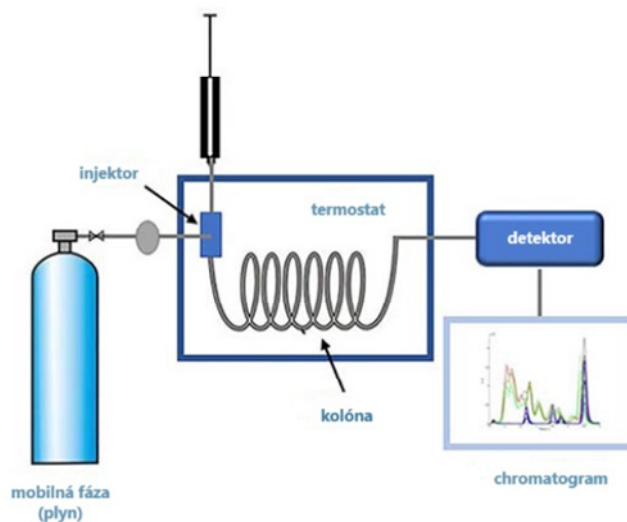
Plynová chromatografia (GC) je analytická metóda, ktorá sa používa na separáciu a analýzu zložitých zmesí. Táto technika je obzvlášť užitočná pre látky s podobnými chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami, ktoré by bolo ťažké alebo nemožné analyzovať inými analytickými metódami.

GC umožňuje kvalitatívne aj kvantitatívne stanovenie zložiek vo vzorkách a nachádza široké uplatnenie v oblastiach ako environmentálna analýza, forenzná chémia, farmaceutický výskum a kontrola kvality [10].

Plynový chromatograf a jeho základné časti

Plynový chromatograf sa skladá z viacerých základných častí, ktoré zabezpečujú efektívnu separáciu a analýzu vzorky:

- **Zásobník nosného plynu:** Nosný plyn (napr. hélium, dusík alebo vodík) tvorí mobilnú fázu a prenáša vzorku cez kolónu.
- **Regulátor prietoku:** Zabezpečuje konštantný prietok nosného plynu a tým aj spoľahlivú analýzu.
- **Injektor:** Slúži na zavedenie vzorky do systému. Injektor je vyhrievaný, aby zabezpečil okamžité odparenie vzorky.
- **Termostat:** Reguluje a udržuje stálu teplotu kolóny, čo je nevyhnutné pre kontrolu separačného procesu.
- **Kolóna:** Tvorí miesto separácie, kde sa zložky vzorky sorbujú a desorbujú na stacionárnej fáze.
- **Detektor s vyhodnocovacím zariadením:** Detekuje separované zložky a generuje signál, ktorý sa zaznamenáva vo forme chromatogramu. Bežne používané detektory zahŕňajú plameňovo-ionizačný detektor (FID), elektronovo-záchytný detektor (ECD) a hmotnostnú spektrometriu (GC-MS) [11].



Obr. 1 – Schéma plynovej chromatografie [12]

Princíp plynovej chromatografie

Princíp GC spočíva v prietoku nosného plynu kolónou, ktorá obsahuje stacionárnu fázu. Vzorka sa vstrekuje do injektora, kde sa odparí a nosný plyn ju prenáša do kolóny. Počas prechodu kolónou dochádza k separácii zložiek vzorky na základe ich rozdielnej afinity k stacionárnej a mobilnej fáze. Každá zložka postupuje kolónou rôznou rýchlosťou, ktorá je daná jej distribučnou konštantou:

$$K_D = \frac{c_s}{c_m} \quad (1)$$

kde c_s a c_m predstavujú rovnovážne koncentrácie zložky v stacionárnej a mobilnej fáze [13].

Zložky s vyššou afinitou k stacionárnej fáze sa pohybujú pomalšie, zatiaľ čo zložky s nižšou afinitou sa pohybujú rýchlejšie a sú detegované skôr. Výstupom z GC je chromatogram, grafický záznam závislosti signálu detektora na čase, kde na osi x je retenčný čas a na osi y je intenzita signálu detektora.

Chromatografické píky, ktoré majú tvar Gaussovej krivky, predstavujú separované zložky vo vzorke. Poloha píku indikuje retenčný čas, čo umožňuje identifikáciu látky na základe porovnania s referenčnými štandardmi, a plocha píku je úmerná koncentrácii danej látky vo vzorke [14].

Chromatogram umožňuje presnú analýzu a kvantifikáciu látok, pričom hlavné parametre, ako šírka píku a jeho výška, poskytujú informácie o rozlíšení a efektívnosti separácie [15].

MOŽNOSTI VYUŽITIA GC PRI STANOVENÍ DELTAMETRÍNU

Stanovenie deltametrínu pomocou plynovej chromatografie (GC) je kľúčovým analytickým procesom nielen pri hodnotení bezpečnosti potravín, ale aj pri monitorovaní životného prostredia. Deltametrín, vďaka svojej stabilite a účinnosti, sa často používa v poľnohospodárstve a v domácnostiach, no jeho rezíduá môžu kontaminovať rôzne časti ekosystému vrátane pôdy, vody a vzduchu, čo predstavuje potenciálne riziko pre vodné a suchozemské organizmy.

Plynová chromatografia je známa svojou vysokou citlivosťou a schopnosťou separovať komplexné zmesi, čo ju robí vhodnou na zisťovanie rezíduí pesticídov v rôznych matriciach vrátane biologických tkanív, potravín a environmentálnych vzoriek. Jednou z hlavných výhod použitia GC na analýzu deltametrínu je jej schopnosť detegovať veľmi nízke koncentrácie látky, čo je nevyhnutné pri environmentálnom monitorovaní. Štúdie ukazujú, že GC, najmä v spojení s detekciou elektrónového záchytu (ECD) alebo hmotnostnou spektrometriou (MS), dokáže účinne detegovať stopy tohto pesticídu, čo je kľúčové pre zistenie prítomnosti týchto látok v prostredí a ich potenciálneho vplyvu na ekosystémy.



Výskum [16] preukázal validáciu multireziduálnej metódy s použitím GC-ECD na jeho stanovenie v sieťkach proti komárom, pričom zdôraznil schopnosť detekcie veľmi nízkych hladín rezíduí insekticídov. Ďalšia štúdia opisala vývoj robustného analytického postupu založeného na extrakcii QuEChERS s následnou GC-ECD, čím dosiahla limity detekcie vhodné pre environmentálne vzorky, čo umožňuje efektívne monitorovanie kontaminácie v prírodných zdrojoch [17].

Metodika GC analýzy deltametrínu však zahŕňa určité problémy, ktoré môžu ovplyvniť presnosť analýz v oblasti ochrany životného prostredia. Analytický postup často vyžaduje rozsiahlu prípravu vzoriek, ako je extrakcia kvapalina-kvapalina (LLE) a extrakcia na pevnej fáze (SPE), čo môže byť časovo náročné a vnášať variabilitu. Hoci sú GC metódy vysoko citlivé, vyžadujú veľké objemy vzoriek a dlhší čas analýzy, čo môže komplikovať rutinné použitie v environmentálnych laboratóriách. Ďalším problémom je tepelná stabilita deltametrínu počas GC analýzy, keďže pri určitých podmienkach môže dôjsť k jeho degradácii, čo ovplyvňuje presnosť kvantifikácie [18].

V praktických aplikáciách sa GC úspešne použila na analýzu deltametrínu v rôznych biologických a environmentálnych vzorkách. V jednej štúdii bola využitá GC-MS s negatívnou chemickou ionizáciou na stanovenie hladín tohto pesticídu v plazme a mozgových tkanivách potkanov, čím sa preukázala účinnosť metódy pri monitorovaní bioakumulácie pesticídov v organizmoch [19]. Iný výskum informoval o použití GC s plameňovou ionizačnou detekciou (FID) na jeho kvantifikáciu v mlieku, čím sa preukázala jej použiteľnosť v oblasti bezpečnosti potravín [20].

V rámci analýzy deltametrínu pomocou plynovej chromatografie (GC) s detektorom elektrónového záchytu (ECD) bol použitý systém Agilent 7890 GC [21]. Nosným plynom bolo hélium, ktoré poskytuje inertné prostredie a zaisťuje stabilné chromatografické podmienky. Stacionárna fáza pozostávala z kapilárnej kolóny HP-5MS s dĺžkou 30 m, vnútorným priemerom 0,25 mm a hrúbkou filmu 0,25 μm [22].

Pre efektívnu separáciu deltametrínu sa použil teplotný gradient s počiatkovou teplotou kolóny 60 °C, ktorá sa udržiavala 2 minúty. Následne sa teplota zvyšovala rýchlosťou 10 °C za minútu až na 220 °C, kde zostala stabilná po dobu 5 minút [22]. Teplota vstrekovacieho portu bola nastavená na 250 °C, čo zabezpečilo úplné odparenie vzorky bez degradácie analyzovaného pesticídu [18].

Vzorky sa pred analýzou pripravili pomocou extrakcie rozpúšťadlom (acetón), pričom čistenie sa uskutočnilo na silikagéle pre zvýšenie čistoty extraktov [21]. Objem nástreku bol 1 μl , pričom prietoková rýchlosť hélia bola nastavená na 1 ml min^{-1} [17]. Detekcia sa uskutočnila s použitím ECD detektora, ktorý je vysoko citlivý na halogénované zlúčeniny, čím zabezpečuje špecifickosť pre detekciu deltametrínu [21]. Alternatívne sa mohla použiť hmotnostná spektrometria (MS) na potvrdenie výsledkov [22].

Kalibračné krivky boli vytvorené na základe štandardov s rôznymi koncentraciami pesticídu. Validácia metódy zahŕňala stanovenie limitu detekcie (LOD) a limitu kvantifikácie (LOQ) pre zabezpečenie presnosti a spoľahlivosti výsledkov [21,22]. Retenčný čas deltametrínu bol pozorovaný pri približne 15,3 minútach, čo potvrdzuje účinnú separáciu a detekciu analyzovanej zlúčeniny [17].

CONCLUSION

Plynová chromatografia (GC) sa osvedčila ako mimoriadne účinný a spoľahlivý nástroj na analýzu deltametrínu, umožňujúci jeho detekciu a kvantifikáciu v širokej škále vzoriek vrátane vody, pôdy a biologických tkanív. Vďaka svojej vysokej citlivosti a schopnosti separácie zložitých zmesí je GC kľúčovým prvkom pri monitorovaní environmentálnych rizík a zaisťovaní bezpečnosti potravín. Napriek tomu, že procesy prípravy vzoriek a dlhé časy analýzy môžu predstavovať výzvy, prínosy tejto metódy v podobe presných a spoľahlivých výsledkov sú nepopierateľné.

Kombinácia GC s pokročilými detekčnými technológiami, ako je hmotnostná spektrometria (MS) a detekcia elektrónového záchytu (ECD), ponúka ďalšie možnosti pre zlepšenie detekčných schopností a podporu udržateľného monitorovania životného prostredia. Pre budúci výskum bude nevyhnutné zamerať sa na optimalizáciu analytických postupov a riešenie problémov súvisiacich s



tepelnou stabilitou deltametrinu, čím sa zvýši presnosť a efektívnosť metódy, podporujú ochranu ekosystémov a verejného zdravia.

Súčasne je potrebné rozvíjať nové prístupy k zníženiu časovej a materiálnej náročnosti analýz, čo by mohlo umožniť širšie použitie GC v rutinných laboratóriách. Integrácia týchto vylepšení prispeje nielen k lepšiemu pochopeniu rozšírenia pesticídov v životnom prostredí, ale aj k podpore efektívnejších opatrení na ochranu prírody a ekologickej rovnováhy.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] Saillenfait, A. M., Ndiaye, D., & Sabaté, J. P. (2015). Pyrethroids: Exposure and health effects - An update. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 218(3), 281–292. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2015.01.002>
- [2] Bao, W., Liu, B., Simonsen, D. W., & Lehmler, H. J. (2020). Association between exposure to pyrethroid insecticides and risk of all-cause and cause-specific mortality in the general US Adult population. *JAMA Internal Medicine*, 180(3), 367–374. <https://doi.org/10.1001/jamainternmed.2019.6019>
- [3] Pesticide Properties DataBase. Deltamethrin. [Online] Dostupné z: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/205.htm#0>
- [4] ÚKSÚP. 2021. Spotreba prípravkov na ochranu rastlín. [Online] Dostupné z: <https://www.uksup.sk/spotreba-pripravkov-na-ochranu-rastlin>
- [5] Démares, F., Schmehl, D., Bloomquist, J., Cabrera, A., Huang, Z., Lau, P., et al. (2022). Honey bee (*apis mellifera*) exposure to pesticide residues in nectar and pollen in urban and suburban environments from four regions of the united states. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 41(4), 991-1003. <https://doi.org/10.1002/etc.5298>
- [6] Deng, F., Sun, J., Dou, R., Yu, X., Wei, Z., Yang, C., et al. (2020). Contamination of pyrethroids in agricultural soils from the Yangtze River Delta, China. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139181>
- [7] Eissa, F., Al-Sisi, M., & Ghanem, K. (2022). Occurrence and ecotoxicological risk assessment of pesticides in sediments of the Rosetta branch, Nile River, Egypt. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 118, 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.08.047>
- [8] Osaili, T. M., Al Sallagi, M. S., Dhanasekaran, D. K., Bani Odeh, W. A. M., Al Ali, H. J., et al. (2022). Pesticide residues in fresh vegetables imported into the United Arab Emirates. *Food Control*. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108663>
- [9] Morgan, M. K. (2012). Children's exposures to pyrethroid insecticides at home: A review of data collected in published exposure measurement studies conducted in the United States. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 9(8), 2964–2985. <https://doi.org/10.3390/ijerph9082964>
- [10] Poole, C. F. (2012). *Gas Chromatography*. Amsterdam: Elsevier. ISBN 9780123855404.
- [11] McNair, H. M., & Miller, J. M. (2011). *Basic Gas Chromatography*. Hoboken: Wiley. ISBN 9781118211205.
- [12] Zamuz, S., Pateiro, M., Conte-Junior, C. A., Domínguez, R., Nawaz, A., Walayat, N., et al. (2022). Chapter 8 - Fat and fatty acids. In: Lorenzo, J. M., Munekata, P. E. S., Pateiro, M., Barba, F. J., Domínguez, R., editors. *Food Lipids*. Academic Press, pp. 155-172. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823371-9.00012-5>
- [13] Ettre, L. S. (2001). *Introduction to Modern Liquid Chromatography*. Hoboken: Wiley. ISBN 9780471206243.
- [14] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis*. Boston: Cengage Learning. ISBN 9781305577213.
- [15] Miller, J. M. (2005). *Chromatography: Concepts and Contrasts*. Hoboken: Wiley. ISBN 9780471472075.
- [16] Ouattara, J., Pigeon, O., & Spanoghe, P. (2013). Validation of a multi-residue method to determine deltamethrin and alpha-cypermethrin in mosquito nets by gas chromatography with



- electron capture detection (GC- μ ECD). *Parasites & Vectors*, 6(1), 77. <https://doi.org/10.1186/1756-3305-6-77>
- [17] Bellot, M. (2023). Residues of deltamethrin in pine needles and pine nuts of Catalonia (Spain). *Molecules*, 28(24), 8050. <https://doi.org/10.3390/molecules28248050>
- [18] Kumar, A., Dubey, R., Kant, K., Sasmal, D., Ghosh, M., & Sharma, N. (2016). Determination of deltamethrin in mice plasma and immune organs by simple reversed-phase HPLC. *Acta Chromatographica*, 28(2), 193-206. <https://doi.org/10.1556/1326.2016.28.2.4>
- [19] Gullick, D., Popovici, A., Young, H., Bruckner, J., Cummings, B., Li, P., et al. (2014). Determination of deltamethrin in rat plasma and brain using gas chromatography–negative chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 960, 158-165. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.04.008>
- [20] Ali, Z., Gilani, R., Hussain, H., & Hussain, I. (2013). Quantitative determination of deltamethrin in milk, blood and urine of domestic animals. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 5(1), 51-56. <https://doi.org/10.9790/5736-0515156>
- [21] Daka, P., Obuseng, V., Torto, N., & Huntsman-Mapila, P. (2007). Deltamethrin in sediment samples of the Okavango Delta, Botswana. *Water SA*, 32(4). <https://doi.org/10.4314/wsa.v32i4.5288>
- [22] Reichert, B., Nunes, M., Pizzutti, I., Costabeber, I., Fontana, M., Jänich, B., et al. (2020). Pesticide residues determination in common bean using an optimized QuEChERS approach followed by solvent exchange and GC–MS/MS analysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100(6), 2425-2434. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10258>