

## Kaedah pengesanan dan pemisahan stereoisomer sebatian pestisid bagi asetat dan metamidofos menggunakan kromatografi gas

(Detection and separation techniques of pesticides compounds for acephate and metamidophos stereoisomers using gas chromatography)

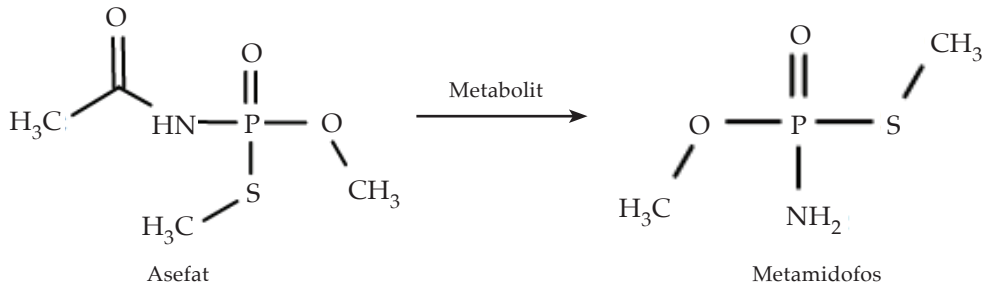
Jamaliah Jaafar dan Baharuddin Saad

### Pengenalan

Organofosforus (OP) merupakan satu kumpulan pestisid perencat enzim asetilkolinesterase (AChE) yang popular dan digunakan secara meluas. Kajian intensif fungsi sistemik racun kumpulan ini telah banyak dilaksanakan. Sebahagian besar sintesis pestisid menghasilkan sebatian kimia berstruktur kiral dan kehadiran struktur kiral ini akan memberi impak stereoselektif semasa tindak balas biologi berdasarkan kepada kajian yang dijalankan. Walau bagaimanapun, kajian kesan sebatian kiral pestisid ke atas serangga sasaran dan alam sekitar adalah terhad. Secara komersial, pestisid OP ini biasanya dijual dan digunakan dalam bentuk rasemik (campuran stereoisomer).

Asetat dengan nama kimianya iaitu *O,S-dimethyl N-acetylphosphoramidothioate* dan sebatian metabolitnya iaitu metamidofos (*O,S-dimethyl phosphoramidothioate*) adalah racun serangga kumpulan OP. Berdasarkan klasifikasi bahaya gred teknikal Pertubuhan Kesihatan Sedunia (WHO) untuk racun serangga, metamidofos dikelaskan sebagai Kelas 1b yang mempunyai tahap ketoksikan yang sangat berbahaya manakala asetat diklasifikasikan bawah Kelas III (sedikit berbahaya). Tahap ketoksikan kedua-dua sebatian racun tersebut mengakibatkan penjualan dan penggunaannya adalah terhad kepada komoditi tertentu sahaja. Gambaran struktur sebatian metamidofos dan asetat (*Rajah 1*) menunjukkan atom fosforus (P) asimetri sebagai pusat kiral. Kajian mendapati struktur asimetri yang mempunyai atom fosforus sebagai pusat kiral menunjukkan sifat antiasetilkolinesterase yang berbeza berbanding dengan pusat kiral daripada atom lain. Selain itu, kajian juga mendapati keberkesanan dan metabolisme pestisid OP ini dipengaruhi oleh setereoselektiviti enantiomer.

Perbandingan kesan stereoselektiviti enantiomer R-(+) dan S(-) bagi sebatian asetat dan metamidofos terhadap lalat menunjukkan kesan ketoksikan R-(+) adalah enam kali ganda lebih tinggi berbanding dengan enantiomer S(-). Kesan ketoksikan enantiomer R-(+) metamidofos juga menunjukkan kesan tujuh kali ganda melebihi enantiomer S(-) terhadap kutu air (*Daphnia Magna*) dalam tempoh 48 jam. Terdapat juga laporan yang menunjukkan kesan perencatan secara *in vitro* enantiomer metamidofos ke atas enzim AChE *Bovine Eritrosit* (BE-AChE) dan



Rajah 1. Struktur molekul asefat dan metamidofos

*Electrophorus Electricus* (EE-AChE). Selain itu, enantiomer S(-) metamidofos juga terbukti efektif merencatkan kedua-dua enzim BE-AChE dan EE-AChE pada kadar 8.0 – 12.4 kali ganda lebih tinggi berbanding dengan enantiomer R-(+) dan rasemik sebatian. Sifat enantioselektiviti asefat dan metamidofos yang ditunjukkan ke atas organisma adalah hasil daripada interaksi spesifik antara enantiomer tersebut dengan stereokimia sistem biologi. Tambahan lagi, diskriminasi sistem biologi terhadap enantiomer terpilih ini menghasilkan kesan residu yang wujud disebabkan stereoisomer yang tidak digunakan dan berkemungkinan memberi kesan kepada persekitaran. Justeru, potensi kadar pengurangan dan degradasi racun juga mungkin dipengaruhi oleh faktor enantioselektiviti ini. Pemantauan fenomena ini boleh dilakukan dengan membangunkan kaedah analisis yang berupaya mengesan kehadiran enantiomer asefat dan metamidofos. Oleh itu, satu kajian telah dijalankan oleh MARDI untuk memisahkan enantiomer bagi dua jenis racun serangga OP tersebut.

MARDI telah membangunkan satu kaedah pengesanan stereoisomer dioptimumkan menggunakan peralatan kromatografi gas yang mampu menghasilkan pemisahan enantiomer bagi sebatian asefat dan metamidofos. Teknik ini seterusnya digunakan ke atas racun komersial mengandungi metamidofos sebagai bahan aktif bagi membuktikan kewujudan stereoisomer dalam formulasi tersebut. Selain itu, kajian residu ke atas bahagian tertentu pokok kelapa sawit yang telah dirawat secara suntikan menggunakan racun komersial turut dijalankan untuk mengkaji dan mengesahkan aplikasi kaedah pengesanan stereoisomer terhadap sampel sebenar.

### **Kaedah pengesanan stereoisomer bagi racun serangga organofosforus**

Teknik pemisahan dan pengesanan stereoisomer bagi sebatian asefat dan metamidofos menggunakan alat kromatografi gas melibatkan lima langkah iaitu (i) sistem operasi optimum bagi alat kromatografi gas (ii) kalibrasi larutan piawai dan pemisahan stereoisomer, (iii) sampel kajian, (iv) analisis sisa pestisid dan (v) analisis kecekapan kaedah pengesanan stereoisomer.

**Langkah pertama: Sistem operasi optimum bagi alat kromatografi gas**

Alat kromatografi gas (Agilent Technologies Model 6890N) yang digunakan dalam kajian dilengkapi dengan pengesan fotometrik nyalaan (GC-FPD). Pemisahan stereoisomer dilakukan menggunakan turus kiral Cyclosil-B bersaiz 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (J&W Scientific). Prestasi alat kromatografi gas dioptimumkan dan ketetapan parameter optimum pilihan adalah seperti dalam *Jadual 1*.

Jadual 1. Parameter optimum kromatografi gas (GC-FPD) untuk pemisahan stereoisomer

	Parameter	Tetapan
Inlet	Suhu	: 220 °C
	Gas pembawa	: Helium (He)
	Kadar	: 3 mL min <sup>-1</sup>
Oven	Peringkat 1	: 100 – 160 °C @ 25 °C min <sup>-1</sup>
	Peringkat 2	: 160 – 220 °C @ 3 °C min <sup>-1</sup>
Pengesan	Suhu	: 240 °C

**Langkah kedua: Kalibrasi larutan piawai dan penentuan pemisahan stereoisomer**

Piawai bahan aktif asefat (88%) dan metamidofos (99%) yang digunakan adalah daripada jenama Sigma Aldrich. Larutan piawai primer asefat dan metamidofos disediakan pada kepekatan 1,000 mg L<sup>-1</sup> setiap satu. Graf kalibrasi diplot menggunakan lapan siri larutan piawai campuran dengan julat kepekatan bagi asefat dan metamidofos masing-masing ialah 0.40 – 6.00 mg L<sup>-1</sup> dan 0.20 – 3.00 mg L<sup>-1</sup>.

Prestasi pemisahan stereoisomer dalam kromatografi ditentukan melalui pengiraan faktor penahanan (*k*), faktor pemisahan ( $\alpha$ ) dan faktor resolusi ( $R_s$ ). Formula pengiraan adalah seperti persamaan (F1 dan F2) berikut:

$$k = (t_R - t_0) / t_0 \quad \dots\dots\dots (F1)$$

$$\alpha = k_2 / k_1 \quad \dots\dots\dots (F2)$$

$$R_s = 2 \Delta t / (w_1 + w_2) \quad \dots\dots\dots (F3)$$

di mana;

$t_R$ : Masa penahanan enantiomer

$t_0$ : Masa penahanan pelarut

$k_1$ : Faktor penahanan enantiomer 1

$k_2$ : Faktor penahanan enantiomer 2

$\Delta t$ : Perbezaan antara masa penahanan dua puncak terpisah

$w_1$ : Lebar dasar puncak 1

$w_2$ : Lebar dasar puncak 2

Sekiranya nilai pengiraan  $R_s$  dan  $\alpha$  adalah satu atau lebih, pemisahan stereoisomer adalah lengkap. Sebaliknya, jika nilai  $R_s$  dan  $\alpha$  lebih rendah daripada satu, pemisahan dianggap separa atau tidak lengkap.

**Langkah ketiga: Sampel kajian**

Bahan ujian iaitu racun komersial yang mengandungi formulasi metamidofos dalam bentuk cecair pekat diperolehi dari FELDA dan maklumat bahan lengai lain tidak dinyatakan pada label. Racun ini digunakan untuk mengawal ulat daun pada pokok kelapa sawit melalui kaedah suntikan batang. Sampel daripada pokok kelapa sawit diambil dari FELDA Trolak Selatan, Sungkai, Perak. Sampel kawalan (UT) diambil daripada pokok yang tidak dirawat manakala sampel ujian diambil secara selektif hanya daripada pokok yang telah disuntik dengan pestisid. Dua matriks kajian komponen pokok kelapa sawit dipilih iaitu buah kelapa sawit (OPF) dan daun kelapa sawit (OPL). Ringkasan maklumat sampel kajian adalah seperti dalam *Jadual 2*.

Jadual 2. Maklumat sampel kajian (komponen pokok kelapa sawit)

Sampel	Maklumat rawatan				Maklumat pensampelan		
	Matriks	Kepekatan (600 g L <sup>-1</sup> )	Aplikasi <sup>1</sup> (mL/pokok)	PHI <sup>2</sup> (hari)	Bil. Sampel	Berat (kg)	Hari <sup>3</sup>
Suntikan batang	OPL	0.8 mL L <sup>-1</sup>	10 (2X)	21	15	1.0	30
	OPF	0.8 mL L <sup>-1</sup>	10 (2X)	21	15	1.0	30
Tiada rawatan (kawalan)	OPL-UT	-	-	-	5	1.0	-
	OPF-UT	-	-	-	5	1.0	-

\*Nota: <sup>1</sup> Dos racun 10 mL setiap suntikan untuk setiap lubang (2 lubang), <sup>2</sup> Tempoh prapenuaian (*Pre-harvest interval: PHI*), <sup>3</sup> Bil hari penuaian selepas tarikh rawatan

**Langkah keempat: Analisis sisa pestisid**

Teknik analisis QuEChERS (satu kaedah penyediaan sampel melalui pencernaan yang memudahkan analisis sisa pestisid) digunakan untuk menganalisis residu dalam sampel OPL dan OPF. Analisis ini dilaksanakan berdasarkan protokol piawai *Association of Official Agricultural Chemists International (AOAC) 2007.14*. Bagi analisis sisa pestisid ini, sebanyak 15 g sampel digunakan dan bahan reagen terdiri daripada magnesium sulfat (MgSO<sub>4</sub>) (6 g) dan sodium asetat (CH<sub>3</sub>COONa) (1.5 g). Sampel dan reagen tersebut dilarutkan menggunakan 15 mL asetonitril (CH<sub>3</sub>CN), digoncang dan diempar pada kelajuan 4,000 rpm selama empat minit. Hasil ekstrak (8 mL) kemudiannya ditambah dengan bahan penjerap PSA (400 mg), C18 (400 mg) dan MgSO<sub>4</sub> (1,200 mg) dan seterusnya diempar pada kadar 13,000 rpm selama dua minit. Hasil ekstrak ini (2 mL) digunakan untuk analisis sisa pestisid menggunakan alat GC-FPD.

### ***Langkah kelima: Analisis kecekapan kaedah pengesanan stereoisomer***

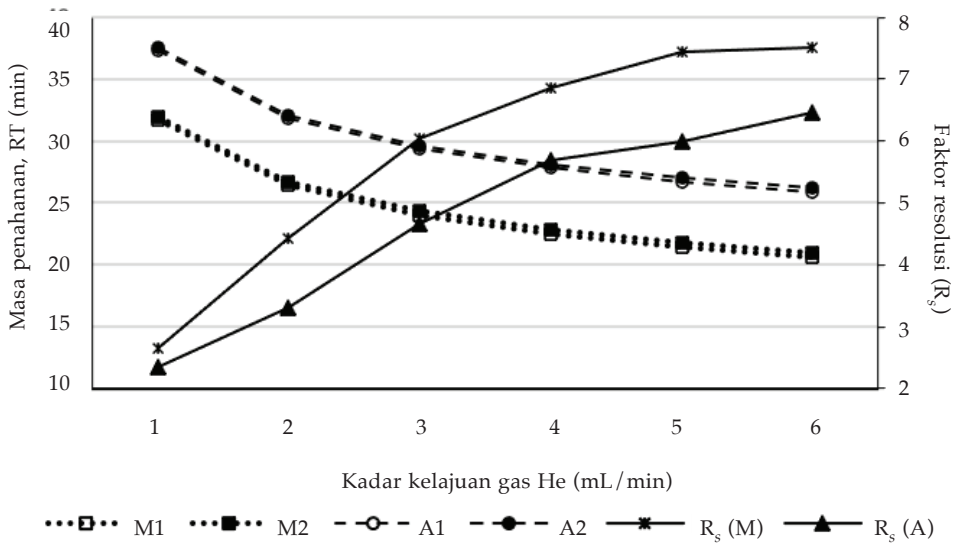
Kecekapan kaedah pengesanan stereoisomer yang dibangunkan diuji berdasarkan pengiraan peratus perolehan semula enantiomer aseptat dan metamidofos. Bagi setiap matriks kajian yang tidak dirawat (OPF-UT dan OPL-UT), larutan piawai pestisid ditambah pada kadar kepekatan  $0.05 \text{ mgL}^{-1}$  dan  $1.00 \text{ mgL}^{-1}$ , diekstrak menggunakan kaedah QuEChERS dan seterusnya ditentukan kepekatan menggunakan alat GC-FPD. Analisis yang sama diulang untuk kompilasi tiga replikasi data untuk setiap matriks OPF-UT dan OPL-UT pada siri kepekatan yang dinyatakan. Kaedah analisis dianggap cekap sekiranya peratus perolehan semula berada dalam julat 70 – 120% berdasarkan protokol SANCO/825/00 rev.8.1 (*Guidance Document on Pesticide Analytical Methods for Risk Assessment and Post-approval Control and Monitoring Purposes*).

### **Keberkesanan kaedah pengesanan dan pemisahan stereoisomer aseptat dan metamidofos**

Melalui kaedah pengesanan konvensional, aseptat dan metamidofos tidak mempamerkan kewujudan struktur kiral di mana setiap satu sebatian diwakili oleh hanya satu puncak kromatogram tersendiri. Hal ini adalah kerana fasa pegun di dalam turus kromatogram yang digunakan hanya berupaya mengasingkan dua bahan aktif tersebut berdasarkan sifat kimia dan fizikal sebatian. Bagi membuktikan kehadiran struktur kiral, pemisahan stereoisomer perlu dilakukan menggunakan sebatian pemilih kiral (*chiral selector*) yang diikat pada fasa pegun turus kromatografi. Dalam kajian ini, 30% heptakis (2,3-di-O-methyl-6-O-t-butyl dimethylsilyl)- $\beta$ -cyclodextrin digunakan sebagai pemilih kiral dan diikat pada struktur fasa pegun dimetilpolysiloxine. Turus kromatografi bersifat separa polar ini dipilih selari dengan sifat kepolaran sebatian kajian. Turus ini diperolehi secara komersial dan untuk kajian ini turus kiral model Cyclosil  $\beta$  digunakan. Maklumat struktur kimia tiga dimensi bagi aseptat dan metamidofos menunjukkan sebatian tersebut memiliki satu pusat kiral. Jumlah enantiomer yang dijangka wujud dalam sebatian kiral aseptat dan metamidofos ditentukan melalui formula  $2^n$  ( $n$  mewakili jumlah pusat kiral yang bersamaan dengan satu). Justeru, pemisahan stereoisomer boleh dijangkakan menggunakan kaedah ini, tetapi pengenalpastian enantiomer terpisah secara spesifik perlu kajian lanjut. Bagi tujuan kajian yang dijalankan oleh MARDI, penamaan enantiomer aseptat dirujuk sebagai A1 dan A2 manakala M1 dan M2 digunakan untuk metamidofos.

Bagi memastikan pemisahan stereoisomer pada garis dasar, ketetapan parameter peralatan GC-FPD perlu dioptimumkan. Justeru, kesan perubahan tetapan suhu dan kelajuan helium sebagai gas pembawa ke atas masa penahanan (RT), faktor  $k$  (F1),  $\alpha$  (F3) enantiomer-enantiomer sebatian dikaji. *Rajah 2* menunjukkan pengaruh kadar pelbagai nilai kemasukan gas helium ( $1 - 7 \text{ mL min}^{-1}$ ) terhadap RT dan  $R_s$ .

Kesan kadar aliran gas (He) ke atas masa RT dan faktor  $R_s$



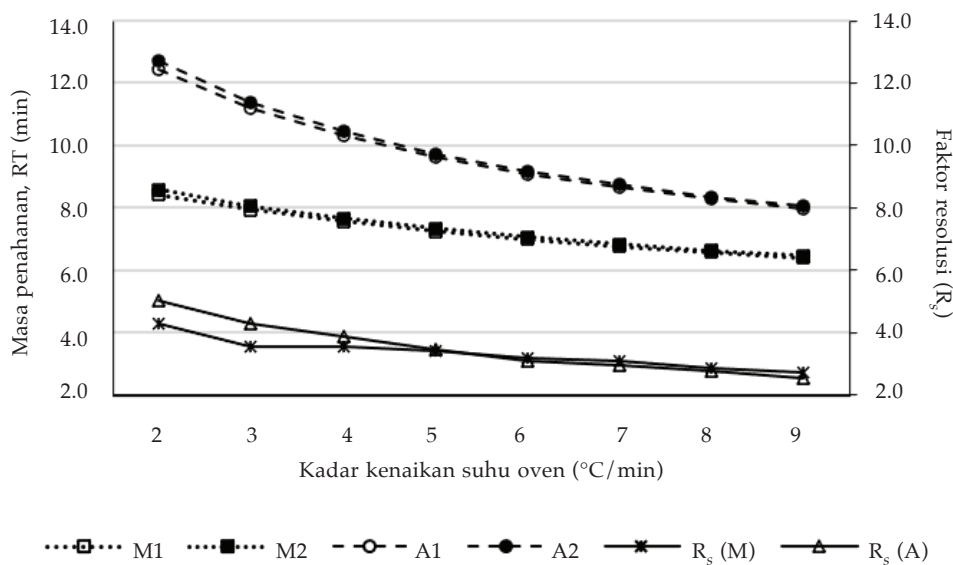
Rajah 2. Kesan perubahan kadar gas pembawa (helium) terhadap masa penahanan (RT) dan faktor resolusi ( $R_s$ ) aseptat dan metamidofos

Ketetapan parameter kromatografi gas yang digunakan untuk uji kaji tersebut ialah  $220\text{ }^\circ\text{C}$  bagi inlet, suhu oven dalam julat  $100 - 160\text{ }^\circ\text{C}$  ( $25\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) dan  $160 - 200\text{ }^\circ\text{C}$  ( $6\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ) dan pengesanan pada suhu  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Hasil dapatan kajian mendapati pertambahan kelajuan kemasukan gas akan mencepatkan RT dan menambahkan nilai  $R_s$ . Namun begitu, faktor penggunaan gas perlu diambil kira dan berdasarkan kompromi tersebut, kadar laluan gas sebanyak  $3\text{ mL min}^{-1}$  dipilih sebagai tetapan.

Kesan tetapan suhu oven adalah penting dalam prinsip pemisahan kromatografi gas. Dalam kajian ini, kenaikan suhu oven ditetapkan pada dua peringkat. Peringkat pertama kenaikan suhu oven adalah dalam julat  $100 - 160\text{ }^\circ\text{C}$  pada kadar  $25\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  manakala peringkat kedua melibatkan kenaikan suhu daripada  $160 - 220\text{ }^\circ\text{C}$ . Variasi kadar kenaikan suhu pada peringkat kedua dikaji pada kadar berbeza antara  $1 - 9\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  tetapi parameter kromatografi gas lain ditetapkan pada  $220\text{ }^\circ\text{C}$  untuk inlet, kemasukan gas helium pada  $3\text{ mL min}^{-1}$  dan suhu pengesanan pada  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Pemerhatian adalah seperti dalam *Rajah 3*. Kesan berlawanan dilihat di mana kadar kenaikan suhu tinggi akan mempercepatkan RT, tetapi menurunkan nilai  $R_s$ . Kadar kenaikan suhu oven  $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  dipilih sebagai tetapan kerana pada tetapan ini, pengesanan enantiomer menunjukkan sensitiviti yang tinggi, dan perbandingan secara relatif masa RT dan nilai  $R_s$  yang baik. Berdasarkan dapatan kajian daripada *Rajah 2* dan *Rajah 3*, maklumat tetapan optimum parameter kromatografi gas GC-SPD diperoleh dan nilai parameter tersebut adalah seperti

dalam *Jadual 1*. Dengan menggunakan parameter tersebut, beberapa siri kepekatan larutan piawai disuntik kepada GC-FPD bagi mendapatkan maklumat pemisahan dan kalibrasi setiap enantiomer sebatian pestisid. Dapatan kromatogram dan graf kalibrasi memberi maklumat analitikal seperti dalam *Jadual 3*. Racun komersial yang didaftarkan dan mengandungi metamidofos sebagai bahan aktif telah diuji menggunakan ketetapan analitikal ini. *Rajah 4* menunjukkan kromatogram yang dihasilkan daripada pengesanan racun tersebut. Dua puncak enantiomer metamidofos dikesan pada minit ke 6.98 dan 7.06 dengan nilai faktor pemisah  $R_s$  3.50. Pengesanan kedua-dua puncak ini membuktikan bahawa terdapat dua enantiomer di dalam formulasi pestisid tersebut dan sebagaimana jangkaan, secara komersial, racun ini dipasarkan dalam bentuk rasemik. Walau bagaimanapun, tiada sebatian asetat dikesan dalam formulasi ini. Maklumat pelabelan komposisi metamidofos dalam racun cecair pekat ini ialah 48%. Dengan menggunakan kaedah yang telah dibangunkan, nilai purata bahan aktif metamidofos yang diperolehi ialah 45.48%. Kadar peratus perolehan semula (94.75%) yang tinggi menunjukkan analisis kuantitatif ini menghasilkan keputusan yang menghampiri nilai seperti yang dinyatakan pada label produk.

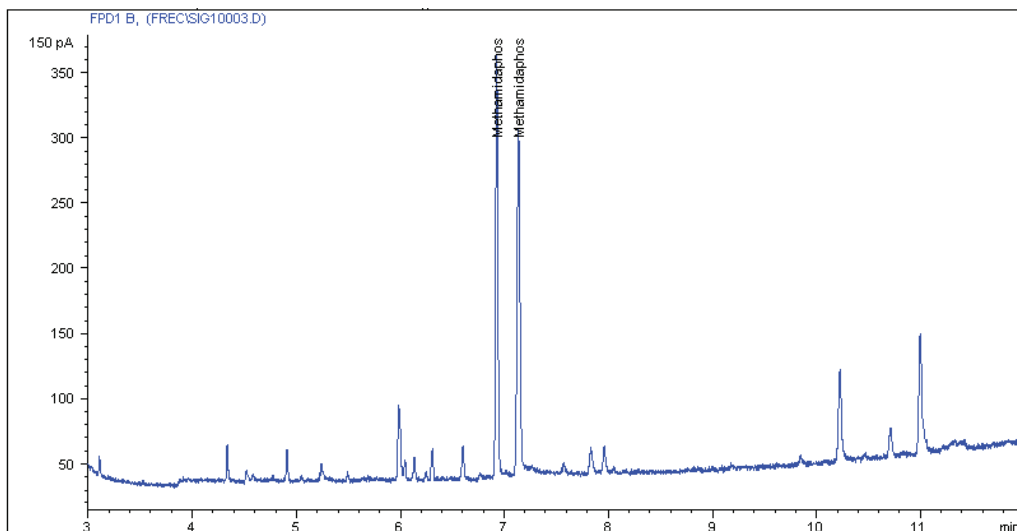
Kesan kadar kenaikan suhu oven ke atas RT dan  $R_s$



*Rajah 3*. Faktor resolusi ( $R_s$ ) dan masa penahanan (RT) pada suhu pemanasan oven berbeza

Jadual 3. Maklumat pemisahan dan data kalibrasi enantiomer asefat dan metamidofos

Pestisid	Pengasingan enantiomer			Kalibrasi enantiomer		
	Enantiomer	$R_s$	$\alpha$	Julat kalibrasi (mg L <sup>-1</sup> )	Kolarasi koefisyen ( $R^2$ )	LOD (mg L <sup>-1</sup> )
Asefat	Asefat 1 (A1)	3.31	1.01	0.40 – 6.00	0.995	0.10
	Asefat 2 (A2)			0.40 – 6.00	0.995	0.10
Metamidofos	Metamidofos 1 (M1)	3.37	1.01	0.02 – 3.00	0.998	0.02
	Metamidofos 2 (A2)			0.02 – 3.00	0.997	0.02



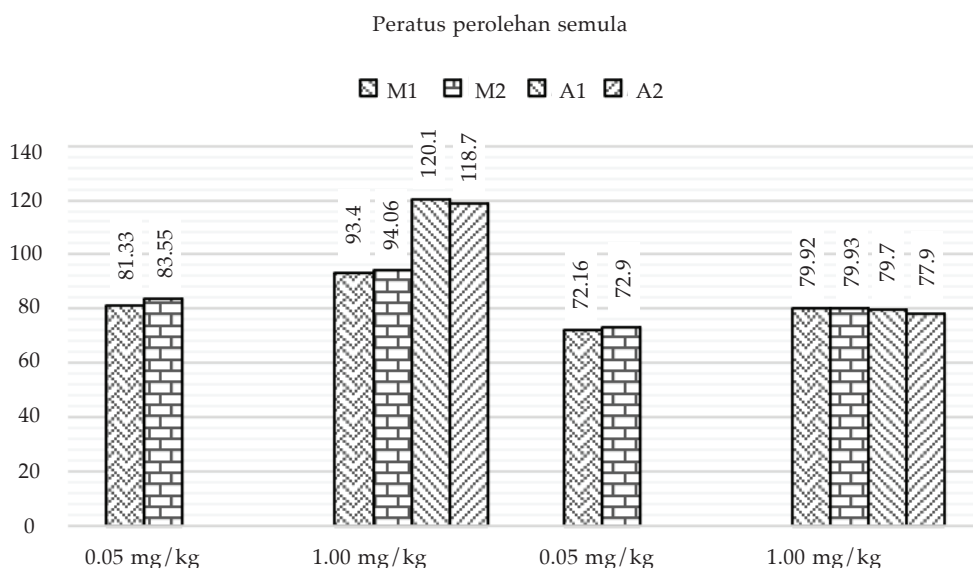
Rajah 4. Pemisahan enantiomer formulasi racun komersial

### Verifikasi kaedah pengesanan residu pestisid

Kajian kuantitatif seterusnya adalah menentukan residu racun komersial tersebut ke atas komoditi terpilih iaitu pokok kelapa sawit yang telah dirawat. Kaedah QuEChERS adalah satu prosedur pencernaan sampel yang kerap digunakan dalam kajian residu racun. Bagi memastikan kesesuaian kaedah tersebut, pembuktian secara analitikal ditunjukkan melalui data perolehan semula dan kebolehulangan analisis. Matriks pilihan untuk verifikasi kaedah pengesanan residu pestisid ialah daun dan buah kelapa sawit daripada sampel yang tidak dikenakan rawatan pestisid. Prosedur kajian perolehan semula dilakukan dengan menambah kepekatan tertentu (0.05 mg L<sup>-1</sup> dan 1.0 mg L<sup>-1</sup>) larutan piawai ke dalam matriks kajian. Matriks yang diperkaya ini akan melalui proses pencernaan QuEChERS dan pengesanan enantiomer menggunakan GC-FPD. Keputusan verifikasi kaedah analisis tersebut adalah seperti dalam *Rajah 5*. Peratus perolehan semula enantiomer asefat dan metamidofos berada dalam julat yang diterima (70 – 120%) dan nilai sisihan piawaian relatif (RSD) untuk tiga replikasi analisis adalah kurang daripada 10%. Data ini menunjukkan kaedah QuEChERS sesuai untuk kajian residu pada komponen pokok kelapa sawit terawat.



Perbandingan nilai had residu maksimum (MRL) dengan data kajian sisa racun untuk aseptat dan metamidofos dalam kelapa sawit ditunjukkan seperti dalam *Jadual 4*. Keputusan kajian menunjukkan enantiomer bagi kedua-dua bahan aktif tidak dikesan pada daun dan buah kelapa sawit. Pemerhatian ini dapat diterangkan oleh kadar degradasi tinggi racun yang dipengaruhi oleh faktor persekitaran (iklim tropika, struktur penanaman dan mikroorganisma) dan pematuan penggunaan racun (*Pre-Harvest Interval* – PHI dan tetapan dos). Selain itu, sifat bahan aktif juga menunjukkan kesan sistemik racun adalah dalam tempoh 10 – 14 hari selepas aplikasi. Maklumat daripada kajian ini dapat meyakinkan pengguna mengenai keselamatan makanan dan membuktikan tiada residu bahan cemar yang mungkin wujud daripada struktur kiral bahan aktif pestisid.



Rajah 5. Peratus perolehan semula bahan aktif aseptat (asefat 1 dan aseptat 2) dan metamidofos (metamidofos 1 dan metamidofos 2) dalam sampel daun kelapa sawit (OPL) dan buah kelapa sawit (OPF) pada dua peringkat kepekatan ( $0.05 \text{ mg kg}^{-1}$  dan  $1.00 \text{ mg kg}^{-1}$ )

Jadual 4. Sisa baki enantiomer aseptat dan metamidofos pada pokok kelapa sawit

Bahan aktif	MRL <sup>1</sup> ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Enantiomer	Had pengesanan ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Residu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	
				OPL (n = 15)	OPF (n = 15)
Aseptat	0.50	A1	0.10	TD	TD
		A2	0.10	TD	TD
Metamidofos	0.10	M1	0.02	TD	TD
		M2	0.02	TD	TD

\*Nota: <sup>1</sup> MRL (*Maximum Residue Limit*) sumber dari Akta Makanan 1983 dan TD – Tidak dikesan

## Kesimpulan

Pemisahan stereoisomer asefat dan metamidofos menggunakan peralatan GC-FPD membuktikan bahawa wujud dua enantiomer dalam setiap sebatian kiral pestisid tersebut. Ujian ke atas racun komersial yang mengandungi bahan aktif kajian menunjukkan formulasi di pasaran adalah dalam bentuk rasemik. Melalui proses verifikasi, kaedah QuEChERS adalah sesuai digunakan sebagai prosedur pencernaan bagi analisis sisa baki enantiomer racun di dalam sampel kelapa sawit. Walau bagaimanapun, tiada enantiomer bahan kajian dikesan pada komoditi terawat untuk tempoh melepasi tempoh prapenuaian (PHI) yang dicadangkan. Kaedah analisis pemisahan enantiomer asefat dan metamidofos dan pengekstrakan sampel menggunakan kaedah QuEChERS yang telah dibangunkan ini boleh digunakan untuk kajian komprehensif sifat stereoselektif racun sebatian kiral dan juga corak degradasi stereoisomernya di persekitaran.

## Bibliografi

- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D. dan Schenck, F.J. (2003). Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid phase extraction for the determination of pesticide residues in produce. *Journal AOAC Internasional* 86: 412 – 413
- AOAC Official Method 2007.01: 10.1.04 Pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate, m.s. 17 – 26
- Busch, K.W. dan Busch, M.A. (2006). *Chiral Analysis*, Elsevier Science, Netherlands, m.s. 25 – 45
- Charles, F. dan Philip, R. (2000). *Opportunities in Chiral Technology*, Business Communications Co. Norwalk, CT USA
- Fidalgo-Used, N., Blanco-Gonzalez, E. dan Sanz-Medel, A. (2006). Evaluation of two commercial capillary columns for the enantioselective gas chromatography separation of organophosphorus pesticide. *Talanta* 70: 1,057 – 1,063
- Lin, K., Zhou, S., Xu, C. dan Liu, W.P. (2006). Enantiomeric resolution and biotoxicity of methmidphos. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54: 8,134 – 8,138
- Malaysian Food Act 1983 and Food Regulation 1985, Laws of Malaysia (Ministry of Health Malaysia), m.s. 274 – 302
- Miyazaki, A., Nakamura, T., Kawardani, M. dan Marumo, S. (1998). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 36: 835 – 837
- SANCO/825/00 rev.8.1 (2021). Guidance Document on Pesticide Residue Analytical Methods for Risk Assessment and Post-approval Control and Monitoring Purposes, m.s. 1 – 16
- Ye, J., Wu, Jing. dan Liu, W.P. (2010). Enantioselective separation and analysis of chiral pesticides by high-performance liquid chromatography. *Trends in Analytical Chemistry* 28: 1,148 – 1,163

## Ringkasan

Analisis pemisahan stereoisomer bagi pestisid organofosforus aseptat dan metamidofos dikaji. Pemisahan dijalankan menggunakan kromatografi gas dengan pengesanan fotometrik nyalaan (GC-FPD) yang dipasangkan dengan turus kiral Cyclosil- $\beta$ . Pemisahan garis dasar yang baik bagi enantiomer aseptat dan metamidofos adalah dilihat, disokong dengan nilai faktor pemisahan ( $R_s$ ) 3.11 dan 3.37 setiap satunya. Analisis ke atas formulasi komersial pestisid mengesahkan kewujudan enantiomer bagi metamidofos. Kajian sisa pestisid menggunakan kaedah QuEChERS dijalankan ke atas matriks kajian iaitu daun dan buah kelapa sawit. Verifikasi kaedah menunjukkan nilai perolehan semula setiap enantiomer adalah dalam julat yang diterima (70 – 120%). Kajian lanjut ke atas pokok kelapa sawit yang telah dirawat menunjukkan tiada sisa enantiomer racun metamidofos dikesan selepas tempoh prapenuaian seperti dicadangkan.

## Summary

Analytical separation of stereoisomer of the organophosphorus (OP) pesticides namely acephate and methamidophos were studied. The separation of the stereoisomers was conducted using gas chromatography equipped with flame photometric detector (GC-FPD) and fitted with chiral column Cyclosil- $\beta$ . Good baseline separation of enantiomers of acephate and methamidophos were observed, which was supported by resolution factor ( $R_s$ ) values of 3.11 and 3.37, respectively. Analysis on commercial pesticide formulation confirmed the existence of enantiomers of methamidophos. Residue analysis using the QuEChERS approach was applied to investigate the matrix effects carried out on oil palm fruits and oil palm leaves. Method validation indicate acceptable recoveries of each enantiomer (70 – 120%). Further studies on treated oil palm tree showed no detection for methamidophos and its enantiomers, suggesting that sampling after pre-harvest interval should be followed accordingly.

## Pengarang

Jamaliah Jaafar

Pusat Penyelidikan Sains Tanah, Air dan Baja, Ibu Pejabat MARDI

Persiaran MARDI-UPM, 43400 Serdang, Selangor

E-mel: jmai@mardi.gov.my

Baharuddin Saad

Pusat Pengajian Sains Kimia, Universiti Sains Malaysia, 11800 Pulau Pinang