

**Növényvédő szer hatóanyagok koncentrációjának
meghatározása különböző SPE módszerek alkalmazásával
felszín alatti és felszíni vízmintákból**

Doktori (PhD) értekezés

Írta: Solymosné Majzik Etelka

Témavezető: Dr. Szakácsné Dr. Földényi Rita, egyetemi docens

Készült a Pannon Egyetem
Vegyésszmérnöki Tudományok Doktori Iskolájához tartozóan

Környezetmérnöki és Kémiai Technológia Tanszék

Veszprém
2006

**NÖVÉNYVÉDŐ SZER HATÓANYAGOK KONCENTRÁCIÓJÁNAK
MEGHATÁROZÁSA KÜLÖNBÖZŐ SPE MÓDSZEREK ALKALMAZÁSÁVAL
FELSZÍN ALATTI ÉS FELSZÍNI VÍZMINTÁKBÓL**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében
a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok
Doktori Iskolájához tartozóan

Írta:
Solymosné Majzik Etelka

Témavezető: Dr. Földényi Rita, egyetemi docens

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
aláírás

A jelölt a doktori szigorlaton **96,5** % -ot ért el.

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
aláírás

Bíráló neve: igen /nem

.....
aláírás

Bíráló neve: igen /nem

.....
aláírás

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján % - ot ért el.

Veszprém,

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése

.....
Az EDT elnöke

Tartalomjegyzék

Kivonat.....	5
Abstract	6
Zusammenfassung.....	7
1. Bevezetés	8
2. Irodalmi áttekintés.....	10
2.1. Növényvédő szerek alkalmazása, mint környezetszennyező tényező	10
2.2. Növényvédő szerek sorsa a környezetben, a felszíni és felszín alatti vizekben	15
2.2.1. A peszticidek bemosódását befolyásoló tényezők	15
2.2.1.1. A talajok tulajdonságainak osztályozása	15
2.2.1.2. Nem közvetlenül a talajhoz kapcsolódó, a vegyületek talajvízbe jutását befolyásoló tényezők osztályozása	16
2.2.2. A peszticidek mobilitása talajban.....	16
2.2.2.1. Adszorpció	17
2.2.2.2. Lebomlás.....	19
2.2.2.3. A peszticidek talajvízben történő megjelenésének a becslése	21
2.3. Módszerek a növényvédő szer hatóanyagok koncentrációjának felszíni és felszín alatti vízmintákból történő meghatározására	22
2.3.1. Extrakciós módszerek	23
2.3.1.1. Folyadék-folyadék extrakció (LLE)	25
2.3.1.2. Szilárd fázisú extrakció (SPE)	25
2.3.1.2.1. Az SPE végrehajtása	27
2.3.1.2.2. SPE állófázisok	29
2.3.1.2.3. SPE alkalmazása növényvédő szer hatóanyagok kinyerésére vízmintákból.....	32
2.3.1.3. Szilárd fázisú mikroextrakció (SPME) és stir bar (keverőbabás) extrakció (SBSE)	35
2.3.2. Az extraktumok tisztítása	37
2.3.3. A növényvédő szer hatóanyagok detektálási módszerei	37
3. Célkitűzés.....	41
4. Kísérleti rész	43
4.1. Felhasznált anyagok.....	43
4.1.1. A vizsgált növényvédő szer hatóanyagok és metabolitok.....	43
4.1.2. A vizsgált növényvédő szer hatóanyagok és metabolitok fizikai-kémiai és környezeti tulajdonságai.....	51
4.1.3. Mintaelőkészítéshez, extrakcióhoz szükséges anyagok	53
4.1.4. A műszeres mérésekhez szükséges anyagok.....	54
4.2. A kísérletek kivitelezése és az alkalmazott analitikai módszerek	55
4.2.1. Folyadék-folyadék extrakciós módszerek.....	55
4.2.1.1. Folyadék-folyadék extrakció nem savas jellegű komponensek meghatározásához.....	55
4.2.1.2. Tisztítás neutrális alumínium-oxid oszlopon.....	56
4.2.1.3. Folyadék-folyadék extrakció savas komponensek meghatározásához.....	56
4.2.1.4. Pentafluor-benzil-bromid származék előállítása fenoxi alkánsavak esetén....	56
4.2.1.5. A származék oszlopkromatográfiás tisztítása szilikagélen.....	57
4.2.2. Szilárd fázisú extrakciós (SPE) módszerek.....	57
4.2.2.1. SPE C18 oszlopon	57

4.2.2.2. SPE LiChrolut EN oszlopon nem savas természetű komponensek meghatározásához.....	58
4.2.2.3. SPE LiChrolut EN oszlopon savas komponensek meghatározásához	59
4.2.2.4. SPE szén típusú oszlopokon savas és nem savas karakterű vegyületek meghatározásához.....	59
4.2.2.5. SPE C18/ENV+ rétegelt oszlopon nem savas jellegű komponensek meghatározásához.....	61
4.2.2.6. SPE C18/ENV+ rétegelt oszlopon savas komponensek meghatározásához ..	62
4.2.2.7. SPE Isolute ENV+ oszlopon nem savas jellegű komponensek meghatározásához.....	63
4.2.2.8. SPE Isolute ENV+ oszlopon savas komponensek meghatározásához	63
4.2.3. Mérési módszerek	64
4.2.3.1. Vékonyréteg-kromatográfiás mérés fotoszintézis gátláson alapuló bioteszttel (TLC-Hill reakció).....	69
5. Eredmények, értékelés	71
5.1. Az analitikai módszer kiválasztása	71
5.1.1. Az alkalmazott extrakciós módszerek	71
5.1.2. Kromatográfiás detektálási módszerek	72
5.1.3. A hatóanyagok kimutatási határai	72
5.2. A különböző extrakciós módszerek ellenőrzése visszanyerési vizsgálatokkal.....	75
5.2.1. A visszanyerési vizsgálatok eredményeinek értékelése	79
5.3. Az Isolute ENV+ oszlopon történő szilárd fázisú extrakciós módszer validálása.....	82
5.3.1. A validálás során vizsgált teljesítményjellemzők	82
5.3.2. A validálás végrehajtása, annak eredménye és értékelése fenoxi-alkánsav típusú hatóanyagok esetén	84
5.3.3. A validálás eredményének értékelése a vizsgálatba bevont összes hatóanyagra vonatkozóan	89
5.4. A Velencei tó vízgyűjtőjén lévő talajvízfigyelő kutak és felszíni víz mintavételi helyek vizsgálati eredményeinek értékelése az 1995-2005 időszakban	92
5.4.1. Mintavételi helyek.....	92
5.4.2. Vizsgálati eredmények	93
6. Összefoglalás	104
Irodalomjegyzék.....	107
Tézisek	120
Theses.....	122
Függelék.....	124

Kivonat

Korunkban a mezőgazdasági termelés nem tud megfelelni az elébe állított követelményeknek a növényvédő szerek alkalmazása nélkül. A felhasználásuk jellegéből adódik azonban, hogy a leggondosabban elvégzett kezelés során sem kerülhető el, hogy a kijuttatott szerek bizonyos hányada valamilyen mértékben ne szennyezze a környezetet. Elsősorban a talaj, a felszíni és a felszín alatti vizek szennyeződésének veszélyével kell számolni. Ez a tény megköveteli, hogy a kijuttatott anyagok megjelenését a felszíni és talajvizekben nyomon kövessük, melyhez megfelelő teljesítőképességű, korszerű analitikai eljárások szükségesek. Hazánkban hosszú évek óta várat magára egy olyan, minél több növényvédő szer hatóanyag együttes vizsgálatára alkalmas analitikai módszer kifejlesztése, mely kiválthatja a jelenleg érvényben lévő – sok tekintetben elavult – szabványosított eljárásokat. Ez azért is sürgető probléma, mert a megengedett határértékeket meghatározó jogszabályok is a szabványosított módszerekre hivatkoznak. Ezek azonban nem felelnek meg a nyomnyi mennyiségek mérésére használható analitikai módszerekre vonatkozó mai követelményeknek, mivel korszerűtlen mintaelőkészítési lépéseket és műszeres technikákat tartalmaznak. A szerző tudományos munkája során a fenti módszerek kiváltására alkalmas új, a mai kor elvárásainak megfelelő eljárások kifejlesztését, azok összehasonlító vizsgálatát és a legalkalmasabbnak ítélt módszer validálását végezte el.

A megfelelő analitikai módszerek kifejlesztése során számos tényezőt vett figyelembe. Elsősorban meghatározta a vizsgálandó hatóanyagok körét, majd az elérendő kimutatási határokat. Ezután a szakirodalmi adatokból kiindulva különböző szilárd fázisú extrakciós eljárásokat dolgozott ki és alkalmazta azokat a hatóanyagok vízmintákból történő kinyerésére. Az extrakciós módszereket visszanyerési vizsgálatokkal ellenőrizte és a kapott eredményeket összevetve értékelte azok teljesítőképességét. Az extrakciót követően különböző detektálási eljárásokat használt a vizsgált komponensek jellegének és az elérhető technikáknak megfelelően. Az összehasonlító vizsgálatok eredménye alapján az Isolute ENV+ oszlopon történő szilárd fázisú extrakciós módszert választotta, mint széles körben használható, validálásra alkalmas eljárást és 35 komponensre elvégezte a validálást.

A módszerfejlesztési munkával összhangban a disszertáció bemutatja az 1995 és 2005 közötti időszakban a Velencei-tó vízgyűjtő területéről származó talajvíz és felszíni víz mintákból a növényvédő szer hatóanyagok koncentrációjának rendszeres meghatározásával kapott mérési eredményeket és azok feldolgozását, hozzájárulva ezzel a térség környezeti állapotának értékeléséhez.

Abstract

Determination of concentrations of pesticide active ingredients in groundwater and surface water samples applying various SPE methods

Nowadays the agricultural production requirements cannot be satisfied without application of pesticides. Even in case of very careful treatments certain portions of the pesticides reach non-target areas, too and result in contamination of the environment. Pesticide contaminants can be expected in soil, surface water and groundwater mainly. Therefore it is essential to study the occurrence of pesticides in surface water and groundwater. For this, up-to date and efficient analytical methods are required.

In Hungary there has been a demand for long time to develop a modern analytical method which is proper to analyse a lot of pesticides simultaneously and can replace the valid but old – and in many respects outdated – standardised methods. It is urgent because the provisions of law specifying the maximum residue limits refer always to the standardised methods. However the currently existing ones do not meet the criteria of up-to-date trace analytical procedures because they apply outdated sample preparation and instrumental analysis. In the scientific work the author has developed new, modern analytical methods being suitable to replace the above mentioned old procedures; she has compared the elaborated methods and validated one that seemed to be the most suitable.

In the developing procedure a lot of factors were considered. First the pesticides to be analysed and their required limits of quantitation were specified. Then on the basis of background literature the author has developed and applied solid-phase extraction methods using various sorbent materials to extract the pesticides from water. Extraction was checked by recovery tests. Recovery values were evaluated and used to compare the performance parameters of the extraction methods. After the extraction various detection methods were used depending on type of the compounds and on the available instrumental technique. On the basis of comparison of the methods the Isolute ENV+ column was chosen because it can be used for wide range of pesticides. It was validated for 35 pesticides.

In harmony with the developing work groundwater and surface water samples from catchments of the Velencei Lake were taken regularly between 1995 and 2005 and analysed for pesticides. The experimental data were evaluated that contributed to description of the environmental state of the region.

Zusammenfassung

Konzentrationsbestimmung der Wirkstoffe von Pestiziden aus Oberflächen- und Grundwasserproben durch verschiedene SPE-Methoden

Die landwirtschaftliche Produktion kann heutzutage der ihr gegenüber gestellten Anforderungen ohne die Verwendung von Pflanzenschutzmittel nicht gerecht werden. Aus ihrer Verwendungsweise ergibt sich dagegen, dass auch bei sorgfältigsten Handhabung kann nicht verhindert werden, dass ein bestimmter Anteil der eingesetzten Mittel in gewissem Maße die Umwelt belastet. Allen voran muss mit der Gefahr der Verseuchung von Boden, ober- und unterirdischen Gewässern gerechnet werden. Daraus ergibt sich, dass das Vorhandensein der eingesetzten Pestizide in Oberflächen- und Grundwasser nachgewiesen werden kann, wozu aber moderne analytische Verfahren von geeigneter Leistungsfähigkeit erforderlich sind.

Bei der Entwicklung von geeigneten Analysenverfahren wurden zahlreiche Faktoren in Betracht gezogen. Vor allem wurde der Umfang der zu untersuchenden Wirkstoffe festgelegt, dann die zu erreichenden bzw. erreichbaren Analysengrenzwerte. Anhand der Angaben in der Fachliteratur folgte dann die Erarbeitung von verschiedenen Festphasenextraktionsmethoden, die bei der Gewinnung der Wirkstoffe aus Wasserproben eingesetzt wurden. Die Extraktionsverfahren wurden durch Untersuchung der Rückgewinnung geprüft und aufgrund der Ergebnisse die Leistungsfähigkeit der einzelnen Verfahren gewertet. Nach der Extraktion wurden verschiedene Detektierungsmethoden verwendet gemäß den untersuchten Komponenten und den vorhandenen technischen Möglichkeiten. Aufgrund der Ergebnisse der vergleichenden Untersuchungen wurde die Festphasenextraktionsmethode mit Hilfe von Isolute ENV+ Säule ausgewählt als die in großem Bereich einsetzbare und validierbare Methode; die Validierung wurde bei 35 Komponenten durchgeführt.

Im Einklang mit der Methodenentwicklung wurden im Zeitabschnitt zwischen 1995 und 2005 die Bestimmung der Konzentration von Pestizidwirkstoffen aus Proben von Grund- und Oberflächenwasser aus dem Zuflussgebiet des Velence-Sees regelmäßig durchgeführt, die Messergebnisse verarbeitet, wodurch der Beurteilung des Umweltzustandes dieser Region beigetragen wurde.

1. Bevezetés

Ivóvízbázisainkat világszerte fenyegeti az intenzív, vagyis a kemizált mezőgazdaság. Ugyanakkor a mezőgazdaság nem tud a mai kor követelményeinek megfelelni a növényvédő szerek alkalmazása nélkül. E két érdek ütközése csak kompromisszumok árán oldható fel, azaz csak annyi vegyszert szabad használni, amennyi a hozam növeléséhez és épségben tartásához szükséges. Ennek az optimálási feladatnak a megoldását egyrészt régiókra és országokra kiterjedő vízminőségi felmérések, lebomlási és közegek közötti anyagtranszport-vizsgálatok, másrészt szimulációs modellek és az alkalmazott matematika módszerei szolgálják [1].

Az alkalmazott növényvédelmi technológiák ugyanakkor nem teszik lehetővé, hogy a kijuttatott szerek csak ott és úgy hassanak, amilyen céllal azokat felhasználták. A leggondosabban elvégzett kezelések sem oldhatók meg úgy, hogy a vegyszerek egy bizonyos hányada ne szennyezze a környezetünket, elsősorban a talajt, a felszíni és felszín alatti vizeket. A szennyeződések hatása a talajban - a talaj visszatartó kapacitásának köszönhetően - általában késleltetve jelentkezik, de idővel felszabadulnak és megjelennek a felszíni és felszín alatti vizekben. A nem pontszerű (diffúz) szennyeződések leggyorsabban a felszíni vizek jelzik, ami rendszeres ellenőrzésük fontosságát támasztja alá.

A FVM Növényvédelmi hálózata már a 70-es évek közepétől végzi a felszíni vizek növényvédő szer koncentrációjának monitoring rendszerű ellenőrzését. A monitoring vizsgálatok eredményei rendszeresen értékelésre kerültek és a mintavételi helyeket, valamint a vizsgálatba bevont hatóanyagok körét a kapott eredményeknek, valamint a változó mezőgazdasági tevékenységnek és technológiáknak megfelelően változtattuk [2]. Figyelembe vettük továbbá a vizsgált hatóanyagok kiválasztásánál a vegyületek toxikológiai, ökotoxikológiai tulajdonságait, a környezetben való kémiai viselkedésüket és sorsukat.

A Fejér megyei Növény- és Talajvédelmi Szolgálat analitikai laboratóriumában a fenti tapasztalatokból kiindulva kezdtük el a talajvíz monitoring vizsgálatokat a Velencei-tó vízgyűjtő területén, felhasználva a térségében üzemelő 17 db talajvízfigyelő kutat. A kutak vizéből minden évben tavasszal és ősszel, közel azonos időpontban történik mintavétel. A mintákból a növényvédő szer hatóanyagok koncentrációjának rendszeres mérését 1995-ben kezdtük és napjainkban is folytatjuk. A figyelő kutakban időről időre tapasztalható szennyezések megjelenése miatt alkalmanként a területen lévő felszíni vizekből is történnek meghatározások.

A monitoring vizsgálatok sarkalatos pontja a feladatnak megfelelő analitikai módszer alkalmazása. Fontos, hogy a vizsgálatok a lehető legkorszerűbb analitikai módszerekkel történjenek, melynek érdekében folyamatos módszerfejlesztés szükséges. Értekezésem témája a fentiekben ismertetett monitoring vizsgálatokhoz a megfelelő analitikai módszer kifejlesztése, megfelelőségének igazolása (validálása) és a Velencei-tó térségében végzett mérések eredményeinek bemutatása.

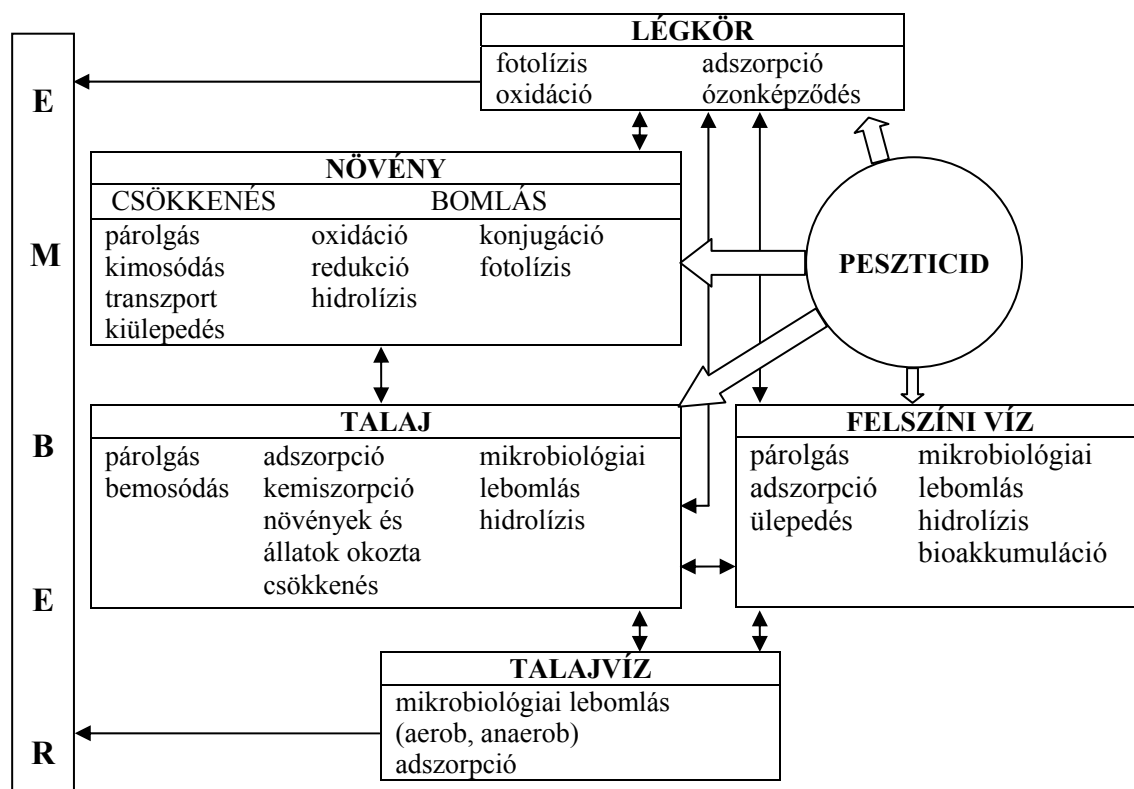
2. Irodalmi áttekintés

2.1. Növényvédő szerek alkalmazása, mint környezetszennyező tényező

A növényvédő szerek felhasználásával együtt jár, hogy kijutnak a környezetbe. Emiatt, ha lehetséges az egyes hatóanyagoknak a veszélyességét még az engedélyezése előtt szükséges tisztázni. Figyelembe kell venni, hogy a felhasznált vegyszereknek csak egy kis hányada éri el a végső biológiai célt. A nagyobb része elveszik „útközben” és a környezetben (ökoszisztémában) kell lebomlania megakadályozandó a felhalmozódását és különösképpen a környezet szennyezését. A peszticidek emberi egészségre és a környezetre gyakorolt hatásának jelentősége nagyban függ

- az országosan, vagy egy adott területen éves szinten felhasznált mennyiségétől
- a felhasznált szerek toxikológiai és ökotoxikológiai tulajdonságaitól
- a környezetben, különösen a talajban és a vizekben való megmaradásuktól.

A talajban és vízben való nagy perzisztencia (felezési idő > 1 hónap) és a jó lipofilitás ($\log K_{ow} > 3,0$) akkumulációt okozhat a talajban és az arra érzékeny szervezetekben, ami krónikus mérgezés vagy késleltetett károkozás veszélyével fenyeget az emberre nézve, illetve reprodukív toxicitást okozhat a növényi szervezetekben. A peszticidek és az ökoszisztéma összetett kölcsönhatását jól szemlélteti a 2.1.1. ábra [3].



2.1.1. ábra: A növényvédő szerek és az ökoszisztéma kölcsönhatása

Fentiek alapján érthető, hogy a növényvédő szerek alkalmazása kockázatos vagy veszélyes lehet, különösen akkor, ha hatósági vizsgálat és engedélyezés nélkül kerülnek forgalomba, vagy ha helytelenül használják azokat. E veszély miatt az Európai Unió tagállamai többségében szabályozták a növény-egészségügyi termékek engedélyezését. Ezek a szabályok azonban eltérőek voltak, ami akadályozta a belső piac létrehozását és működését, ezért kívánatos volt az ilyen korlátokat a tagállamokban hozott rendelkezések harmonizálásával megszüntetni és egységes szabályokat alkalmazni. Az engedélyezést szabályozó rendelkezéseknek magas szintű védelmet kell biztosítaniuk, mely megakadályozza az olyan készítmények engedélyezését, amelyek veszélyesek az egészségre, a talajvízre és a környezetre, és a növénytermesztés fejlesztésével szemben elsőbbséget kell biztosítani az emberek és állatok egészségének. Ezen igények miatt az Európai Közösségek Tanácsa elfogadta a Tanács 1991. július 15-i irányelvét (91/414/EGK) a növényvédő szerek forgalomba hozataláról [4]. Hazánkban az említett irányelvvel összhangban került kiadásra a 89/2004. (V.15.) FVM rendelet [5] a növényvédő szerek forgalomba hozatalának és felhasználásának engedélyezéséről, valamint a növényvédő szerek csomagolásáról, jelöléséről, tárolásáról és szállításáról. A jogszabály 1. számú melléklete tartalmazza az engedélyezhető hatóanyagok jegyzékét, a 2. számú melléklet a hatóanyagok engedélyezéséhez, a 3. számú melléklet a növényvédő szerek engedélyezéséhez benyújtandó részletes és összefoglaló adatok követelményeit. A benyújtandó adatoknak tartalmaznia kell azoknak az előrelátható, akár azonnali, akár késleltetett kockázatoknak az értékeléséhez szükséges adatokat, amelyeket az anyag az emberekre és a környezetre jelenthet és legalább az itt felsorolt vizsgálatok adatait és eredményeit, valamint a lefolytatott vizsgálatok és az alkalmazott módszerek részletes és teljes leírását vagy azok irodalmi hivatkozását: a hatóanyag ill. készítmény azonosító adatai; az anyag fizikai és kémiai tulajdonságai (szernél a technikai tulajdonságai és az alkalmazási adatok is); analitikai módszerek; szernél hatékonysági adatok; toxikológiai és metabolizmus vizsgálatok; hatóanyagnál maradványok kezelt termékekben, élelmiszerben és takarmányban ill. azok felületén; a hatóanyag ill. növényvédő szer sorsa és viselkedése a környezetben (talajban, vízben és levegőben); a hatóanyag ill. szer ökotoxikológiai vizsgálata (madarak, vízi élő szervezetek tekintetében).

Az előző bekezdésekben leírtakkal összhangban és azokon túlmenően egyre inkább megfogalmazódó igény az is, hogy a szennyező anyagok jelenlétét a környezetben nyomon kövessük és ennek érdekében minél kisebb mennyiségeik kimutatására legyenek képesek az analitikusok világszerte. Ez tükröződik azokban az Európai Unió és hazai jogszabályokban

is, amelyek a vízminőség védelme érdekében a szennyező anyagok határértékeit meghatározzák.

Az EU 98/83/EK számú irányelvének [6] 1. számú mellékletében határozza meg az ivóvízben maximálisan elfogadható koncentrációkat – többek között – a növényvédő szer hatóanyagokra vonatkozóan is. Az irányelv szerint ez az érték hatóanyagonként 0,1 µg/L, míg az összes növényvédő szer hatóanyag koncentráció maximum 0,5 µg/L lehet. A magyar jogalkotás az EU jogrenddel összhangban a 201/2001. (X. 25.) Kormány rendelet [7] 1. számú mellékletében határozza meg az ivóvízre vonatkozó határértéket, mely megegyező az EU fenti direktívájában megadottal.

Ez a követelmény nagyban meghatározza a felszín alatti vizekre vonatkozó elvárást is, amelyet a 10/2000. (VI. 2.) KöM-EüM-FVM-KHVM együttes rendelet fogalmaz meg [8]. A rendelet 3. számú mellékletének 12. pontja tartalmazza a növényvédő szerekre, illetve elsősorban a hatóanyagcsoportokra vonatkozó határértékeket, melyeket a 2.1.1. táblázatban foglaltam össze. A szennyezettségi határértékek hatóanyag csoportoktól függően 0,1 µg/L és 0,5 µg/L közötti értékek (ezek a DDT és származékai esetében 0,001 µg/L és 0,03 µg/L közöttiek). Az intézkedési szennyezettségi határértékek hatóanyag csoportonként és a terület érzékenységtől függően különböző – 0,5 µg/L-től 10,0 µg/L-ig terjedő – értékek. (Kivéve a DDT-t és származékait, ahol 0,05 µg/L és 0,1 µg/L közöttiek.) Az összes növényvédő szer koncentrációra vonatkozóan a maximálisan elfogadható érték szennyezettségi határértékre 0,5 µg/L, az intézkedési szennyezettségi határértékekre a terület érzékenységtől függően 2,0 µg/L-től 10 µg/L-ig terjed. Háttér koncentrációként a rendelet a kimutathatósági határt adja meg.

2.1.1. táblázat: A felszín alatti víz minőségi védelméhez szükséges határértékek [8]

Hatóanyagcsoport megnevezése	A (µg/L)	B (µg/L)	C ₁ (µg/L)	C ₂ (µg/L)	C ₃ (µg/L)
DDT/DDD/DDE	*k	0,001	0,05	0,1	0,5
Összes drin (aldrin, dieldrin, endrin stb.)	*k	0,03	0,1	0,2	0,5
Összes HCH	*k	0,2	0,5	1,0	2,0
Triazinok	*k	0,1	0,5	1,0	2,0
Foszforsavészterek	*k	0,1	1,0	2,0	5,0
Fenoxi karbonsav származékok	*k	0,1	1,0	2,0	5,0
Karbamátok	*k	0,1	1,0	2,0	5,0
Összes növényvédő szer	*k	0,5	2,0	5,0	10,0

Jelmagyarázat a 2.1.1. táblázathoz:

A *háttér koncentráció*: reprezentatív érték, egyes anyag természetes vagy ahhoz közeli állapotot jellemző koncentrációja a felszín alatti vízben.

B *szennyezettségi határérték*: az ivóvízminőség és a vízi ökoszisztéma igényei, valamint a felszín alatti vizek szennyezéssel szembeni érzékenységének figyelembevételével meghatározott kockázatos anyag koncentráció.

C₁ *intézkedési szennyezettségi határérték*: egy adott terület – 33/2000.(III.17.) Korm. rendelet szerinti [9] – szennyeződés érzékenységétől függően meghatározott kockázatos anyag koncentráció, amelyet meghaladó érték esetén a környezetvédelmi felügyelőségnek intézkednie kell (C₁ = Fokozottan érzékeny-, C₂ = Érzékeny-, C₃ = Kevésbé érzékeny terület).

*k = a kimutathatósági határ értéke

A felszíni vizek minősége tekintetében az MSZ 12749 számú magyar szabvány előírásai az irányadóak [10]. A szabványban megadott határértékek a 2.1.2. táblázatban találhatók. A kiváló vízminőségi osztályba sorolt felszíni víz esetében a benne lévő növényvédő szer koncentrációja a vizsgált hatóanyag csoportoktól függően maximálisan 0,1 µg/L és 0,5 µg/L közötti érték lehet.

2.1.2. táblázat: Határértékek a felszíni vizek különböző vízminőségi osztályai esetében [10]

Hatóanyagcsoport/hatóanyag megnevezése	I. kiváló (µg/L)	II. jó (µg/L)	III. tűrhető (µg/L)	IV. szennyezett (µg/L)	V. erősen szennyezett (µg/L)
Klórozott szénhidrogének lindán	0,1	0,2	0,5	2	> 2
Szerves foszforsavészter malation	0,1	0,2	0,5	2	> 2
Fenoxi-ecetsav származékok 2,4-D MCPA	0,5 0,2	1 0,3	2 0,5	5 2	> 5 > 2
Triazinszármazékok atrazin	0,5	1	2	5	> 5

Magyarázat a 2.1.2. táblázathoz:

A táblázatban az alábbi vízminőségi osztályok szerepelnek, melyek jellemzői a következők:

I. osztály: kiváló víz.

Mesterséges szennyező anyagoktól mentes, tiszta, természetes állapotú víz, amelyben az oldottanyag-tartalom kevés, közel teljes az oxigéntelítettség, a tápanyagterhelés csekély és szennyvízbaktérium gyakorlatilag nincs.

II. osztály: jó víz.

Külső szennyező anyagokkal és biológiailag hasznosítható tápanyagokkal kismértékben terhelt, mezotróf jellegű víz. A vízben oldott és lebegő, szerves és szervesetlen anyagok mennyisége, valamint az oxigénháztartás jellemzőinek évszakos és napszakos változása az életfeltételeket nem rontja. A vízi szervezetek fajgazdasága nagy, egyedszámuk kicsi, szennyvízbaktérium igen kevés.

III. osztály: tűrhető víz.

Mérsékelt szennyezett (pl. tisztított szennyvizekkel már terhelt) víz, amelyben a szerves és a szervesetlen anyagok, valamint a biológiailag hasznosítható tápanyagterhelés eutrofizálódást eredményezhet. Szennyvízbaktériumok következetesen kimutathatók. Az oxigénháztartás jellemzőinek évszakos és napszakos ingadozása, továbbá, az esetenként előforduló káros vegyületek átmenetileg kedvezőtlen életfeltételeket teremthetnek. Az életközösségekben a fajok számának csökkenése és egyes fajok tömeges elszaporodása vízszinteződést is előidézhethet. Esetenként szennyezésre utaló szag és szín is előfordul.

IV. osztály: szennyezett víz.

Külső eredetű szerves és szervesetlen anyagokkal, illetve szennyvizekkel terhelt, biológiailag hozzáférhető tápanyagokban gazdag víz. Az oxigénháztartás jellemzői tág határok között változnak, előfordul az anaerob állapot is. A víz zavaros, esetenként színe változó, előfordulhat vízvirágzás is. A biológiailag káros anyagok koncentrációja esetenként a krónikus toxicitásnak megfelelő értéket is elérheti. Ez a vízminőség kedvezőtlenül hat a magasabb rendű vízi növényekre és a soksejtű állatokra.

V. osztály: erősen szennyezett víz.

Különböző eredetű szerves és szervesetlen anyagokkal, szennyvizekkel erősen terhelt, esetenként toxikus víz. Szennyvízbaktérium-tartalma közelíti a nyers szennyvizekéhez. A biológiailag káros anyagok és az oxigénhiány korlátozzák az életfeltételeket. A víz átlátszósága általában kicsi, zavaros, bűzös, színe jellemző és változó. A bomlástermékek és a káros anyagok koncentrációja igen nagy, a vízi élet számára krónikus, esetenként akut toxikus szintet jelent.

2.2. *Növényvédő szerek sorsa a környezetben, a felszíni és felszín alatti vizekben*

Peszticid szennyezések előfordulása a felszíni és felszín alatti vizekben egyrészt ezen anyagok nem megfelelő kezeléséből, esetleg ipari, kereskedelmi, vagy mezőgazdasági balesetektől adódhat. Másrészt azonban megjelenhetnek ezek az anyagok a vizekben helyes mezőgazdasági gyakorlat alkalmazása esetén is. Ebből a szempontból a következő tényezőknek van jelentősége [11]:

- esővíz általi bemosódás a talajba, a telítetlen rétegen keresztül a talajvízbe
- gravitációs úton történő bejutás a felszíni vizekbe és a lehetséges tározókba
- a kezelt területekről (növényekről és talajokról) történő felszíni lefolyás és bejutás a felszíni vizekbe és a lehetséges tározókba
- a felszíni vizek közvetlen szennyeződése a vegyszerek elsodródása által
- peszticidek felhalmozódása a csapadék által és egyéb atmoszférából történő kiülepedés.

Általánosságban elmondható, hogy különösen a sekély talajvíz rétegekben nem létezik abszolút védelem a szennyeződésektől. A talajban a növényvédő szer hatóanyagok a talaj szerkezetétől erősen függő speciális körülményeknek vannak kitéve. Ennélfogva sorsuk a környezetben csak komplex, hosszúidejű monitoring segítségével írható le. A különböző forrásból származó peszticidek sokféle, eltérő úton juthatnak a víztestekbe és a talajvízbe. A szennyeződést elsősorban a mezőgazdasági tevékenység okozhatja, de utak, terek, ipari- és sportlétesítmények kezelése, valamint a szerek házikerti és egyéb otthoni használata is hozzájárul. Speciális veszélyforrást jelent a vasúti pályák gyomirtása.

2.2.1. *A peszticidek bemosódását befolyásoló tényezők*

A hatóanyagoknak és lehetséges metabolitjaiknak a talajvízbe történő bemosódása a talajon keresztül történik. Ennek során a talaj természetes tisztító hatása érvényesül. A természetes helyi viszonyokon kívül az adott növényvédő szer tulajdonságai és az alkalmazott növényvédelmi eljárás játszik meghatározó szerepet a szennyezés mértékének értékelésében. Helling és Gish [12] az alábbi csoportosításnak megfelelően osztályozta a bemosódást meghatározó tényezőket.

2.2.1.1. A talajok tulajdonságainak osztályozása

- fizikai összetétel (talajszerkezet, szerves anyag tartalom)
- kémiai összetétel (agyagásványok, szerves anyag típusa)

- fizikai tulajdonságok (térfogatsűrűség, vízkapacitás, vízvezetőképesség, pórusméret-eloszlás, makropórusok, hajlam a száradás általi repedések kialakulására)
- kémiai tulajdonságok (pH, kation cserélő kapacitás, anion cserélő kapacitás, telítettség %, redox potenciál)
- változó talajjellemzők (talaj nedvességtartalom, talaj hőmérséklet)
- biológiai és biokémiai tulajdonságok (mikroorganizmusok típusa és mennyisége, specifikus enzimaktivitás).

2.2.1.2. Nem közvetlenül a talajhoz kapcsolódó, a vegyületek talajvízbe jutását befolyásoló tényezők osztályozása

- klíma (esőzés, hőmérséklet, párolgás)
- növényvédő szer hatóanyagok tulajdonságai
 - o talaj összes szerves széntartalmára vonatkoztatott adszorpciós koefficiens (K_{oc})
 - o vízdoldhatóság
 - o oktanol-víz megoszlási hányados (K_{ow})
 - o ionizációs állandó (pK_a)
 - o kémiai és biológiai stabilitás (perzisztencia a talajban)
 - o illékonyság
- növényvédő szer alkalmazás (kezelés)
 - o szerformátum
 - o a kezelés módja (állománykezelés, talajfelületre történő permetezés, talajba való bedolgozás, csávázás, légi kijuttatás stb.)
 - o dózis
 - o ütemezés
 - o a használt peszticid eltarthatósága (gyorsan illetve lassan bomló)
- mezőgazdasági tényezők
 - o termőterület (hagyományos művelés, fenntartó művelés, öntözés, elárasztás)
 - o nem termőterület (parlag, legelő, erdő stb.)
 - o talajmódosítás

2.2.2. A peszticidek mobilitása talajban

A növényvédő szer hatóanyagok talajban való mozgékonyágára ható három fő tényező a következő [13]:

- a vegyület alapvető tulajdonságai,

- a kérdéses talajkörnyezet jellemzői és
- az uralkodó időjárási viszonyok.

Ezeket a tényezőket a szerzők általában jól dokumentálják [14]. A legtöbb esetben a vegyületeknek a talaj szilárd és folyadék fázisa közötti megoszlása a legkritikusabb faktor a lehetséges mobilitás meghatározásában.

2.2.2.1. Adsorpció

A talaj rendkívül heterogén rendszer, a szennyezők számára sok komponensből (szerves és szervetlen alkotókból) álló adszorbensnek tekinthető, így a peszticidek talajon bekövetkező adszorpciója is bonyolult mechanizmus eredménye. Gyakran találkozunk azzal, hogy a talaj és a víz közötti megoszlási hányadost azonosnak tekintik az adszorpciós koeficienssel. Ez a leegyszerűsítés amiatt lehetséges, mert az adszorpciós izotermák kezdeti szakasza (nagyon híg koncentrációk tartománya, ún. Henry-tartomány) lineárisnak tekinthető [15].

A fentiek értelmében a peszticidek talajon történő adszorpciója (q) az adszorpciós izoterma kezdeti, lineáris szakaszán az (1) egyenlet szerint írható le [16]:

$$q = k \cdot K_{ow} \cdot f_{oc} \cdot c \quad (1)$$

ahol k empirikus együttható, K_{ow} az adszorptívumra vonatkozó n -oktanol-víz megoszlási hányados, f_{oc} a talaj szerves szén tartalma és c a peszticid egyensúlyi koncentrációja a talajoldatban.

Az (1) egyenletben a k , K_{ow} és f_{oc} szorzótényezők egy állandóba vonhatók össze, ez a K_d , azaz az adszorpciós koeficiens:

$$q = K_d \cdot c \quad (2)$$

Az adszorpciós koeficiens (2) egyenlet szerinti formában való használatának előnye, hogy kísérleti úton közvetlenül meghatározható [17] és használatának nem feltétele az adott peszticid-talaj kombinációra vonatkozó adszorpciós kölcsönhatási mechanizmus ismerete. A különböző hatóanyagcsoportokba tartozó komponensekre vonatkozóan számos irodalmi adatot találhatunk az adszorpció mértékére. Gyengén adszorbeálódó komponensek például a szulfonil-karbamidok és a fenoxi-alkánsavak, ahol a K_d érték < 1 [18]. A $K_d > 1000$ értékkel jellemezhető vegyületek közé tartoznak a piretroidok és a kationok, mint például a paraquat [19].

A növényvédő szer hatóanyagok többsége olyan szerves vegyület, amely nem ionizálódik a mezőgazdasági talajokra jellemző pH értékeken. A különböző talajokra jellemző adszorpciós tulajdonságaik vizsgálata során összefüggés tárható fel a mért adszorpciós koeficiens és a talaj szerves anyag tartalma között [20]. Emiatt gyakran szokás az

adszorpciós koefficiens a szerves anyag tartalomra (OC) vonatkoztatva megadni a (3) egyenlet szerint [21]:

$$\frac{K_d}{\% \text{ OC}} \cdot 100 = K_{om} \quad (3)$$

ahol OC a szerves anyag tartalom, K_{om} a szerves anyag tartalomra vonatkoztatott adszorpciós koefficiens.

Az összes szerves széntartalomra (TOC) vonatkoztatva Hutson és Roberts szerint K_{oc} a (4) egyenletnek megfelelően [22] írható fel:

$$\frac{K_d}{\% \text{ TOC}} \cdot 100 = K_{oc} \quad (4)$$

ahol TOC az összes szerves széntartalom, K_{oc} az összes szerves széntartalomra vonatkoztatott adszorpciós koefficiens.

McCall és munkatársai [23] egy sémát dolgoztak ki a peszticid mobilitás K_{oc} értékek alapján történő osztályba sorolására (2.2.1. táblázat).

2.2.1. táblázat: Mobilitási osztályok K_{oc} értékek alapján McCall [23] szerint

K_{oc}	Mobilitási osztály
0-50	Nagyon mobil (Very high)
50-150	Mobil (High)
150-500	Mérsékelt mobil (Medium)
500-2000	Kevés mobil (Low)
2000-5000	Gyengén mobil (Slight)
> 5000	Nem mobil (Immobile)

Számos szerző dolgozott ki hasonló osztályozást a hatóanyagok mobilitására vonatkozóan. Helling [24] talaj TLC vizsgálatokból származó R_f értékeken alapuló besorolást írt le, míg Guth [25, 26], valamint Guth és Hörmann [27] az oktanol-víz megoszlási hányados (K_{ow}), a szerves anyag tartalomra vonatkoztatott adszorpciós koefficiens (K_{om}) és a talajoszlopon meghatározott relatív mobilitási tényező (RMF) figyelembevételével készített besorolást.

Bár a talaj szerves anyaga messze nem homogén, számos lipid tulajdonságot hordoz és gyakran jó korreláció tapasztalható a hatóanyagok oktanol-víz megoszlási hányadossal (K_{ow})

mérhető lipofilitása és a talajon történő adszorpciója között [28], melyet az (1) és (2) egyenlet is tükröz. Ez az összefüggés felhasználható a K_{om} ill. K_{oc} értékek becslésére. Lyman és mtsai [21] számos tapasztalati összefüggést mutattak be a $\log K_{ow}$ és $\log K_{oc}$ értékek között, melyek széles körben használhatók a különböző talajokon történő adszorpció becslésére. További szerzők is alkalmazták ezt a megközelítést, mint például McCall és mtsai [23], aki a K_{oc} adatokat közvetlenül a vegyületeknek egy szimpla fordított fázisú folyadékkromatográfiás rendszerben való retenciós viselkedéséből becsülte. Fenti megközelítés nagy előnye, hogy a talajon történő adszorpció becslése gyorsan és könnyen kivitelezhető laboratóriumi mérésen alapul és megfelelő pontosságú eredményt szolgáltat – legalábbis az előzetes, előkészítő vizsgálatokhoz.

Míg a fent említett megközelítés jól alkalmazható semleges szerves molekulákra, sokkal körültekintőbben kell kezelni az ionizálható komponenseket. Gyenge bázisok és gyenge savak a disszociációs állandójuknak megfelelően a talajok normál pH tartományában ionizált és nem ionizált állapotban is jelen lehetnek, ezért mindkét forma adszorpciós tulajdonságait figyelembe kell venni. Egyértelmű tapasztalat a kutatók részéről, hogy a talaj pH-jától függően nagymértékben változik az ilyen típusú vegyületek talajszemcséken történő adszorpciójának mértéke, különösen a pK_a környékén.

2.2.2.2. Lebomlás

A vegyületek lebomlása szempontjából két fontos tényezőt kell figyelembe venni, a bomlás ütemét és módját. Gyakran a talajban való bomlás sebességét tekintik kulcskérdésnek a környezeti hatás szempontjából, így ezzel összhangban az utóbbi években különböző kritériumok jelentek meg a „szabályozó előírásokban” [29]. Ez azonban hordoz magában olyan veszélyt, hogy gyakorta úgy tekintik a hatóanyag perzisztenciáját, mint a vegyület elidegeníthetetlen tulajdonságát, holott a valóságban a perzisztencia a komponens viselkedéséhez csak meghatározott körülmények között rendelhető hozzá és nagyon különböző lehet a különböző talaj rendszerek esetén.

A talajban a peszticidek toxikus hatása az együttesen zajló fizikai, kémiai és biológiai folyamatok következtében szűnik meg [30]. Ilyen lebomlási folyamat például a fotolízis. Bár a fotodegradáció elsősorban a növények levelein és a vizes környezetben zajlik, ennek ellenére a talajok felületén történő vizsgálata előírásokban szabályozott [31] és ehhez megfelelő laboratóriumi módszerek is kifejlesztésre kerültek [32]. A kémiai degradáció körébe tartozik minden olyan lebomlási folyamat, mely nem igényel közvetlen kölcsönhatást a talajflórával.

A kémiai lebomlás az alábbiak szerint történhet:

- oxidáció: pl. β -oxidáció, hidroxilezés, dealkilezés (ha az alkil csoportok N, O, S-atomokon keresztül kapcsolódnak), dehidrogénezés, epoxidáció, szulfoxidáció, gyűrűhidroxilezés, -hasítás
- redukció: pl. dekarboxileződés, dehidrohalogénezés
- hidrolízis
- dehalogénezés
- alkilezés
- konjugációs reakciók stb.

A kémiai bomláshoz általában aktiváció kell, amely lehet termikus, foto-, radio- vagy elektrokémiai. A fotokémiai bomlás bekövetkezhet a szer vízben oldott és adszorbeált állapotában is. Számos szerző tanulmányozta a kémiai és biológiai hidrolízis közötti különbséget, összehasonlítva a friss és sterilizált talajon bekövetkező bomlást. Beyer és mtsai [33] szulfonil-karbamid típusú herbicidek hidrolízisét vizsgálták friss és etilén-oxiddal sterilizált talajokon és bemutatták, hogy a kémiai és a mikrobiológiai hidrolízis külön-külön is nagy jelentőséggel bír. Legtöbb esetben oxidatív folyamatok is lejátszódnak a bomlás során, de ritkán írhatók le valódi 'kémiai' mechanizmussal, bár aktív oxigén fotokémiai úton keletkezik a talaj felszínén és számos peszticiddel azonnal reagál [34].

A talajbeli lebomlás függ a talaj szemcseméretétől, típusától, kémiai tulajdonságaitól, szervesanyag-tartalmától, vízgazdálkodásától, flórájától, faunájától és az uralkodó mikroklímától. A detoxikációban nagy szerepe van a talaj adszorpciós képességének. Ez nem csupán a toxikus hatás időleges megszűnését okozhatja, de sok esetben a vegyület kémiai átalakulását is katalizálja. Általános törvényszerűségként megállapítható, hogy a peszticidek toxikus hatása leggyengébb a nagy agyag- és szervesanyag-tartalmú talajokban és legerősebb a homoktalajoknál [35]. Más esetekben viszont az adszorpció biológiai hozzáférhetetlenséget okoz [36].

Az összes, a peszticidek bomlásában szerepet játszó folyamat közül rendszerint a mikrobiológiai bomlást tartják a legjelentősebbnek. Számtalan példa mutatja, hogy a növényvédő szer hatóanyagok mikrobiológiai folyamatok révén is átalakulhatnak. A mikroorganizmusok azon tulajdonságát, hogy az ilyen típusú vegyületeket képesek átalakítani, először Audus [37] mutatta be 2,4-D herbiciddel foglalkozó, klasszikusnak számító munkájában. Megállapítása gyakorlati jelentőségét azonban csak 30 évvel később a fokozott degradáció jelenségének feltárása után ismerték el. Kutatók, mint például Fellsott [38] rámutattak, hogy bizonyos talajkezelő szerek ugyanazon a területen történő ismételt

használata a mikrobiológiai bomlásuk felfokozódásához vezethet, olyannyira, hogy elvesztik a hatékonyságukat.

Számos kutató készített besorolást a hatóanyagok talajban való lebomlási képességére vonatkozóan. Goring és munkatársai [39] azt az időintervallumot tekintették a besorolás alapjául, mely alatt a vegyi anyag 50 %-a eltűnik a talajból. Az IUPAC agrokémiai bizottsága [40] a talajban való felezési idő, a DT_{50} érték használatát javasolta a peszticidek bomlékonyság szerinti osztályozására (2.2.2 táblázat).

2.2.2. táblázat: Peszticidek talajban való perzisztencia szerinti besorolása

DT_{50} tartomány	Vegyületek	Perzisztencia osztály
< 1 hónap	dikrotofosz, dimetoát, diazinon, metidation	gyorsan bomló (nem perzisztens)
> 1 hónap < 6 hónap	atrazin, ametrin, bromacil, diuron, monuron, prometon, propazin, simazin, terbacil, trifluralin	mérsékelten bomlékony (mérsékelten perzisztens)
> 6 hónap	aldrin, DDT, dieldrin, lindán, metoxiklór	lassan bomló (perzisztens)

2.2.2.3. A peszticidek talajvízben történő megjelenésének a becslése

A mobilitás és a perzisztencia két különböző, de egyidejűleg végbemenő folyamatot jellemez. A mobilitás a talajrétegeken való átjutás sebességének a mértéke, míg a vegyület bomlása a metabolitokká és más bomlástermékekkel alakulásának sebességével jellemezhető. Ahhoz, hogy a hatóanyagok környezetre, például a talajvízre gyakorolt hatását megállapíthassuk, illetve megbecsülhessük, mindkét folyamatot egyidejűleg tekintetbe kell vennünk. Számos viszonylag egyszerű megközelítést dolgoztak ki a két tényező hatásának egyidejű figyelembe vételére Cohen és mtsai [41], Rao és mtsai [42], Herzel [43], Jury és mtsai [44], Gustafson [45], valamint Arnold és Briggs [46].

Fentiek közül említést érdemel a Cohen és munkatársai [41] által kidolgozott alábbi kritériumrendszer, mely annak előrejelzésére szolgál, hogy egy bizonyos hatóanyag várhatóan megjelenik-e a talajvízben egy hidrogeológiai érzékeny területen normál mezőgazdasági gyakorlat esetén. A kritériumok a következők:

Mobilitásra vonatkozóan:

- (1) vízdoldhatóság > 30 mg/L
- (2) K_d < 5 és általában < 1-2 mL/g

(3) $K_{oc} < 300-500 \text{ mL/g}$

(4) Henry állandó $< 10^{-2} \text{ atm m}^3/\text{mol}$

(5) speciáció – az adott vegyület negatív töltéssel rendelkezik a környezeti pH értéken

Perzisztenciára vonatkozóan:

(1) hidrolízis felezési idő $> \text{kb. 25 hét}$

(2) fotolízis felezési idő $> 1 \text{ hét}$ (míg a hatóanyag a felületen található)

(3) felezési idő a talajban $> 2-3 \text{ hét}$

Ha a vegyület megfelel az összes fenti kritériumnak, akkor potenciális talajvízszennyezőnek tekinthetjük.

A fentiekén túlmenően manapság már számítógépes szimulációs modellek kerültek kifejlesztésre, melyekkel figyelembe vehetők az adott peszticid és a vizsgált talaj tulajdonságain kívül az időjárási hatások is. A modellek segítségével lehetőség van a vizsgált vegyületnek a talajban, a talajoldatban és a talajvízben várható koncentrációinak a becslésére bármely ponton és időben, mely adatok rendkívül hasznosak a peszticidek környezeti viselkedésének további tanulmányozása szempontjából [47].

2.3. *Módszerek a növényvédő szer hatóanyagok koncentrációjának felszíni és felszín alatti vízmintákból történő meghatározására*

A 2.1. és a 2.2. fejezetben leírtakból kitűnik, hogy a növényvédelmi tevékenység következtében a növényvédő szer hatóanyagok és bomlástermékeik megjelenésére a felszíni- és talajvizekben számítani lehet. Ahhoz, hogy az ebből adódó környezetszennyezés mértéke ellenőrizhető legyen, meg kell valósítani a vizekből az ilyen típusú szennyező anyagok koncentrációjának minél pontosabb és érzékenyebb módon történő mérését, melyhez szükséges a megfelelő analitikai módszerek kifejlesztése. Általánosságban a szermaradék analitikában megkülönböztetünk 'single-compound' (egy bizonyos hatóanyag mérésére használatos) és 'multiresidue' (több hatóanyag egyidejű meghatározására alkalmas) módszereket. Egy komponens mérését célzó eljárásokat rendszerint a gyártó vállalatok dolgoznak ki az általuk gyártott termékekre, és általában ilyenek alkalmazása történik az engedélyezéshez kapcsolódó vizsgálatok folyamán. Kutatómunkám során a feladat jellegéből adódóan 'multiresidue' módszerek kifejlesztésére volt szükség, így a továbbiakban ezeket ismertetem.

Ismeretes, hogy a mintavétel meghatározó szerepet játszik egy komplex analitikai eljárás során és nagyban befolyásolja a helyes mérési eredmény keletkezését. Mivel méréseimhez a

minták vételét és szállítását arra kiképzett szakemberek végezték és ez a fázis nem képezte a vizsgálataim tárgyát, ezért a mintavétellel, szállítással és a minták tárolásával kapcsolatos tényezőket jelen értekezésemben nem elemzem, csak a kutatómunkám témáját szorosan érintő extrakciós, tisztítási és műszeres analitikai módszereket tekintem át.

2.3.1. Extrakciós módszerek

A peszticidek között különböző kémiai karakterű vegyületek találhatók. Vannak közöttük erősen hidrofób vagy poláris molekulák, de előfordulnak gyenge savak és bázisok, vagy akár ionos komponensek is. A bomlástermékek általában polárisabbak, mint az anyavegyület. A molekulatömegük általában 200 és 500 között helyezkedik el, de találhatók köztük kivételek. Természetesen nem létezik olyan eljárás, ami az összes hatóanyagra általánosan használható, de kidolgozhatók olyan módszerek, melyek a vegyületek elég széles körére jó hatásfokkal alkalmazhatók.

A különböző típusú vízminták – ivóvíz, felszíni víz, talajvíz, esővíz stb. – esetében a peszticidek egyidejűleg a vízmintában különbözőképpen lehetnek jelen [48, 49]. Lehetnek a vízben valódi oldott állapotban, de adszorbeálódhatnak a szuszpendálódott szerves anyag szemcséken (POM) vagy ásványi anyag részecskéken, illetve különböző módon kötődhetnek a vízminta oldott szerves anyag tartalmához (DOM), melyek például a huminsavak illetve a fulvosavak, esetleg más kolloidok vagy fémkomplexek [50]. Ezért az analízis megkezdése előtt el kell döntenünk, hogy szükségünk van-e a kérdéses hatóanyagok koncentrációjának mindhárom „fázisban” – akár együttesen, akár külön-külön – történő meghatározására, vagy csak bizonyos „fázisokban” lévő mennyiségük ismerete a cél.

Mivel a mérendő komponensek általában elég labilisak és rendszerint kis koncentrációban vannak jelen a mintában, ezért nagyon körültekintőnek kell lenni az analízis során használandó eszközök, vegyszerek és reagensek kiválasztásánál és esetleges előkezelésénél. Több kutató leírta, hogy bizonyos vegyületek adszorbeálódhatnak a használt üvegeszközök (fenvalerát [51], kaptán [52]) és egyéb anyagok, például polietilén (foszforsavészterek [53]) felületén. Az adszorbeálódott anyag visszanyerésére szerves oldószerrel történő öblítést javasolnak, mely azután az extrakcióhoz használható [54].

Mint már korábban említettem, a peszticidek a vízmintában többféleképpen lehetnek jelen. Ez inhomogenitást okoz, amire fokozott figyelmet kell fordítani. Több szerző leírta, hogy az erősen hidrofób piretroid [51, 49, 55] és klórozott szénhidrogén típusú rovarölő szerek [50] jól kötődnek a minta szerves anyagához, de kimutatták a kevésbé hidrofób szerves

foszforsav-észter típusú vegyületek részleges kötődését is [56]. Az ionos vegyületek (glifozát [57], diquat és paraquat [50]) a mintában lévő ásványi anyag szemcséken adszorbeálódnak. A vízminta szűrése – mely szilárd fázisú extrakció használatkor többnyire elkerülhetetlen – eltávolítja a meghatározandó anyagnak a lebegő szilárd részecskékhez kötődő részét [51]. Marvin és munkatársai [58] benomil és karbendazim felszíni vízből történő mérése során tapasztalták, hogy a hatóanyagok jelentős része az alkalmazott 0,5 µm-es szűrőn fennmaradt részecskékhez kötődött. Azt is kimutatták, ami teljességgel érthető, hogy a használt szűrők pórusmérete hatással van a mérési eredményre. Wolska és munkatársai [59] nitrogén/foszfor tartalmú és klórozott szénhidrogén típusú peszticidek esetében tanulmányozták, hogy a felszíni vízhez hozzáadott hatóanyagok – a minta SPE előtti szűrése során – milyen mennyiségben találhatók a szűrőn fennmaradt anyaghoz kötődve. Az általuk vizsgált klórozott szénhidrogén típusba tartozó vegyületeknél ez a mennyiség 3 %-tól 60 %-ig terjedt, míg a nitrogén/foszfor tartalmú komponensek esetén kevesebb, mint 2 % alattinak adódott. Fontos azonban megjegyezni, hogy méréseik nem terjedtek ki a hatóanyagok széles körére, de kapott eredményeik mindenképpen figyelemre méltóak.

Fontos tudni, hogy a talajvíz minták lefagyasztása és ezt követő felolvasztása a vízben oldott szerves anyagok pelyhesedését okozhatja, melynek következtében a hozzájuk kötődő peszticidek a minta szűrése esetén eltávolításra kerülnek [60]. Szilárd fázisú extrakció alkalmazása során veszteséget okozhat az a több kutató által megfigyelt jelenség, hogy a mintában lévő oldott szerves anyagok – elsősorban a huminsavak – és a velük kölcsönhatásban lévő peszticidek megkötődés nélkül haladnak át az állófázison [48, 56, 61]. Ez okozhatja szerves foszforsav-észter és triazin típusú vegyületek visszanyerésének csökkenését [56]. A DOM-hoz való kötődés mértéke nem csak a vízminta jellegétől függően, de szezonálisan is változhat. Ezért, mikor a szilárd fázisú extrakciót természetes vízminták extrakciójához használjuk, ajánlatos az analizált vegyületekkel az adott mintamátrixhoz hozzáadási vizsgálatokat végezni. A DOM komponenseknek az állófázison történő visszatartását elősegítheti az ionerősség növelése (kisózás) [50], vagy a kisebb pH érték [61]. Hadfield és munkatársai egy olyan extrakciós kolonnát alkalmaztak, ahol a C8 réteg felett egy erős anioncserélő (SAX) réteget helyeztek el [49]. Az oldott szerves anyagot a hozzá kötött piretroidokkal együtt a SAX, míg a szabad piretroidokat a C8 réteg adszorbeálta.

Számos szerző előnyösnek tartja a vízminták analízisének megkezdése előtt a pH érték beállítását. Schuette és munkatársai [62] szerint a pH (pH 7) és az ionerősség (3 M NaCl) beállítása csökkenti a mintamátrix hatását az extrakcióra C18 oszlopon történő SPE esetén. Szerves foszforsav-észter típusú vegyületek jobban extrahálhatók pH 6 – pH 7 körül a

hidrológiai instabilitásuk miatt [53, 63]. A huminsavak, melyek a DOM zömét képezik – és nem kívánatos interferenciát okoznak a mérések során – semleges pH-n ionizálódnak, ennél fogva alig extrahálódnak, ami általában előny, de ahogy említésre került SPE esetén hátrány is lehet. A hatóanyagok DOM-on való adszorpciója a pH-val változik, így például az atrazin K_{oc} értéke pH 8-on négyszerese a pH 5-ön meghatározott értéknek [50]. Folyadék-folyadék extrakció során a pH beállítása feltétele a gyenge savak és gyenge bázisok hatékony (vagy szelektív) extrakciójának, mivel az függ az anyagok pK_a értékétől és az extraháló oldószer erősségétől [64]. Azonos megközelítés igaz nagyrészt a hidrofób SPE esetén is, bár ionizált molekuláknak is elég nagy visszatartása lehet a C18 szorbensen, ha a molekula apoláris része elég nagy [65, 66]. A polárisabb komponensek vízmintákból történő kinyerése növelhető az ionerősség növelésével, mely gyengíti az oldott anyag és a víz kölcsönhatását [67, 68].

Mint a korábbiakból is kitűnik, a növényvédő szer hatóanyagok vízmintákból történő kinyerése alapvetően két fő módszerrel történhet. Az egyik a folyadék-folyadék extrakció (LLE), a másik a szilárd fázisú extrakció (SPE).

2.3.1.1. Folyadék-folyadék extrakció (LLE)

Klasszikus eljárás, melynek során az oldott meghatározandó anyag megoszlik a víz és a vízzel gyakorlatilag nem elegyedő oldószer között. A mai napig használatos extraháló oldószerek a diklór-metán, dietil-éter, etil-acetát, kloroform, hexán, petroléter és a toluol annak ellenére, hogy nagy részük a dolgozók egészségére és a környezetre ártalmas és emiatt egyre kevésbé felelnek meg a mai modern analitikai laboratóriumra vonatkozó követelményeknek. Azon túlmenően a módszer időigényes és nagy mennyiségű szerves oldószer felhasználásával jár, melyet azután el kell távolítani az extraktumból és a további kezelését is biztosítani kell úgy, hogy a környezetet ne szennyezze. Mivel a régóta történő alkalmazás rendkívül sok publikációt eredményezett és ezek bemutatása messze túlhaladná a dolgozatom kereteit, valamint kutatási területem elsősorban a szilárd fázisú extrakció, ezért csak a munkám szempontjából legfontosabb szakirodalmat említem. Ilyen például Ambrus és a magyar növényvédelmi hálózat munkatársai által kidolgozott általános módszertan [69], vagy az EPA 507, 508 módszere [70, 71].

2.3.1.2. Szilárd fázisú extrakció (SPE)

A szilárd fázisú extrakció (SPE) alkalmazásakor a vízmintát meghatározott sebességgel (általában vákuum segítségével) átbocsátjuk egy adszorbenst tartalmazó kolonnán, vagy

membránon, melyen az analizálandó komponens megkötődik. A technika teljes körű bemutatása – melyben kitértek annak előnyeire és a hátrányaira is – Liska és mksai nevéhez fűződik [55]. Ismertették a szorpciós és deszorpciós folyamatokat és bemutattak különböző adszorbens típusokat is.

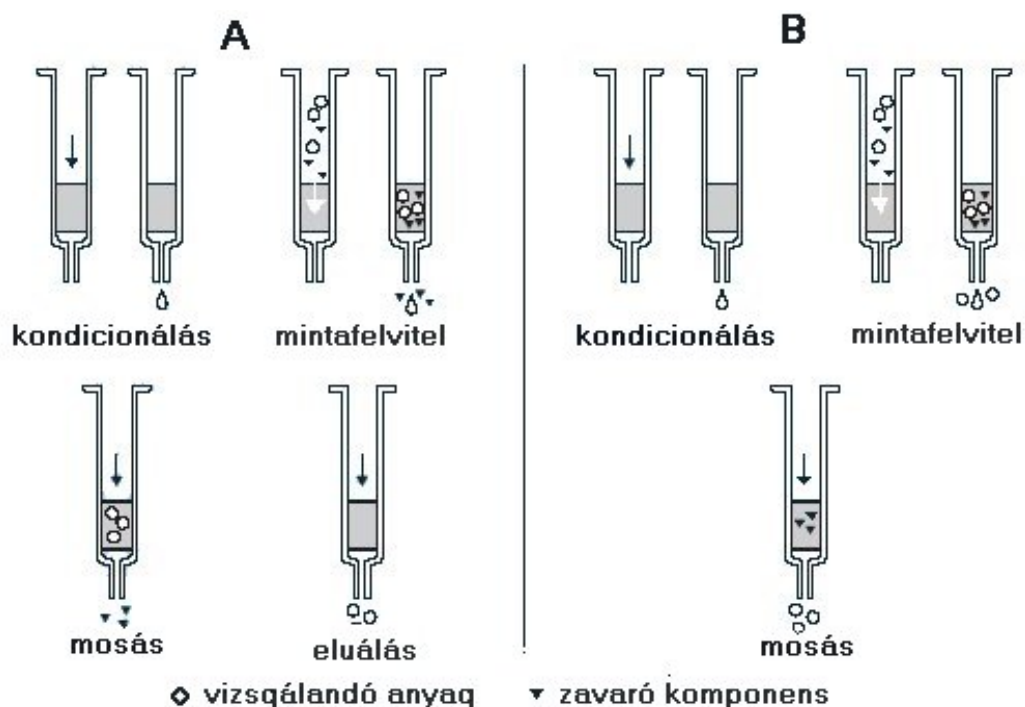
Az SPE a hagyományos folyadék- folyadék extrakcióhoz képest számos előnnyel bír, melyek az alacsony oldószerfogyasztás, az időtakarékoság, az LLE alkalmazásakor fellépő emulzióképződés elmaradása, a szelektívebb extrakció és az automatizálás potenciális lehetősége. Figyelemreméltó továbbá, hogy az oldószerek sokkal szélesebb skálája alkalmazható az extrakció bármely fázisában, mivel nem feltétel a vízzel, vagy egymással történő elegyedés kizárása, vagy megléte. A komponensek kinyerését az SPE alkalmazásával sokkal specifikusabban lehet végrehajtani, mivel a vizsgálandó anyag és a szilárd fázis (adszorbens) között különböző kölcsönhatások hozhatók létre, és a módszerek a kromatográfiás körülmények változtatásával könnyen optimálhatók. Az SPE nagyszámú adszorbent kínál poláris-, hidrofób- és/vagy ionos jellegű kölcsönhatás létrehozására, míg a LLE során kizárólag a megoszlási egyensúly befolyásolható.

Az SPE alkalmazásával a korszerű analitikában általában három fontos célt valósítunk meg:

- a vizsgálandó anyag koncentrációját, így a módszer érzékenységének növelését,
- a zavaró komponensek eltávolítását,
- a mintamátrix megváltoztatását további vizsgálatok elvégezhetősége céljából.

A legtöbb esetben a fenti három folyamat együtt fordul elő. Céljaink elérését alapvetően két különböző, és általánosan használt módon valósíthatjuk meg, melyeket a 2.3.1. ábra szemléltet [72]. Az egyik esetben (A) a vizsgálandó anyagot az oszlopra kötjük, míg a zavaró komponensek és az oldószer molekulák (mátrix) az oszlopon áthaladnak. A másik lehetőség szerint (B) a zavaró komponenseket kötjük meg az oszlop töltetén, míg a számunkra értékes vizsgálandó anyag leoldható az oszlopról. Az első eset gyakorlati megvalósítását a baloldali ábra szemlélteti. Ebben az esetben a mintát felöntjük az SPE oszlopra, mely kisebb mennyiség esetén akár gravitációsan áthalad a tölteten, vagy nagyobb mennyiség esetén (például egy liter vízminta vizsgálatakor) vákuummal átszívjuk, melynek következtében a vizsgálandó komponensek megkötődnek az adszorbensen. A zavaró komponensek és az oldószer az oszlopon áthalad. Az esetlegesen megkötődő interferáló anyagok megfelelően megválasztott oldószerrel lemoshatók. Végezetül a vizsgálandó anyagot leoldjuk az oszlopról megfelelő eluens alkalmazásával. Bizonyos esetekben a meghatározandó vegyületek mellett a nemkívánatos anyagok is erősen kötődhetnek az oszlopon. Ilyenkor ez egy másik lehetőséget ad a tisztításra, illetve a vizsgálandó komponens elválasztására. Amennyiben a

meghatározandó anyagok nem lépnek kölcsönhatásba az adszorbenssel, ebben az esetben az SPE oszlop csak „megszűri” a mintát. Ezt az esetet mutatja a jobboldali ábra.



2.3.1. ábra: A vizsgálandó anyagok megkötődésével (A), valamint a zavaró anyagok megkötődésével (B) járó szilárd fázisú extrakció sematikus szemléltetése

2.3.1.2.1. Az SPE végrehajtása

A szilárd fázisú extrakció jellemzően négy lépésből áll, melyek a következők [72]:

A. Kondicionálás

A mintának az oszlopon való átbocsátása előtt a kolonnát általában metanollal, izopropanollal vagy más közepes polaritású szerves oldószerrel kell mosni, illetve „nedvesíteni”. Ez a lépés eltávolítja a töltéscsémák között fogva tartott levegőt, azon kívül szolvatálja vagy aktiválja a kromatográfiás felületen elhelyezkedő ligandumokat, képessé téve őket a meghatározandó molekulákkal való hatékonyabb kölcsönhatásra. A kondicionálás általában nem csak a fent leírt szolvatációs folyamatból áll, hanem ezt követi egy „egyensúlybeállási” lépés. Ez utóbbihoz olyan összetételű oldószerkeletet használunk, mely pH és ionerősség szempontjából nagyon hasonló az analizálandó mintamátrixhoz. A kondicionáláshoz tradicionálisan metanolt használnak fordított fázisú és ioncserélő töltetek esetén, annak ellenére, hogy az izo-propanol hatékonyabb lenne a szorbensek szénhidrogén láncával való erősebb kölcsönhatása miatt. Normál fázisok esetén a kondicionálás csak egy

egyensúlybeállási lépés többnyire olyan oldószerkelet alkalmazásával, mely nagyrészt apoláris szerves oldószer – ami lehet hexán, toluol, diklór-metán vagy kloroform – mely néhány százalék mennyiségben benne oldódó poláris oldószert, pl. alkoholt tartalmaz. A kondicionáláshoz ajánlott oldószer térfogat általában 2-4-szeres töltetű mennyiség. A töltetű térfogata jellemzően 150 μ L 100 mg tömegű töltetre vonatkozóan. Az egyensúlybeállítás után, a minta felvitele előtt a töltet kiszáradását ajánlatos elkerülni.

B. Mintafelvétel

A mintafelvétel alapvető célja, hogy biztosítsa a meghatározandó molekulák kvantitatív visszatartását a tölteten. A másik (gyakran alábecsült) cél, hogy a megkötődő szennyező anyag mennyisége minimális legyen. Gyakran e kettős cél megvalósítása komoly nehézségekbe ütközik, mivel a paraméterek optimalizálása egymással ellentétes irányú változtatásokat kíván.

C. Mosás

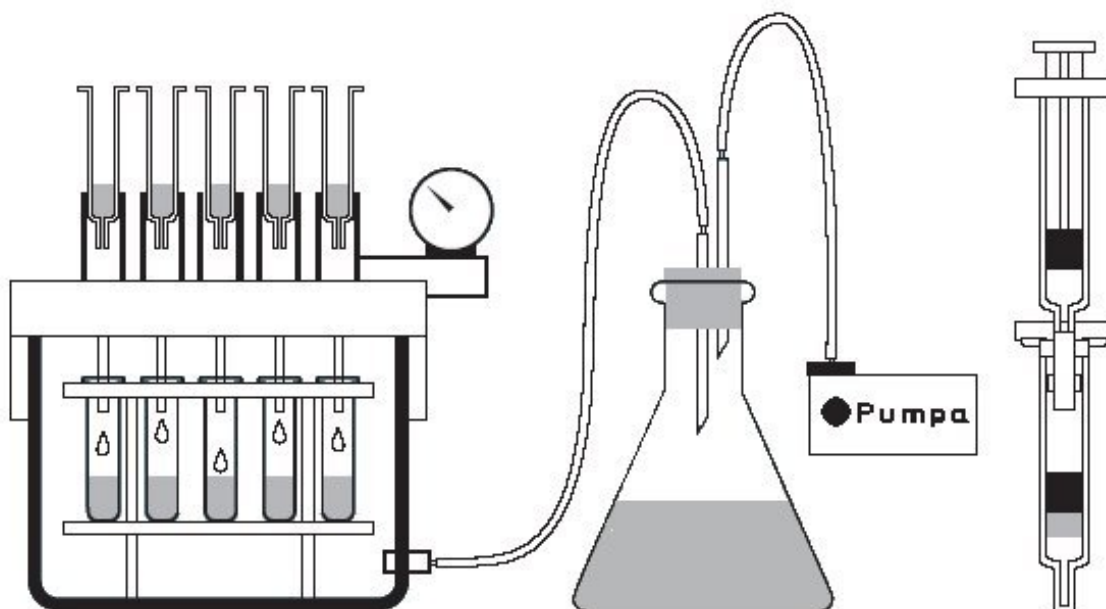
A mosási lépés során távolíthatók el a meghatározandó anyagnál kevésbé erősen kötődő szennyezések az állófázisról. Azon kívül ennek során távozik a mintamátrix azon része is, mely nem kötődött meg a mintafelvételi lépés során. Az ideális mosó oldat eltávolítja a nem kívánatos szennyezőket anélkül, hogy hatással lenne a meghatározandó anyag megkötődésére, vagy a későbbi visszanyerésére. A mosó oldószer közepes erősségű – erősebb, mint a mintafelvételhez használt és gyengébb, mint az eluálás során használt oldószer – továbbá elegyednie kell azokkal, egyébként a lépések között a kolonna teljes kiszáraitására lenne szükség, ami nem mindegyik lépésnél kívánatos. A módszer kifejlesztése és optimalizálása során ez a lépés általában kitüntetett figyelmet kap, mivel viszonylag könnyen optimalizálható és nem megfelelő végrehajtása a szennyezések jelentős növekedését okozhatja a végső eluátumban. Abban az esetben, amikor az eljárás során használt SPE oszlop és a HPLC kolonna azonos töltetű (pl. mindkettő C18), akkor a használt HPLC-s mobil fázis optimális mosó oldat lehet az SPE során. Fordított fázisú extrakció esetén a mosó oldat általában egy vizes elegy, mely 5 és 50 % közötti mennyiségben tartalmaz szerves oldószert (általában acetonitrilt vagy metanolt). Normál fázis esetén a mosó oldatként nagyrészt a mintafelvételhez használt apoláris oldószert alkalmazzák, amihez kis mennyiségben poláris szerves oldószert adnak. Optimális mosó oldat térfogat általában 1 mL minden 100 mg töltetre, azaz körülbelül hétszeres töltetű mennyiség.

D. Leoldás

Egy „erős oldószerrel” szelektíven leoldjuk a kívánt anyagot illetve komponenseket az oszlopról. Sok esetben az eluálószer számos különböző szerves oldószert és más reagenseket

(savak, bázisok stb.) is tartalmaz annak érdekében, hogy megbontsuk a kölcsönhatásokat, amik a megkötődés során kialakultak. Általában olyan eluálószer ajánlatos választani, amely megfelelő az analitikai módszer következő vagy végső fázisához, például a tisztításhoz, származékképzéshez, vagy a műszeres méréshez. A leoldáshoz használt eluens térfogatot általában a minimumon szokás tartani a kimutatási határ javítása és az érzékenység növelése érdekében, de legalább 0,3 mL szükséges 100 mg töltetre számolva. Általában azonban nagyobb mennyiség (0,5 mL/100 mg) használata ajánlott a megfelelő visszanyerés és reprodukálhatóság biztosítása érdekében. Szükséges megjegyezni, hogy két kisebb térfogatú leoldási lépés hatékonyabb, mint egy – még ha az nagyobb térfogatú is – különösen, mikor az első aliquot részt egy időre rajtahagyjuk a tölteten, mielőtt a második részletet rátöltenénk. Ajánlott kis átbocsátási sebességet használni, hogy elősegítsük a teljes leoldást és növeljük a visszanyerést.

A fent leírt eljárás gyakorlati megvalósítását a 2.3.2. *ábra* szemlélteti [72]. Az ábra bal oldalán bemutatott esetben több minta egyidejű extrakciója történik, melyhez egy vákuum egység használható, ami 10-12, vagy akár 20-24 férőhelyes is lehet. A jobb oldali ábrán az SPE manuális változata látható fecskendő használatával.

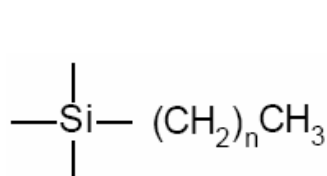


2.3.2. *ábra*: A szilárd fázisú extrakció gyakorlati megvalósításának sematikus illusztrációja

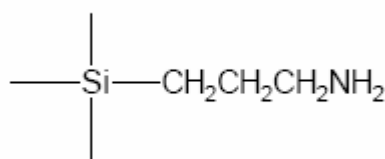
2.3.1.2.2. SPE állófázisok

Az alkalmazható állófázisok nagyon széles skálája áll rendelkezésre a pórusméretet (60-300 Å), a részecskeméretet (10-400 µm), a fajlagos felületet (100-1200 m²/g) és a típust

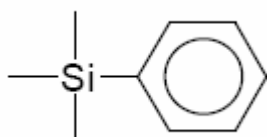
(szilikagél, alumínium-oxid, florisil, szén és polimer alapú) illetően. Legelterjedtebbek a kémiaiilag módosított szilikagél töltetek, melyek a szilikagélhez kémiaiilag kötött különböző tulajdonságú – többek között eltérő polaritású – csoportokat tartalmaznak. A szilikagél gyakorlatilag kovasavnak tekinthető, minek következtében savas karakterű hidroxil-csoportok borítják felületét. Ezt a felületet módosítják leggyakrabban szilanizálási reakció keretében. A fázis lehet monomer-, átmeneti- és polimer módosítású attól függően, hogy a módosítás monofunkciós, bifunkciós- vagy trifunkciós szilánokkal történik [73]. A 2.3.3. ábra a szilikagél felületre felvihető funkciós csoportok néhány jellemző példáját mutatja be.



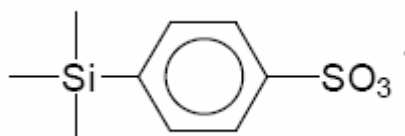
C2-től C18-ig terjedő szénláncok
(n=1, 3, 5, 7 vagy 17)



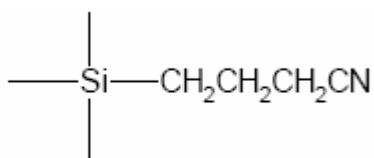
aminopropil (NH₂)



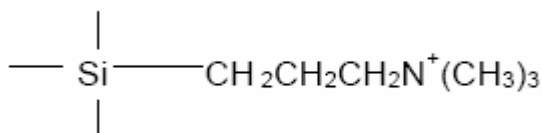
fenil (PH)



benzolszulfonsav (SCX)



cianopropil (CN)



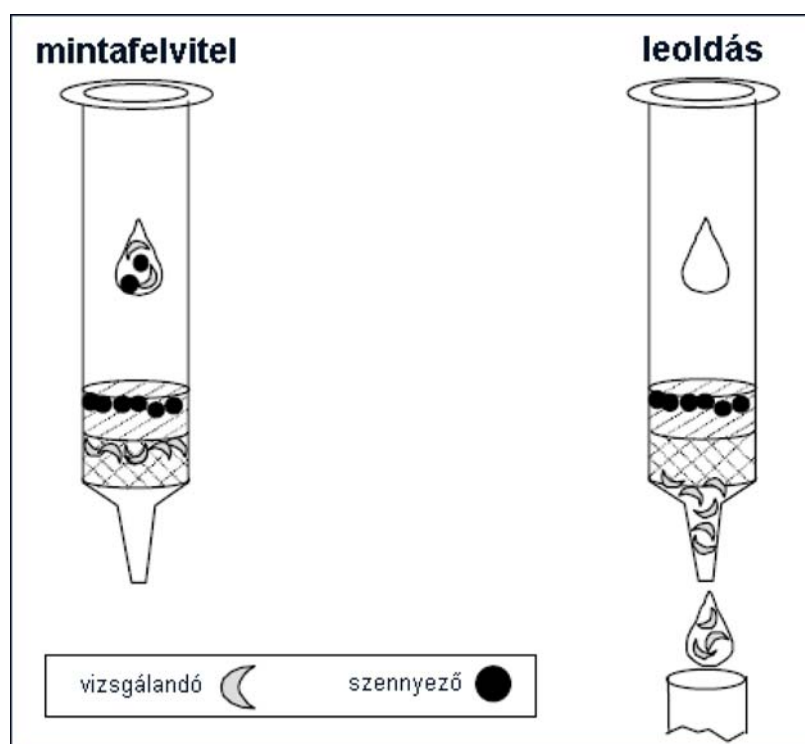
kvaterner amin (SAX)

2.3.3. ábra: Gyakran használt módosított szilikagél töltet típusok funkciós csoportjai

A vízminták extrakciójához jól használhatók a szerves polimer alapú állófázisok, melyek nagy előnye, hogy kromatográfiás szempontból a teljes pH-tartományban alkalmazhatók. Egyik leggyakrabban alkalmazott polimer fázis a polisztirol-divinil-benzol kopolimer. További előnyei, hogy jó a szemcseátmérő eloszlása, energetikailag gyenge kölcsönhatást alakít ki a vizsgált vegyülettel, hosszú az élettartama és reprodukálhatóan gyártható. Hátránya a kisebb hatékonyság, lassúbb egyensúlybeállítás, rosszabb nedvesíthetőség és az, hogy nem minden szerves oldószerrel kompatibilis (pl. klórozott szénhidrogének) [73].

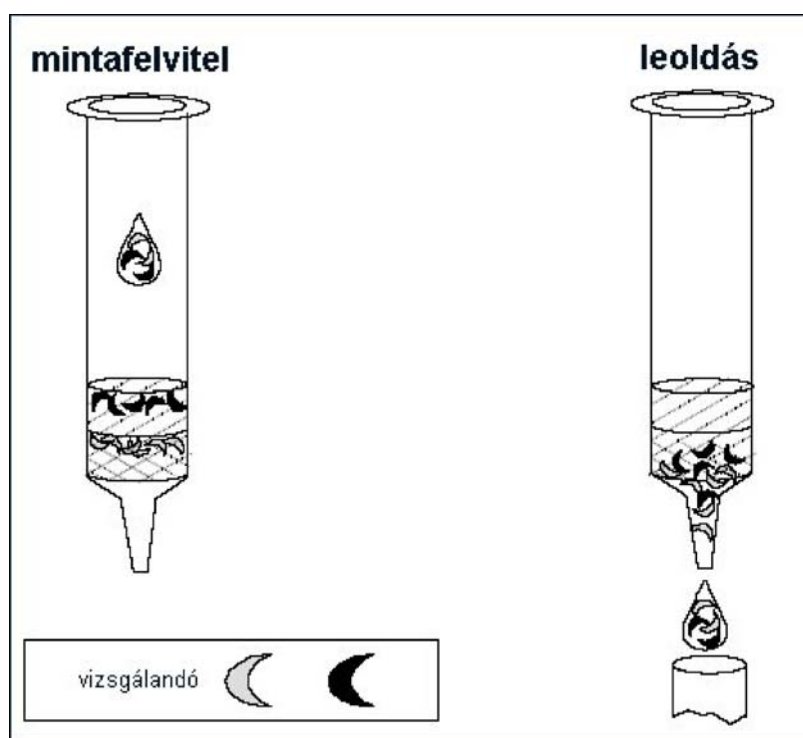
Említést érdemel még a grafitizált szén adszorbens használata, mely alkalmazását növényvédő szer hatóanyagok vízmintákból történő kinyerésére Di Corcia és munkatársai számos munkájukban bemutatták [74, 75, 76, 77, 78, 79].

Ha az adott feladat kétféle, különböző tulajdonságokkal rendelkező adszorbens alkalmazását teszi szükségessé, vagy használatuk előnyös, akkor lehetőség van a kétféle töltet egy kolonnában való elhelyezésére. Manapság a gyártóktól beszerezhetők kész rétegelt tölteteket tartalmazó oszlopok ilyen feladatok elvégzésére. A rétegelt töltetű SPE oszlopok alkalmazása két esetben előnyös. Az első esetben a mintában lévő meghatározandó anyagok és szennyező komponensek eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek, és ez lehetővé teszi, hogy a különböző karakterű rétegeken kötődjenek meg. Ekkor például a szennyező anyagok a felső rétegen, a vizsgálandó molekulák pedig az alsó rétegen kötődhetnek. Az eluálás során a körülmények megválasztásával a szennyező anyag a felső rétegen visszatartható, míg a meghatározandó vegyületek az alsó fázisból eluálódnak (2.3.4. ábra) [80].



2.3.4. ábra: Rétegelt SPE töltetek alkalmazásának első típusa

A második esetben a minta a meghatározandó anyagok olyan széles skáláját tartalmazza, hogy azok tulajdonságai is meglehetősen eltérőek. Ekkor a vizsgálandó komponensek optimális megkötődéséhez és későbbi eluálásához különböző karakterű állófázisok jelenléte előnyös. Az extrakció megvalósítását ebben az esetben a 2.3.5. ábra szemlélteti [80].



2.3.5. ábra: Rétegelt SPE töltetek alkalmazásának második típusa

2.3.1.2.3. SPE alkalmazása növényvédő szer hatóanyagok kinyerésére vízmintákból

A technika alkalmazása közel 20 éves múltra tekint vissza és rendkívül elterjedt a használata, különösen a módosított szilikagél alapú, ezek között is elsősorban a C18 töltet vonatkozásában. A publikációk nagy száma miatt csak a kutatómunkámhoz hasonló jellegű, összehasonlító vizsgálatokra térek ki.

Peszticidek vízmintákból történő extrakciójára gyakori a C8 és C18 típusú szilikagél töltetek használata. Hinckley és Bidleman [81] C8 alkalmazásával megfelelő visszanyeréseket (85-120%) ért el különböző klórozott szénhidrogén, szerves foszforsav-észter és piretroid típusú hatóanyagok esetén 7-110 ng/L koncentrációtartományban tenger- ill. folyóvízből nagy oldott szerves széntartalom mellett. Több szerző leírta, hogy a visszanyerésre hatással van a vízminta nagy szerves anyag tartalma (7,6 mg/L) [82], a sótartalom és a pH [83]. C18 szorbenst használ az EPA hivatalos 525.1 számú módszere [84] és az 532 számú eljárás [85], mely utóbbi fenilkarbamid típusú hatóanyagok ivóvízből történő meghatározására vonatkozik, valamint Bagnati és mtsai [86] 21 hatóanyagra vonatkozóan, Benfenati és mtsai [87] 50 vegyületre kiterjesztve és számtalan további szerző is.

A membrán extrakciós diszk a szilárd fázisú extrakció terén egy alternatívát nyújt az SPE oszlopok mellett. Egyaránt használható apoláris, poláris [88, 89, 90, 91, 92] és savas peszticidekre [93], valamint validált eljárás az EPA 507, 508 és 525.1 számú módszereiben szereplő hatóanyagokra [70, 71, 84].

Az SPE oszlopok hatékonysága jelentősen változhat a gyártóktól és a gyártási tételektől függően is. Különösen igaz ez a szilikagél és a grafitizált szén alapú töltetek esetén. Erre hívja fel a figyelmet az EPA 525.1 számú [84] módszere is.

A grafitizált szén adszorbens szilárd fázisú extrakcióhoz történő használatát – mint korábban már említésre került – Di Corcia, Marchetti és munkatársaik vezették be. Korábbi munkáikban triazin típusú [74] és klórfenoxi alkánsav típusba tartozó herbicidek [75] extrakcióját tanulmányozták vízmintákból először Carbopak B töltetű oszlopon, majd onnan leoldva ioncserélő SCX tölteteken szelektíven megkötve. A módszert továbbfejlesztve a Carbopak B töltetet 35 hatóanyag (köztük 11 savas karakterű komponens) ivóvizekből történő meghatározására használták. Az eredményeket C18 oszlopon végzett mérésekkel vetették össze [76]. A Carbopak B oszloppal végzett további kísérleteik eredményeképpen olyan ivó-, talaj- és felszíni (folyó) vizekre alkalmazható eljárást dolgoztak ki, mely alkalmas 89 peszticid megfelelő hatásfokkal történő kinyerésére. A vizsgált hatóanyagok közül 18 savas jellegű, melyek megkötése az oszlopon ugyanazon mintarészletből, a nem savas jellegűekkel együtt történik. Csapvíz esetén 2 liter, felszíni víz esetén – a mátrix hatása miatt – 0,5 liter, míg talajvízből 1,5 liter minta felvitele történt az SPE oszlopra [77]. Későbbi munkáik során szintén csapvízhez és természetes vizekhez a Carbograph típusú grafitizált szén tölteteket használták [79], melyen 34 növényvédő szer hatóanyag stabilitás vizsgálatát is elvégezték [78].

Az XAD gyanták régóta használatosak különböző peszticidek extrakciójához. Az XAD-1, XAD-2 és XAD-4 hidrofób karakterű polisztirol-divinil-benzol (SDB) kopolimerek. Az XAD-7 és XAD-8 olyan akril észter gyanták, amelyeknek affinitása nagyobb a poláris anyagokhoz. Mattern és mtsai [94] XAD-2 és XAD-4 gyanták keverékét tartalmazó oszlopot használtak poláris és szemipoláris hatóanyagok extrakciójához folyóvíz mintákból.

Számos szerző tett közzé összehasonlító adatokat a peszticidek vízmintákból, különböző SPE tölteten végrehajtott extrakcióját illetően. Schüle és mtsai [95] EMPORE C18 és SDB polimer diszk, valamint két különböző (C18 és ENVI-Carb) töltetű SPE oszlop alkalmazásával végeztek vizsgálatokat 33 bázikus/neutrális és 10 savas karakterű növényvédő szer hatóanyag, valamint három bomlástermék vízből történő kinyerésére vonatkozóan. A mérések során a vizsgált hatóanyagokat tartalmazó standard elegyeket Milli-Q berendezéssel

tisztított vízhez különböző koncentráció szinteken hozzáadták és meghatározták a módszerrel elérhető kimutatási határokat, a visszanyerési értékeket és azok szórásértékeit. A műszeres mérés fordított fázisú HPLC módszerrel, diódasoros UV detektor alkalmazásával történt. De la Colina és mtsai [96] szerves foszforsav-észter típusba tartozó – lángfotometriás detektorral mért – azon kívül klórozott szénhidrogén típusú és egyéb (elektronbefogásos detektorral meghatározható) peszticidek visszanyerését tanulmányozták nagytisztaságú- (Milli-Q) és talajvíz mintákhoz történő hozzáadás után C18 SPE oszlop használatával. A különböző típusú vízminták esetén összehasonlították a módszer linearitását, érzékenységét, precizitását és a visszanyerési értékeket. Buchheit és Witzemberger [97] a LiChrolut EN polimer és a hagyományos LiChrolut RP-18 módosított szilikagél tölteteken kapott eredményeket vetették össze. Vizsgálták az extrakció hatékonyságát 33 növényvédő szer hatóanyag – közöttük néhány hidrofil metabolit – esetén. A hozzáadásokat ivóvíz mintákhoz végezték 200 ng/L koncentrációban. Méréseik során különböző tömegű – RP-18 esetén 1 ill. 2 g – tölteteket tartalmazó oszlopokat és eltérő térfogatú (6 és 10 mL) eluáló elegyet használtak, és a kapott eredményeket összevetették. A hatóanyagok elválasztását és mennyiségi meghatározását diódasoros UV detektorral felszerelt HPLC készülékkel végezték.

Az atrazin a leggyakrabban kimutatható hatóanyag a felszíni és felszín alatti vízmintákból, ezért a kutatók fokozott figyelmet fordítanak a triazin típusú herbicidek, különösen az atrazin illetve bomlástermékei vizsgálatára. Sabik és mtsai [98] által összeállított tanulmány a vonatkozó irodalom széles körű feldolgozásával alapos áttekintést ad a különböző SPE technikák használatára triazin típusú herbicidek és bomlástermékeik monitoring vizsgálataihoz felszíni- és talajvizekben. Martínez és mtsai [99] által kidolgozott és bemutatott – SPE-n alapuló – eljárás három széleskörben használt herbicid (atrazin, terbutrin, klórtoluron) és hét bomlástermék (dezetil-atrazin, dezetil-dezizopropil-atrazin, 2-hidroxi-atrazin, dezetil-2-hidroxi-atrazin, dezizopropil-2-hidroxi-atrazin, 2-hidroxi-terbutilazin, 3-kór-4-metil-fenil-karbamid) egyidejű előkoncentrálására alkalmas vízmintákból. A szilárd fázisú extrakció során kétféle polimer (Oasis HLB és LiChrolut EN) és egy hagyományos C18 módosított szilikagél töltet került összehasonlításra. A legjobb eredményt a polisztirol-divinil-benzol polimer alapú (LiChrolut EN) oszlop szolgáltatta. A komponensek elválasztása, minőségi és mennyiségi meghatározása diódasoros UV detektorral ellátott HPLC rendszerrel történt. A módszert ivóvíz, felszíni víz és talajvíz mintákhoz is alkalmazták. Ugyancsak LiChrolut EN SPE kolonnát alkalmaztak Loos és Niessner [100] atrazin és terbutilazin, valamint dezalkil- és hidroxi-metabolitjaik (dezetil-atrazin, dezizopropil-atrazin, dezetil-terbutilazin, hidroxi-atrazin, hidroxi-terbutilazin, dezetil-hidroxi-atrazin, dezizopropil-hidroxi-

atrazin, dezetil-dezizopropil-hidroxi-atrazin) extrakciójához hozzáadósos csapvíz és felszíni víz minták esetén. Tanabe és Kawata [101] 5 triazin típusú herbicid és 12 bomlástermék felszíni- és talajvízben való meghatározására dolgozott ki SPE módszert, melyet LC/ESI/MS detektálás követett. Az extrakciót kétféle (SDB kopolimer és grafitizált szén) tölteten végezték el, mely során 73-111 % közötti visszanyerési értékeket kaptak. Az elért kimutatási határok 0,2 és 28 ng/L közöttinek adódtak.

2.3.1.3. Szilárd fázisú mikroextrakció (SPME) és stir bar (keverőbabás) extrakció (SBSE)

A peszticidek koncentrációjának vízmintákban történő meghatározásához napjainkban elterjedten használt gyors, egyszerű és oldószermentes extrakciós eljárás a szilárd fázisú mikroextrakció (SPME), melyet Pawliszyn és munkatársai fejlesztettek ki 1989-ben [102, 103]. Az SPME egy extrakciós szálát használ, mely egy polimer fázissal – gyakran polidimetilsziloxán filmmel (PDMS) – bevont kvarczszál, melynek hossza kb. 1-2 cm. A filmbevonat minősége (polaritása) és vastagsága a feladat jellegétől függően változtatható, így az elválasztás szelektívvé tehető. A szálát belemerítve a mintaoldatba vagy annak gőzterébe megoszlás jön létre a folyadék- vagy a gőzfázis és az extrakciós szál között. Az adszorpciós egyensúly beállta után (mely általában néhány perc és a minta keverésével elősegíthető) a mikroextrakciós szálát a GC injektorba helyezve az adszorbeálódott komponensek hő hatására deszorbeálódnak. Az SPME technika elsősorban gázkromatográffal kapcsolható, és ideális a tömegspektrometriás detektálással való meghatározáshoz, de használható HPLC-vel, HPLC-MS-el történő mérésekhez is. A SPME technika MS detektálással kapcsolt széles körű alkalmazási lehetőségeit és a különböző SPME módszerek analitikai jellemzőit foglalta össze Vas és Vékey [104]. Górecki, Mindrup és Pawliszyn [105] 11 laboratórium részvételével szervezett laboratóriumok közötti vizsgálattal bizonyította, hogy a manuális SPME, melyet GC-MS detektálás követett, használható eljárás a növényvédő szerek nyomnyi mennyiségének meghatározására vízből. A laboratóriumok azonos kísérleti protokollal dolgoztak, azonos kromatográfiás kolonnát és mikroextrakciós szálát használtak és azonos mintából hajtották végre a méréseket. A szilárd fázisú mikroextrakciót befolyásoló különböző paraméterek hatását vizsgálták Dugay és munkatársai [106] peszticidek vízmintákból történő analízise esetében. Négy különböző típusú mikroextrakciós szál alkalmazásával végezték vizsgálataikat 12 nitrogén- és foszfortartalmú növényvédő szer hatóanyag vonatkozásában, melyek vízzoldékonysága és hidrofóbicitása elég széles tartományba esett. Tanulmányozták a filmbevonat minőségének, a film vastagságának és a meghatározandó anyag tulajdonságainak hatását az egyensúly kialakulására és a megoszlási hányadosra.

Az SPME technikával azonos elven alapuló eljárás a stir bar (keverőbabás) extrakció (SBSE). Az SBSE esetében egy polidimetil-sziloxánnal (PDMS) bevont mágneses keverőbabát helyeznek a vízminta 1-250 mL-es részletébe és előre meghatározott ideig kevertetik vele a mintát. Ezalatt az SPME-hez hasonlóan a vízben lévő vizsgálandó komponensek (esetünkben a peszticidek) vonatkozásában megoszlási egyensúlyi állapot alakul ki a polimer felület és a vízminta között. A mérendő komponensek ezután hő hatására deszorbeálthatók a GC injektorban vagy oldószerrel leoldhatók a HPLC-s analízishez [107]. Az eljárás és megfelelő berendezései a Gerstel cégnél Twister márkanéven kerültek forgalomba. Az SBSE módszer több mint 400 növényvédő szer hatóanyag különböző mintamátrixokból (víz, különböző italok, zöldség-, gyümölcsfélék és bérbiételek) történő monitor vizsgálatához való alkalmazását írják le Sandra és munkatársai [108]. A szilárd minták esetében metanollal történő extrakciót végeztek, majd az extraktum 1 mL-es részletéhez 10 mL víz hozzáadása után a folyadékmintákhoz hasonlóan hajtották végre a keverőbabás extrakciót. Az eljárás során a peszticidek „visszanyerhetőségét” az oktanol-víz megoszlási hányadoson (K_{ow}) alapuló kalkulációs eljárással („SBSE recovery calculator”) számították ki [109]. A kalkulációs eljárás a minta mennyiségéből, a keverőbabán lévő PDMS fázis mennyiségéből és a meghatározandó komponens K_{ow} értékéből számol. A számolt értékek vízből történő kinyerésre és az egyensúlyi körülményekre vonatkoznak. Itt kell megjegyezni, hogy ezek a számított értékek nem tekinthetők a növényvédőszer-maradék analitikai vizsgálatokban használatos visszanyerési értékeként, melyek a mintamátrixhoz történő hozzáadásos vizsgálatok során méréssel meghatározott értékek és az alkalmazott eljárás pontosságának meghatározására alkalmasak, szórásuk pedig becslést ad a módszer precizitására. A stir bar módszer esetén a mérés pontosságára következtetést csak a mátrix addíciós kalibráció linearitás vizsgálatából lehet levonni.

León és munkatársai 35 komponens, – köztük 30 különböző típusba tartozó növényvédő szer hatóanyag – vízmintákból stir bar módszerrel és azt követően GC-MS méréssel történő meghatározásának optimalizálását végezték el [110]. A deszorpció hőmérsékletének, idejének, gázsebességének, az extrakció során a kisózás mértékének, a hozzáadott metanol mennyiségének, a mintamennyiségnek, a PDMS bevonat mennyiségének, az extrakció időtartamának és a keverés sebességének a hatását vizsgálták a komponensek által adott jel nagyságára. Újabb, 2005 végén megjelent munkájukban ismertették az eljárás validálását is, melynek során meghatározták a fent említett 35 komponens vonatkozásában a kimutatási határt és a linearitást felszíni víz mintamátrix használatával, valamint az ismételhetséget, a

reprodukálhatóságot és a mérés összesített bizonytalanságát két koncentráció szinten (50 ng/L és 500 ng/L) felszín alatti, felszíni és csapvíz esetében [111].

2.3.2. *Az extraktumok tisztítása*

A vízmintákból SPE eljárással kapott extraktumok további tisztításának szükségességét számos tényező határozza meg. Ilyenek például a vízminta típusa (talaj-, felszíni, ivóvíz), a mérendő koncentrációsint, a detektálási módszer és az extrakciós módszer szelektivitása. Ivóvizek esetében rendszerint nem szükséges tisztítás. A peszticidek vizsgálata során alkalmazott tisztítási eljárások zömét a növényi extraktumok tisztítására dolgozták ki, de jól alkalmazhatók a vízminták analízise során is. A legelterjedtebben alkalmazott módszerek az adszorpciós és a gél permeációs kromatográfia (GPC). Adszorpciós kromatográfia végrehajtható szilikagél, alumínium-oxid, magnéziumoxid, Florisil (szintetikus magnézium-szilikát), szén és kevert tölteteken. Az elválasztás főként az anyagok polaritásának megfelelően, frakciószedéssel valósítható meg [69]. Florisil használatát írták le többek között Lopez-Avila és mtsai [112], valamint Hinckley és mtsai [51]. Több kutató írt le szilikagél oszlopon történő tisztítást [113], sokszor on line megvalósítással [114]. Szilikagél oszlop tisztítást használtak huminsavak eltávolítására is [115, 116]. HPLC detektálás esetén a peszticidek retenciós viselkedésének figyelembevételével, kellő körültekintéssel alkalmazható a 'kolonnaváltás' technikája, mint tisztítási módszer [117]. A hidrofób gél permeációs kromatográfia (GPC) univerzális tisztítási módszerként használatos a növényvédőszer-maradék analitikában. Specht és Tillkes több, mint 400 hatóanyag esetén tett közzé elúciós adatokat GPC eljárással és a korábban említettek szerint szilikagél oszloppal végrehajtott tisztításra vonatkozóan [118, 113].

2.3.3. *A növényvédő szer hatóanyagok detektálási módszerei*

A szelektív gázkromatográfiás detektorok a peszticidek vízmintákból történő meghatározási módszereinek nélkülözhetetlen elemét alkotják. A detektálás alapja a vizsgálandó molekulában található heteroatom illetve funkciós csoport. A 2.3.1. táblázat tartalmazza a növényvédőszer-maradék analitikában általánosan használt konvencionális detektorokat és szelektivitásukat [119].

2.3.1. táblázat: Peszticidek meghatározására alkalmas hagyományos GC detektorok

Detektor	Szelektivitás
Elektronbefogási detektor (ECD)	Halogének, CN, NO ₂ , és egyéb elektronbefogásra képes csoportok
Nitrogén-foszfor detektor (NPD)	Nitrogén és foszfor
Elektrolitikus vezetőképességi detektor (ELCD)	Halogének, kén, nitrogén
Lángfotometriás detektor (FPD)	Foszfor, kén, ón

A hagyományos GC detektorok környezeti mintákra – közöttük a vízmintákra – történő alkalmazása során az érzékenységüket és szelektivitásukat együttesen kell tekintetbe venni. Az ECD detektor a legérzékenyebb, de nem a legszelektívebb. Az NPD detektor szelektívebb, de kevésbé érzékeny, és a gyártótól (az ionforrás felépítésétől) függően nagy különbséget mutat a nitrogénre és foszforra vonatkozó érzékenységet illetően.

Abszorpciós spektrofotometriás megoldást jelent a Fourier-transzformációs infravörös detektálás (FTIR), mely kitűnő lehetőséget ad a szerves molekulák minőségi azonosítására [120]. Számos alkalmazása ismert a környezeti analízisben, többek között az EPA 8410 módszere [121].

Az atomemisziós, vagy plazma emissziós (AED) detektálás egy érzékeny multielem detektálási módszer a gázkromatográfiában, mely számos előnnyel bír a hagyományos detektorokhoz képest. Egyik ezek közül, hogy a hélium kivételével minden elemre alkalmazható [122]. Az AED detektorok lényegében úgy működnek, hogy a szerves molekulában lévő atomok gerjesztése révén emittált fény intenzitását mérjük [123]. A gerjesztéshez szükséges nagy energiát azonban csak a plazma atomemisziós megoldások képesek biztosítani, melyhez He-plazmát használnak. Egy diódasoros detektorral mérve az intenzitásváltozásokat az adott molekula elemösszetételére lehet következtetni. Eredetileg nagyobb karriernek nézett elébe ez a megoldás. A GC-MS technika gyors fejlődésével és az egyre kisebb, érzékenyebb és problémamentesebb tömegspektrometriás detektorok elterjedésével azonban sokat veszített gyakorlati jelentőségéből.

A tömegspektrometriás detektorral kapcsolt gázkromatográfiás technika (GC-MS) régóta használt megerősítő vizsgálatokra a peszticid analízisben. Az elektronütközéses ionforrással (EI), valamint pozitív és negatív kémiai ionizációval (PCI és NCI) végrehajtott GC-MS módszer konfirmációs eljárásként való használatáról a növényvédő szer maradék analitikában jó áttekintést készített Barcelo [124]. A mai GC-MS készülékek már viszonylag könnyen

elérhetők a szermaradék analitikusok számára, valamint jóval könnyebben kezelhető és fenntartható berendezések, mint elődeik. Emiatt vízminták analízisére is széles körben elterjedt a GC-MS módszer a gázkromatográfiásan mérhető hatóanyagok vonatkozásában, megerősítő vizsgálatokra és sok komponenst átfogó szűrővizsgálatok végrehajtására egyaránt. Ezen a területen való alkalmazásáról részletes leírást ad a Stan és Heberer által összeállított áttekintő tanulmány [125].

A GC-s technikák számos hatóanyagtípusra jól használhatók, van azonban néhány vegyületcsoport, melyekre azok eredeti formájában – a termikus instabilitásuk vagy a kevésbé illékony voltuk miatt – nem alkalmazhatók közvetlenül. Ezekre tipikus példák találhatók a 2.3.2. táblázatban [126]. Az ilyen vegyületek detektálása származékképzést követő GC-s módszerekkel, illetve származékképzés nélkül vékonyréteg-kromatográfiás vagy folyadékkromatográfiás mérésekkel valósítható meg.

2.3.2. táblázat: GC-s módszerekkel nem mérhető hatóanyagcsoportok és vegyülettípusok

Vegyületcsoport	Példák a csoportba tartozó vegyülettípusokra ill. vegyületekre
Savas gyomirtó szerek	fenoxi-alkánsavak, benzoésavak, propionsavak
Poláris gyomirtó szerek	paraquat, diquat, glifozát
Fenil-karbamid gyomirtó szerek	diuron, fenuron, izoproturon, neburon
Szulfonil-karbamid gyomirtó szerek	klórszulfuron, metszulfuron
Oxim-karbamát rovarölő szerek	aldikarb, oxamil
Benzimidazol gombaölő szerek	benomil, karbendazim
Ditiokarbamát gombaölő szerek	maneb, mankoceb, cineb
Poláris gombaölő szerek	triforin, fosetil-Al

A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia széles körű térhódítása előtt a vékonyréteg-kromatográfia – különböző specifikus előhívási eljárásokat alkalmazva – elterjedten használt módszer volt a peszticid analízisben. Ambrus és a magyar növényvédelmi hálózat munkatársai 188 hatóanyag meghatározására alkalmas TLC rendszert dolgoztak ki [127].

A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC) napjainkban egyre nagyobb mértékben használatos eljárás a növényvédő szer hatóanyagok vízmintákból történő meghatározása terén, melyhez hozzájárult a különböző bomlástermékek vizsgálatának szükségessége is. A detektálás történhet ultraibolya hullámhossz tartományban működő (UV),

fluorescenciás (FS), elektrokémiai (EC), diódasoros (DAD, PDA) és tömegspektrometriás (MS) detektorral a feladat jellegétől és a rendelkezésre álló berendezéstől függően [119].

A HPLC-MS kapcsolt technika használatáról peszticidek vízmintákból történő mérésére Voykser és Keever készített átfogó tanulmányt [128]. Ugyanerre a feladatra a termospray ionizáció alkalmazhatóságát és egy 150 hatóanyagot lefedő multimódszer kidolgozását mutatja be Volmer és Levsen [129].

3. Célkitűzés

A szerves szintetikus növényvédő szerek széles körű alkalmazása miatt a hatóanyagok számos hidrológiai rendszerben kimutathatók világszerte. A talajvíz, mint ivóvízbázis szennyeződése mindenütt országos jelentőségű kérdés. Az Európai Unió tagországaiban is jelentős mértékű a felszín alatti vizek részaránya az ivóvíz szolgáltatásban. Ezért került kiadásra a 2000/60/EK irányelv [130], annak érdekében, hogy Európa-szerte biztosítsák a talajvizek jó kémiai állapotát. Az irányelv célja, hogy hozzájáruljon a veszélyes anyagok vízbe történő kibocsátásának fokozatos csökkentéséhez. Az irányelv mellékleteként kiadott 2455/2001/EK számú határozat [131] tartalmazza azoknak a hatóanyagoknak a listáját, melyeket kiemelten figyelemmel kell kísérni a talajvíz-elemzések során.

Munkám egyik célja az, hogy a fenti jogszabályok, valamint egyéb rendelkezésre álló információk – például a 2003-ban készült IUPAC jelentésben [132] szereplő adatok – birtokában kialakítsam a jelenleg a felszíni- és talajvíz-monitoring rendszerben vizsgálandó hatóanyagok körét. Természetesen ennek a listának az alapját a Magyarországon alkalmazott növényvédő szer készítmények adják, melyekhez a Növény- és Talajvédelmi Szolgálatok körzeti felügyelői gyűjtenek adatokat, és felhasználhatók a gazdálkodók permetezési naplóinak adatai is. Ajánlatos számításba venni továbbá a korábbi évek monitoring vizsgálatainak tapasztalatait, és a hálózatunk analitikai laboratóriumaiban végzett különböző modell kísérletek eredményeit is. Ezen túlmenően figyelembe veendők az Európai Unió 91/414/EGK irányelvének [4] és az azzal összhangban kiadott 89/2004. (V.15.) FVM rendeletnek [5] a növényvédő szerek forgalomba hozatalának és felhasználásának engedélyezéséről szóló előírásai. A vizsgálandó hatóanyagok körének meghatározásánál további alapvető szempont a hatóanyagok környezeti viselkedése és a mozgásukra, biológiai ill. kémiai lebomlásukra, metabolizmusukra vagy tartós megmaradásukra (perzisztenciájukra) vonatkozóan rendelkezésre álló információk. Egyes hatóanyagok esetében, amelyeknél a tanulmányozott irodalom alapján indokolt, és a módszerek ezt lehetővé teszik, a vizsgálatokat a metabolitjaikra is ki kell terjeszteni.

Munkám másik alapvető célja, hogy a kiválasztott komponensek meghatározásához olyan vizsgálati módszert, illetve módszereket dolgozzak ki, – mind a hatóanyagok vízmintákból történő kinyerése, mind azok műszeres mérése tekintetében – melyek megfelelnek a mai kor követelményeinek a módszer teljesítményjellemzőit illetően, valamint az alkalmazásukkal kapott mérési eredmények felhasználhatók a jogszabályokban és egyéb előírásokban a felszíni- és felszín alatti vizekre megfogalmazott határértékkel való összevetésre. A

különböző módszerek értékelésénél és a megfelelő módszer kiválasztásánál a következő szempontokat ajánlatos figyelembe venni:

- legyen alkalmas minél több fontosnak ítélt hatóanyag és a jelentősebb metabolitok vizsgálatára
- legyen megfelelően szelektív a mintákban előforduló szennyeződések kizárása érdekében
- legyen széleskörűen használható a mintamátrixokat illetően (az ország különböző részeiről származó felszíni- és talajvizek)
- legyen gyors és könnyen kivitelezhető, minél kevesebb vegyszer felhasználásával
- legyen megfelelően érzékeny a vonatkozó határértékek alatti mérések biztosításához
- használata során kapjunk helyes, pontos, jól ismételhető és reprodukálható mérési eredményeket.

A meghatározásokhoz használt extrakciós módszerek tekintetében a kezdetben alkalmazott folyadék-folyadék megoszlatásos eljárást napjainkra felváltotta a szilárd fázisú extrakciós módszerek használata. Így kutatómunkámban is elsősorban ezek összehasonlítására és a vizsgált eljárások közül a legmegfelelőbb kiválasztására, valamint annak megfelelőségi vizsgálatára (validálására) törekszem.

A hatóanyagok minőségi és mennyiségi meghatározásához használt detektálási módszereket illetően is a konvencionális (GC-NPD, GC-ECD, TLC, HPLC-UV) eljárások helyett a tömegspektrometriás kapcsolt technikák (GC-MS, LC-MS/MS) kerülnek előtérbe. Így fontos ezeknek a lehetőségeknek a minél szélesebb körben történő bevonása az előttem álló feladatok megoldásába.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

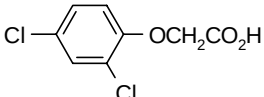
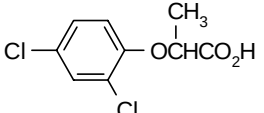
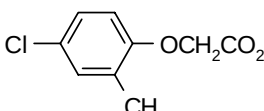
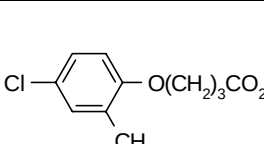
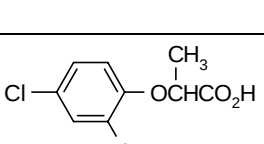
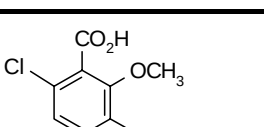
4.1.1. A vizsgált növényvédő szer hatóanyagok és metabolitok

A kutatómunkám az alábbi táblázatokban szereplő hatóanyagoknak különböző vízmintákból történő meghatározására terjedt ki. Az *4.1.1. táblázatban* a vizsgált savas tulajdonságú gyomirtó szer hatóanyagokat, a *4.1.2. táblázatban* a nem savas karakterű gyomirtó szereket, a *4.1.3. táblázatban* pedig a mérésekbe bevont rovarölő szer típusú vegyületeket tüntettem fel (melyek szintén nem savas természetűek). A későbbiekben a vizsgálatok egyes hatóanyagok bizonyos bomlástermékeire is kiterjedtek, melyeket a *4.1.4. táblázatban* szerepeltettem. A táblázatokban a vegyületek azonosító adatait, alapvető tulajdonságait, valamint a mérésekhez használt analitikai standardok származását és tisztaságát adtam meg.

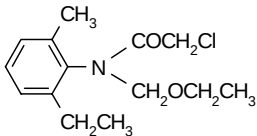
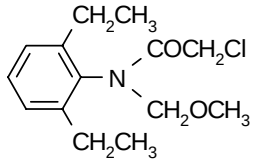
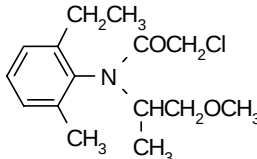
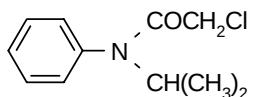
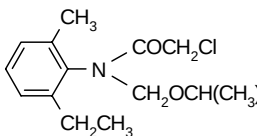
A *4.1.1.*, a *4.1.2.* és a *4.1.3. táblázatban* szereplő jellemzők – az alkalmazott standardokra vonatkozó adatokat kivéve – a The Pesticide Manual [133] című kézikönyvből származnak. A *4.1.4. táblázat* kitöltéséhez a bomlástermékekre vonatkozó információkat a PESTANAL[®] internetes honlapján elérhető adatbázisból [134], a külön megjelölt adatokat pedig a ChemFinder adatbázisából [135] töltöttem le. A használt standardokra vonatkozó információkat minden esetben az anyagok minőségbizonylatai tartalmazták.

A *4.1.5.* és *4.1.6. táblázatban* szereplő, a vizsgált növényvédő szer hatóanyagok és metabolitok környezeti viselkedése szempontjából fontos paramétereket elsősorban a T.R. Roberts által szerkesztett Metabolic Pathways of Agrochemicals [136] című kiadványból gyűjtöttem ki. További adatokat még a The Pesticide Manual [133], Chem Finder [135] és SRC [137] adatbázisok, mint irodalmi források szolgáltattak. Mivel az említett jellemzők általában különböző laboratóriumi és szabadföldi kísérletek során kerülnek meghatározásra, ezért az egyes szerzők által publikált adatok eltérőek. Emiatt a táblázatokban a szereplő adatok forrását is feltüntettem, amennyiben az nem a Roberts által szerkesztett Metabolic Pathways of Agrochemicals című könyvből [136] származik.

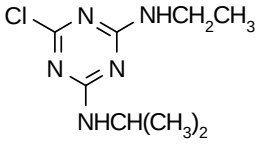
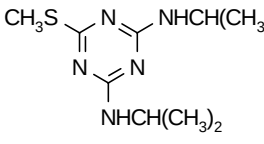
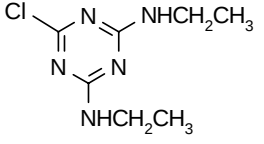
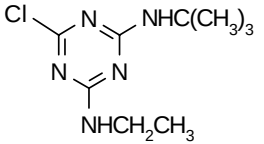
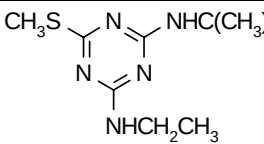
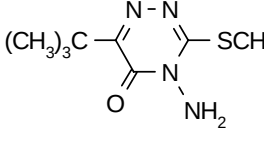
4.1.1. táblázat: A vizsgált savas jellegű gyomirtó szer hatóanyagok

Vegyület típus	Hatóanyag megnevezése	CAS szám	Szerkezeti képlet	IUPAC név	Összegképlet	Molekula-tömeg	A felhasznált standard	
							származása	tisztasága (%)
fenoxi-alkánsav	2,4-D	94-75-7		(2,4-dichlorophenoxy)acetic acid	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221,0	BASF Limburgerhof, Németország	99,7
	diklórprop (2,4-DP)	7547-66-2		(<i>RS</i>)-2-(2,4-dichlorophenoxy)propionic acid	C ₉ H ₈ Cl ₂ O ₃	235,1	BASF Limburgerhof, Németország	99,9
	MCPA	94-74-6		(4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid	C ₉ H ₉ ClO ₃	200,6	Budapesti Vegyiművek Rt.	98,3
	MCPB	94-81-5		4-(4-chloro- <i>o</i> -tolyloxy)butyric acid	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₃	228,7	Institute of Industrial Organic Chemistry Warsaw, Lengyelország	99,8
	mekoprop	7085-19-0		(<i>RS</i>)-2-(4-chloro- <i>o</i> -tolyloxy)propionic acid	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	214,6	Nufarm Gmbh Linz, Ausztria	99,8
benzoesav	dikamba	1918-00-9		3,6-dichloro- <i>o</i> -anisic acid	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221,0	Syngenta Crop Protection Münchwilen, Svájc	99,6

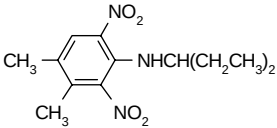
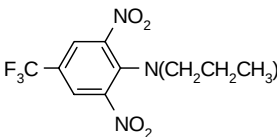
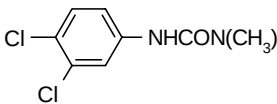
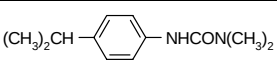
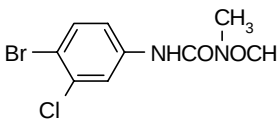
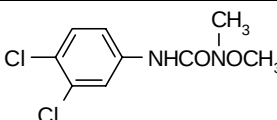
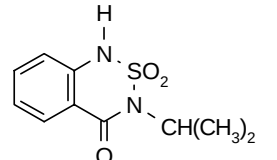
4.1.2. táblázat: A vizsgált nem savas jellegű gyomirtó szer hatóanyagok

Vegyület típus	Hatóanyag megnevezése	CAS szám	Szerkezeti képlet	IUPAC név	Összegképlet	Molekula-tömeg	A felhasznált standard	
							származása	tisztasága (%)
klór-acetanilid	acetoklór	34256-82-1		2-chloro- <i>N</i> -ethoxymethyl-6'-ethylacetanilide	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	269,8	Monsanto Lindberg, St Lois	99,9
	alaklór	15972-60-8		2-chloro-2',6'-diethyl- <i>N</i> -methoxymethylacetanilide	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	269,8	PESTANAL® Riedel-de Haën	99,9
	metolaklór	51218-45-2		2-chloro-6'-ethyl- <i>N</i> -(2-methoxy-1-methylethyl)acetanilide	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	283,8	Chem Service	96,8
	propaklór	1918-16-7		2-chloro- <i>N</i> -isopropylacetanilide	$C_{11}H_{14}ClNO$	211,7	Monsanto Lindberg, St Lois	99,5
	propizoklór	86763-47-5		2-chloro-6'-ethyl- <i>N</i> -isopropoxymethylacetanilide	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	283,8	Nitrokémia 2000 Rt.	99,0

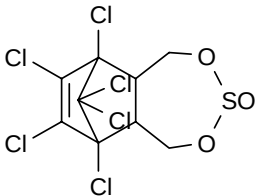
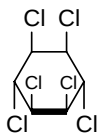
4.1.2. táblázat, folytatás

Vegyület típus	Hatóanyag megnevezése	CAS szám	Szerkezeti képlet	IUPAC név	Összegképlet	Molekula-tömeg	A felhasznált standard	
							származása	tisztasága (%)
1,3,5-triazin	atrazin	1912-24-9		6-chloro- <i>N</i> ² -ethyl- <i>N</i> ⁴ -isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215,7	Chem Service	98,0
	prometrin	7287-19-6		<i>N</i> ² , <i>N</i> ⁴ -di-isopropyl-6-methylthio-1,3,5-triazine-2,4-diamine	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241,4	Oxon, Milánó	98,72
	simazin	122-34-9		6-chloro- <i>N</i> ² , <i>N</i> ⁴ -diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201,7	Dr. Ehrenstorfer Augsburg	99,2
	terbutilazin	5915-41-3		<i>N</i> ² - <i>tert</i> -buthyl-6-chloro- <i>N</i> ⁴ -ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	229,7	Oxon, Milánó	99,27
	terbutrin	886-50-0		<i>N</i> ² - <i>tert</i> -buthyl- <i>N</i> ⁴ -ethyl-6-methylthio-1,3,5-triazine-2,4-diamine	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241,4	Novartis Münchwilen, Svájc	99,8
1,2,4-triazinon	metribuzin	21087-64-9		4-amino-6- <i>tert</i> -buthyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	214,3	Bayer AG Leverkusen	93,8

4.1.2. táblázat, folytatás

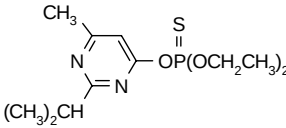
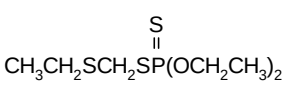
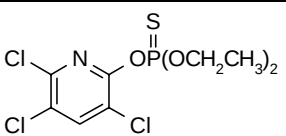
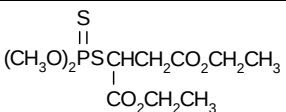
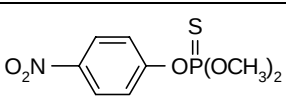
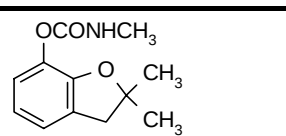
Vegyület típus	Hatóanyag megnevezése	CAS szám	Szerkezeti képlet	IUPAC név	Összegképlet	Molekula-tömeg	A felhasznált standard	
							származása	tisztasága (%)
dinitro-anilin	pendimetalin	40487-42-1		<i>N</i> -(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidine	$C_{13}H_{19}N_3O_4$	281,3	BASF Limburgerhof	99,9
	trifluralin	1582-09-8		α, α, α -trifluoro-2,6-dinitro- <i>N,N</i> -dipropyl- <i>p</i> -toluidine	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	335,3	Budapesti Vegyiművek Rt.	99,97
karbamid	diuron	330-54-1		3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	233,1	Nitrokémia 2000 Rt.	99,3
	izoproturon	34123-59-6		3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea	$C_{12}H_{18}N_2O$	206,3	Aventis	99,7
	klórbromuron	13360-45-7		3-(4-bromo-3-chlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea	$C_9H_{10}BrClN_2O_2$	293,5	Chem Service	98,0
	linuron	330-55-2		3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	249,1	Aventis	99,5
benzo-tiadiazinon	bentazon	25057-89-0		3-isopropyl-1 <i>H</i> -2,1,3-benzothiadiazin-4(3 <i>H</i>)-one 2,2-dioxide	$C_{10}H_{12}N_2O_3S$	240,3	BASF Limburgerhof	99,6

4.1.3. táblázat: A vizsgált rovarölő szer hatóanyagok

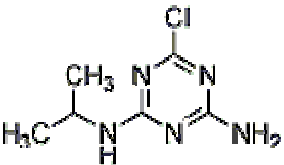
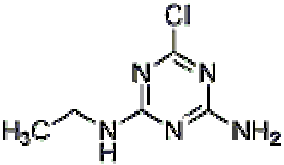
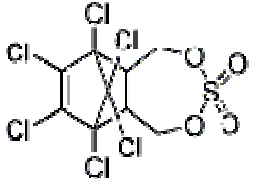
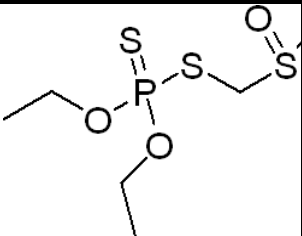
Vegyület típus	Hatóanyag megnevezése	CAS szám	Szerkezeti képlet	IUPAC név	Összegképlet	Molekula-tömeg	A felhasznált standard	
							származása	tisztasága (%)
klórozott szénhidrogén	endoszulfán ¹	115-29-7		(1,4,5,6,7,7-hexachloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylenebismethylene) sulfite	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406,9	Bayer Frankfurt am Main	99,3
	α-endoszulfán	959-98-8		3α,5αβ,6α,9α,9αβ- (1,4,5,6,7,7-hexachloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylenebismethylene) sulfite			PESTANAL [®] Riedel-de Haën	99,6
	β-endoszulfán	33213-65-9		3α,5αα,6β,9β,9αα- (1,4,5,6,7,7-hexachloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylenebismethylene) sulfite			PESTANAL [®] Riedel-de Haën	99,9
	lindán (gamma-HCH)	58-89-9		1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,8	Chem Service	99,5

¹ Az endoszulfán hatóanyagra vonatkozó adatok az alfa és béta izomer keverékére értendők. Az alfa és béta izomer aránya a keverékben kb. 2:1 (azaz két rész alfa és egy rész béta).

4.1.3. táblázat, folytatás

Vegyület típus	Hatóanyag megnevezése	CAS szám	Szerkezeti képlet	IUPAC név	Összegképlet	Molekula-tömeg	A felhasznált standard	
							származása	tisztasága (%)
szerves foszforsav-észter	diazinon	333-41-5		<i>O,O</i> -diethyl <i>O</i> -2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl phosphorothioate	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	304,3	Nippon Kayaku Tokió, Japán	99,5
	forát	298-02-2		<i>O,O</i> -diethyl <i>S</i> -ethylthiomethyl phosphorodithioate	$C_7H_{17}O_2PS_3$	260,4	BASF Limburgerhof	97,6
	klórpírifosz	2921-88-2		<i>O,O</i> -diethyl <i>O</i> -(3,5,6-trichloro-2-pyridyl) phosphorothioate	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	350,6	PESTANAL® Riedel-de Haën	99,2
	malation	121-75-5		<i>S</i> -1,2-bis(ethoxycarbonyl)ethyl <i>O,O</i> -dimethyl phosphorodithioate	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	330,3	PESTANAL® Riedel-de Haën	97,3
	metilparation	298-00-0		<i>O,O</i> -dimethyl <i>O</i> -(4-nitrophenyl) phosphorothioate	$C_8H_{10}NO_5PS$	263,2	Dr. Ehrenstorfer Augsburg	98,5
karbamát	karbofurán	1563-66-2		2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl methylcarbamate	$C_{12}H_{15}NO_3$	221,3	Agro Chemie	98,0

4.1.4. táblázat: A vizsgált metabolitok

Anyavegyület	Metabolit	CAS szám	Szerkezeti képlet	Kémiai név	Összegképlet	Molekulatömeg	A felhasznált standard	
							származása	tisztasága (%)
atrazin	atrazin-dezetil	6190-65-4		2-amino-4-chloro-6-isopropylamino-1,3,5-triazine	$C_6H_{10}ClN_5$	187,6	PESTANAL [®] Riedel-de Haën	99,9
	atrazin-dezizopropil	1007-28-9		2-amino-4-chloro-6-ethylamino-1,3,5-triazine	$C_5H_8ClN_5$	173,6	PESTANAL [®] Riedel-de Haën	96,3
endo-szulfán	endoszulfán-szulfát	1031-07-8		6,7,8,9,10,10-hexachloro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepin 3,3-dioxide [125]	$C_9H_6Cl_6O_4S$	422,9	PESTANAL [®] Riedel-de Haën	97,7
forát	forát-szulfon	2588-04-7		<i>O,O'</i> -diethyl <i>S</i> -ethylsulfonmethyl phosphorodithioate [125]	$C_7H_{17}O_4PS_3$	292,4	PESTANAL [®] Riedel-de Haën	96,9

4.1.2. A vizsgált növényvédő szer hatóanyagok és metabolitok fizikai-kémiai és környezeti tulajdonságai

A hatóanyagoknak a talajba, a felszíni és felszín alatti vízbe jutásában meghatározó szerepet játszó paramétereket – melyek befolyásolják a vegyületek további sorsát a talaj-víz rendszerekben – a 4.1.5. táblázatban foglaltam össze [133, 136]. A metabolitokra vonatkozóan ezek az adatok a 4.1.6. táblázatban találhatók [137]. Ezek a tényezők a következők: vízzoldhatóság, n-oktanol-víz megoszlási hányados logaritmusa ($\log K_{ow}$), savi disszociációs állandó negatív logaritmusa (pK_a), felezési idő talajban (DT_{50}) és az összes szerves széntartalomra vonatkoztatott adszorpciós koefficiens (K_{oc}). A nem ionizálódó molekulák esetén pK_a érték természetesen nem szerepel.

4.1.5. táblázat: A vizsgált vegyületek fizikai-kémiai és környezeti tulajdonságai

Vegyület típus	Hatóanyag megnevezése	Oldhatóság vízben (mg/L)	$\log K_{ow}$ (25 °C)	pK_a	Felezési idő (DT_{50}) talajban (nap) [133]	K_{oc} (mL/g)
fenoxi-alkánsav	2,4-D	311 (pH1, 25°C)	2,58-2,83 (pH1)	2,73	< 7	60
	diklórprop	350 (20°C)	59,1	3,00	21-25	50
	MCPA	395 [133] (pH1, 25°C)	2,75 (pH1)	3,07	< 7	10
	MCPB	0,11 [133] (pH5, 20°C)	>2,37 (pH5) [133]	4,84 [133]	5-7	
	mekoprop	734 (25°C)	1,26	3,78 (20-25°C)	7-13	12-25
benzoesav	dikamba	6500 (25°C)	0,60 (pH5)	1,91	< 14	2
klór-acetanilid	acetoklór	233 (25°C)	2,48	-	8-18	130-140
	alaklór	170 (pH7, 20°C)	3,09	-	1-30	122
	metolaklór	488 (25°C)	2,9	-	20	121-309
	propaklór	613 (25°C)	2,30	-	4	35-92
	propizoklór	184 (20°C) [133]	3,5 (20°C) [133]	-	10-15	333,3; 364,4; 493,5 [133]

4.1.5. táblázat, folytatás

Vegyület típus	Hatóanyag megnevezése	Oldhatóság vízben (mg/L)	log K_{ow} (25 °C)	p K_a	Felezési idő (DT ₅₀) talajban (nap) [133]	K_{oc} (mL/g)
1,3,5-triazin	atrazin	33 (pH7, 22°C)	2,5 ¹	1,7 (bázis)	16-77 (medián 41)	39-155
	prometrin	33 (25°C) [133]	3,1 ¹ [133]	4,1 (bázis) [133]	14-158 (medián 50)	400 [133]
	simazin	6,2 (22°C)	2,1 ¹	1,7 (bázis)	27-102 (49)	20-180
	terbutilazin	8,5 (20°C)	3,04 ¹	2,0 (bázis)	30-60	162-278
	terbutrin	22 (20°C)	3,65 ¹	4,3 (bázis)	14-50	330-1060
1,2,4-triazinon	metribuzin	1050 (20°C)	1,575	1 (bázis)		0,6-31,7
dinitroanilin	pendimetalin	0,3 (20°C)	5,18	-	3-4 hónap	5000-17200
	trifluralin	0,22 (25°C)	5,07	-	57-126	6400-13400
karbamid	diuron	42 (25°C)	2,85	-	90-180	400
	izoproturon	65 (22°C)	2,48	-	6-28	125
	klórbromuron	35 (20°C)	3,09	-	8-28 hét	500
	linuron	81 (25°C)	3,0	-	2-5 hónap	400-900
benzo-tiadiazinon	bentazon	570 [133] (pH7, 20°C)	0,77 (pH5) [133]	3,3 (24°C) [133]	17,8 (labor) 12 (terület)	13,3-176 [133]
klórozott szénhidrogén	endoszulfán ²	0,33 (22°C)	-	-	30-70	3000-20000
	α -endoszulfán	0,32 (22°C)	4,74 (pH5)	-		-
	β -endoszulfán	0,33 (22°C)	4,79 (pH5)	-		-
	lindán	7,3 (25°C)	3,72	-		900-1700
szerves foszforsav-észter	diazinon	60 (20°C)	3,3	-	11-21	500
	forát	50 (25°C)	3,92	-	7-10	543-1660
	klórpirifosz	1,4 (25°C)	4,7	-	10-120	6000
	malation	145 (25°C)	2,75	-		405
	metilparation	55 (20°C)	3,0	-		240
karbamát	karbofurán	320 (20°C)	1,52	-	30-60	22

Jelmagyarázat a 4.1.5. táblázathoz:

¹ A nem ionizált formára vonatkozó adat.

² Az endoszulfán hatóanyagra vonatkozó adatok az alfa és béta izomer keverékére értendők.

Az alfa és béta izomer aránya a keverékben kb. 2:1 (azaz két rész alfa és egy rész béta).

4.1.6. táblázat: A vizsgált metabolitok fizikai-kémiai tulajdonságai

Anyavegyület	Metabolit	Oldhatóság vízben (mg/L)	log K_{ow} (25 °C)	pK _a
atrazin	atrazin-dezetil	3200 (22°C)	1,51	1,3–1,65
	atrazin-dezizopropil	670 (22°C)	1,15	1,3–1,58
endoszulfán	endoszulfán-szulfát	0,48 (20°C)	3,66	-
forát	forát-szulfon	861 (20°C)	1,99	-

4.1.3. Mintaelőkészítéshez, extrakcióhoz szükséges anyagok

A különböző extrakciós módszerek esetén a minták előkészítéséhez és a hatóanyagok vízmintákból történő kinyeréséhez használt vegyszerek megnevezését, minőségét, a gyártó illetve szállító megnevezését és a termék rendelési azonosítóját a 4.1.7. táblázatban soroltam fel az alkalmazott módszerek szerinti bontásban.

4.1.7. táblázat: A minták előkészítéséhez és a hatóanyagok kinyeréséhez szükséges vegyszerek

Alkalmazott extrakciós módszer	Vegyszer megnevezése, minősége	Szállító	Cikkszám
Folyadék-folyadék extrakció	acetón a.r.	Merck	100014
	dietil-éter a.r.	Merck	100921
	diklór-metán a.r.	Merck	106050
	n-hexán a.r.	Merck	104367
	kénsav a.r. 96%-os	Reanal	17769-1-01-65
	nátrium-klorid a.r.	Reanal	24640-1-01-38
	nátrium-szulfát vízmentes a.r.	Reanal	24942-1-01-38
SPE C18 oszlopon	Bakerbond C18 oszlop (500mg/3mL)	J.T Baker	7020-03
	ecetsav-anhidrid a.r. 97%-os, frissen desztillált	Reanal	09220-1-01-65
	n-hexán a.r.	Merck	104367
	kálium-hidroxid a.r.	Reanal	18013-1-01-38
	metanol a.r.	Merck	106009
	nátrium-hidrogén-karbonát a.r.	Reanal	24530-1-01-38

4.1.7. táblázat, folytatás

Alkalmazott extrakciós módszer	Vegyszer megnevezése, minősége	Szállító	Cikkszám
SPE LiChrolut EN oszlopon	LiChrolut EN oszlop (200mg/3mL)	Merck	19870
	acetonitril isocratic grade Lichrosolv	Merck	114291
	metanol a.r.	Merck	106009
	nagy tisztaságú víz (Milli Q)	Millipore	-
	sósav 37 % a.r.	Merck	100317
SPE szén alapú oszlopon	Carboglyph TM oszlop (300mg/6mL)	Lida	2101-01
	CarboPrep 90 oszlop (500mg/6mL)	Restek	26092
	aszorbinsav a.r.	Reanal	18320-1-01-38
	diklór-metán a.r.	Merck	106050
	metanol a.r.	Merck	106009
	nagy tisztaságú víz (Milli Q)	Millipore	-
SPE C18/ENV+ rétegelt oszlopon	Isolute C18/ENV+ oszlop (400mg/6mL)	IST	935-0040-C
	aceton a.r.	Merck	100014
	metanol a.r.	Merck	106009
	sósav 37 % a.r.	Merck	100317
	nagy tisztaságú víz (Milli Q)	Millipore	-
SPE ISOLUTE ENV+ oszlopon	Isolute ENV+ oszlop (200mg/6mL)	IST	915-0020-C
	aceton a.r.	Merck	100014
	etil-acetát a.r.	Merck	109623
	hangyasav a.r.	Merck	100264
	n-hexán a.r.	Merck	104367
	metanol a.r.	Merck	106009
	nagy tisztaságú víz (Milli Q)	Millipore	-
	sósav 37 % a.r.	Merck	100317

4.1.4. A műszeres mérésekhez szükséges anyagok

A munkám során alkalmazott különböző műszeres mérési eljárások esetén használt vegyszerek megnevezését, minőségét, a gyártó illetve szállító megnevezését és a termék rendelési azonosítóját a módszerek szerinti bontásban a 4.1.8. táblázatban szerepeltettem.

4.1.8. táblázat: A műszeres mérések végrehajtásához szükséges vegyszerek

Alkalmazott mérési módszer	Vegyszer megnevezése, minősége	Szállító	Cikkszám
GC-ECD és GC-MS savas komponensekre	benzol a.r.	Merck	101783
	kálium-karbonát a.r.	Reanal	18040-1-08-38
	n-hexán a.r.	Merck	104367
	i-oktán a.r.	Merck	104727
	pentafluor-benzil-bromid a.r.	Aldrich	10105-2
	petroléter, a.r.	Merck	101775
	Szilikagél 60, Super I aktivitású (0,063-0,200 mm)	Merck	107754
GC-ECD nem savas típusú komponensekre	neutrális alumínium-oxid, V. aktivitású (0,063-0,200 mm)	Merck	101077
	n-hexán a.r.	Merck	104367
	i-oktán a.r.	Merck	104727
GC-NPD	i-oktán a.r.	Merck	104727
HPLC UVD	acetonitril isocratic grade	Merck	114291
TLC-Hill reakció	szilikagél 60 25 TLC lemez 20 x 20 cm	Merck	105721
	nátrium-tetraborát 10-hidrát a.r.	Reanal	24971-1-01-38
	2,6-diklórfenol-indofenol Na-só (DCPIP) a.r.	Reanal	01000-01-16
	glicerín 87 % a.r.	Reanal	11290-1-01-65
	szilikagél 60 25 TLC lemez 20 x 20 cm	Merck	105721
LC-MS/MS	acetonitril isocratic grade Lichrosolv	Merck	114291
	ammónium-acetát a.r.	Merck	101116
	hangyasav a.r.	Merck	100264
	metanol gradient grade Lichrosolv	Merck	106007

4.2. A kísérletek kivitelezése és az alkalmazott analitikai módszerek

4.2.1. Folyadék-folyadék extrakciós módszerek

4.2.1.1. Folyadék-folyadék extrakció nem savas jellegű komponensek meghatározásához

Az 1 liter előzőleg kézzel egy percig jól összerázott vízmintát két literes választótölcsérbe visszük, hozzáadunk 50 mL telített NaCl-oldatot és 10 mL n-hexánt. A hatóanyagokat 100 + 50 + 50 mL diklór-metánnal történő kirázással nyerjük ki.

A diklór-metános fázisokat egyesítjük, és vízmentes nátrium-szulfáton megszáritjuk.

Vákuumbepárló segítségével 2-3 mL-re bepároljuk az extraktumot, majd a diklór-metánt 10 mL aceton háromszori hozzáadásával és bepárlásával eltávolítjuk a maradékból.

A kapott maradékot a további műszeres mérésnek megfelelő mennyiségű és minőségű oldószerben vesszük fel. Gázkromatográfiás mérés esetében általában i-oktánt vagy n-hexánt, folyadékkromatográfiás mérés esetében acetonitrilt használunk. A vékonyrétegkromatográfiás méréseket az acetonos oldatból végezzük. Amennyiben a minta szennyezettsége illetve a gázkromatográfiás rendszer ezt szükségessé teszi további tisztítás végezhető. Erre GC-ECD mérések esetében lehet szükség.

4.2.1.2. Tisztítás neutrális alumínium-oxid oszlopon

10 mm belső átmérőjű, csappal ellátott kromatográfiás oszlopba 8 g dezaktivált neutrális alumínium-oxidot töltünk. Előnedvesítjük a töltetet 10 mL n-hexánnal és úgy állítjuk be a folyadékszintet az adszorbens felszíne felett, hogy az nedvesített maradjon.

A 4.2.1.1. pontban kapott extraktumból felviszünk az oszlop tetejére 500 mL eredeti mintának megfelelő mennyiséget 1 mL n-hexánban oldva. Eluáljuk a hatóanyagokat 30 mL n-hexánnal. (Csepegési sebesség: 1 csepp/sec.) Az eluátumot a további meghatározáshoz szükséges térfogatra pároljuk be.

4.2.1.3. Folyadék-folyadék extrakció savas komponensek meghatározásához

Az előkészített 1 liter vízmintát két literes választótölcsérbe vesszük. Vizes kénsav oldattal $\text{pH} = 1,8-2,0$ -re savanyítjuk, majd extraháljuk 3-szor 100 mL dietil-éterrel. A szerves fázisokat egyesítjük, vízmentes nátrium-szulfáton megszáritjuk, majd vákuumbepárló segítségével 2-3 mL-re bepároljuk. Az extraktumból a savas komponenseket származékképzés után GC-ECD detektálással határozzuk meg.

4.2.1.4. Pentafluor-benzil-bromid származék előállítása fenoxi alkánsavak esetén

500 mL eredeti mintának megfelelő mennyiségű extraktumot 2 mL acetonban oldunk, majd 25 mg (előzőleg 110 °C-on 2 órán keresztül szárított) kálium-karbonátot és 0,2 mL 1 m/v %-os acetonos pentafluor-benzil-bromid oldatot adunk hozzá. Az elegyet 60 °C-on 15-20 percig, vagy 5 órán át szobahőmérsékleten tartjuk. (A származékképzés végrehajtható visszafolyós hűtőhöz csatlakoztatott reakcióedényben is, 15 percig tartó refluxáltatással.) A reakcióidő letelte után (ha melegítéssel történt a származékképzés, akkor hagyjuk kihűlni a

reakcióelegyet) 2 mL n-hexánt adunk az elegyhez és bepároljuk 2 mL-re. A n-hexános lepárlást még kétszer megismételjük, majd beállítjuk a térfogatot 1 mL-re.

4.2.1.5. A származék oszlopkromatográfiás tisztítása szilikagélen

10 mm belső átmérőjű, csappal ellátott kromatográfiás oszlopba 10 mL n-hexánt és 2,0 g Super I aktivitású szilikagélt töltünk. A szilikagélt 5 percig ülepedni hagyjuk, majd leengedjük az oldószert 2 mm-el az adszorbens felszíne fölé.

Felvisszük az oszlop tetejére a képzett származék 1 mL n-hexános oldatát. A centrifugacsövet 2 mL petroléter:benzol (3:1) eleggyel öblítjük.

A szennyezéseket és a hatóanyagok PFBB származékait a következő oldószer-elegyekkel eluáljuk:

1. frakció: 14 mL petroléter:benzol (3:1)
2. frakció: 4 mL petroléter:benzol (1:1)
3. frakció: 40 mL petroléter:benzol (1:1)

Csepegési sebesség: 1 csepp/sec. A hatóanyagok származékai a 3. frakcióban eluálódnak.

Az eluátumot rotációs vákuumbepárlón 1-2 mL-re pároljuk, majd 2 mL i-oktánt adunk hozzá és újra kis térfogatra pároljuk. Ezt az eljárást még kétszer ismételjük. A bepárlási maradékot a további műszeres meghatározáshoz szükséges térfogatra állítjuk be.

4.2.2. Szilárd fázisú extrakciós (SPE) módszerek

4.2.2.1. SPE C18 oszlopon

Mintaelőkészítés

1000 mL vízmintához 4 mL 0,5 mólos KOH-ot és 20 g NaHCO₃-ot adunk, összerázzuk, majd beállítjuk a pH-t 8-ra. 1 mL frissen desztillált ecetsavanhidrid hozzáadása után erőteljesen összerázzuk és végül rázógéppel 30 percig rázatjuk. A ráztatás után 10 mL metanolt adunk hozzá.

A C18 oszlop előkészítése

A vákuum-készülékbe helyezett oszlopon 3-3 mL n-hexánt, metanolt és nagy tisztaságú vizet szívunk át kb. 2 mL/perc sebességgel (az oszlop szárazra nem szívható!).

Extrakció

Az előkészített oszlopon az 1 liter vizsgálandó vízmintát 5 mL/perc sebességgel átszívadjuk. Az oszlopot 10 mL desztillált vízzel mossuk, majd 20 perc alatt szárazra szívadjuk. Az oszlopot 1 mL n-hexánnal nedvesítjük, melyet 2 percig rajta hagyunk, majd lassan leszívadjuk egy 10 mL-es kémcsőbe úgy, hogy az adszorbens felülete még éppen nedves maradjon. Az elúciós folyamatot további 1 mL n-hexánnal megismételjük.

A 2 mL n-hexános eluátum az első frakció. A második frakciót az előbb leírtak szerint nyerjük úgy, hogy ez esetben az eluens 1-1 mL metanol.

Az első frakcióban eluálódnak: forát, lindán, endoszulfán, pendimetalin.

A második frakcióban eluálódnak: diazinon, atrazin, prometrin, bentazon, karbofurán, acetoklór, metolaklór, 2,4-D, izoproturon, metribuzin.

Az extrakt további feldolgozása a detektálási módtól függ, ahogy azt a 4.2.1.1. pontban ismerttettem.

4.2.2.2. SPE LiChrolut EN oszlopon nem savas természetű komponensek meghatározásához

Mintaelőkészítés

A vízmintákat homogenizáljuk és 3-5 µm pórusátmérőjű szűrőn történő szűréssel eltávolítjuk a lebegő, szilárd szennyeződések. Az extrakciót a szűrt mintából végezzük.

A LiChrolut EN oszlop előkészítése

Az oszlopot 2 mL metanollal, majd 2 mL nagy tisztaságú vízzel mossuk, nagyon kis sebességű szívattással (kb. 2 mL/perc). Az oszlop nem szívható szárazra, a vízminta átszívásáig a nagy tisztaságú víz maradjon az oszlopon.

Extrakció

Az előkészített oszlopon a vizsgálandó vízmintából 1 litert 5 mL/perc sebességgel átszívadjunk vákuum szivattyú segítségével, majd az oszlopot 20 perces erőteljes szívattással szárazra szívadjuk.

Az oszlopról a hatóanyagokat 2-szer 2 mL metanol:acetonitril (1:1) elegyével eluáljuk úgy, hogy a második 2 mL felöntése után 10 percig hagyjuk állni az oldószerkeletet az oszlopon, majd lassan leszívadjuk. A 4 mL eluátumból bepárlással eltávolítjuk a poláris oldószereket, majd az alkalmazandó detektálási módnak megfelelően járunk el úgy, ahogy az a 4.2.1.1. pontban szerepel.

4.2.2.3. SPE LiChrolut EN oszlopon savas komponensek meghatározásához

Mintaelőkészítés

A vízmintákat homogenizáljuk és 3-5 µm pórusátmérőjű szűrőn történő szűréssel eltávolítjuk a lebegő, szilárd szennyeződéseket. A vizsgálandó minta pH-ját 20 %-os sósav oldattal 2-re állítjuk be.

A LiChrolut EN oszlop előkészítése

Az oszlopot 2 mL metanollal, majd 2 mL nagy tisztaságú vízzel mossuk, melynek pH-ját 20 %-os sósav oldattal 2-re állítottuk. Az átmosást nagyon kis sebességű szívatóval végezzük (kb. 2 mL/perc). Az oszlop nem szívható szárazra, a vízminta átszívásáig az utolsó nedvesítő folyadék maradjon az oszlopon.

Extrakció

Az előkészített oszlopon a vizsgálandó vízmintából 1 litert 5 mL/perc sebességgel átszívunk vákuum szivattyú segítségével, majd az oszlopot 1 mL 2-es pH-jú sósavas nagy tisztaságú vízzel öblítjük és végül 20 perces erőteljes szívatóval teljesen szárazra szívadjuk.

Az oszlopról a hatóanyagokat 2-szer 1 mL metanollal eluáljuk egy csiszolt dugós centrifuga csőbe úgy, hogy a második 1 mL felöntése után 10 percig állni hagyjuk az oldószer elegyet az oszlopon, majd lassan leszívadjuk.

A 2 mL eluátumot szárazra pároljuk, majd a mintát ultrahangos fürdőben 2 mL acetonban oldjuk. Az extraktumból a savas komponenseket származékképzés után GC-ECD detektálással határozzuk meg. A származékképzést a 4.2.1.4. pontban leírtak szerint, a származék műszeres mérés előtti tisztítását pedig a 4.2.1.5. pont szerint hajtjuk végre.

4.2.2.4. SPE szén típusú oszlopokon savas és nem savas karakterű vegyületek meghatározásához

Mintaelőkészítés

A vízmintákat homogenizáljuk (1 perces keverés után 10 percig állni hagyjuk) és 3-5 µm pórusátmérőjű szűrőn történő szűréssel eltávolítjuk a lebegő, szilárd szennyeződéseket.

A CarbographTM illetve CarboPrep 90 oszlop előkészítése

Az oszlopot 5 mL diklór-metán:metanol (8:2) eleggyel, majd 2 mL metanollal, ezt követően 15 mL 10 g/L aszkorbinsav tartalmú nagy tisztaságú vízzel mossuk kis sebességű szívatással (kb. 2 mL/perc). Az oszlop nem szívatható szárazra, a vízminta átszívásáig az utolsó oldat maradjon az oszlopon.

Extrakció

Az előkészített oszlopon a vizsgálandó, előkészített vízmintából 1000 mL-t 10 mL/perc sebességgel átszívatunk. Ezután 7 mL nagy tisztaságú vízzel öblítjük az oszlopot, melyet lassan hagyunk lecsepegni. Ezután a kolonnát szárazra szívatjuk erős vákuum segítségével (minimum 10 perces intenzív szívatás szükséges, fontos az alapos szárítás). Mossuk az oszlopot 1 mL metanol:nagy tisztaságú víz (1:1) elegyével, a mosó oldatot elöntjük, majd az oszlopot újra szárazra szívatjuk.

Leoldás

A hatóanyagok leoldása két frakció szedésével történik:

1. frakció: Az oszlopról a semleges és bázikus komponenseket 1 mL metanol, majd 6 mL diklór-metán:metanol (8:2) elegyével eluáljuk. Az elúciót nagyon lassan végezzük, az oldat cseppenként jusson át az oszlopon. Az eluátumokat együttesen centrifugacsőben fogjuk fel. Az eluátumot szárazra pároljuk be vegyifülke alatt, majd vegyük fel 2 mL i-oktánban. A mintában diklór-metán vagy metanol nem maradhat.

Amennyiben szükséges, a kivonatból 1 mL-t, – mely 500 mL eredeti mintát tartalmaz – 8 g-os semleges alumínium-oxid oszlopon tisztítunk a 4.2.1.2. szerint és az első frakciót gyűjtjük. A tisztítás szükségességét a vízminták szennyezettsége és a gázkromatográfiás rendszer határozza meg. A kivonat másik feléből közvetlenül végezzük el a gázkromatográfiás, folyadékkromatográfiás illetve vékonyréteg kromatográfiás meghatározást. Amennyiben az adott esetben a tisztítás nem szükséges, akkor a kivonat teljes mennyiségét (2 mL, mely 1000 mL eredeti mintának felel meg) használjuk a gázkromatográfiás, folyadékkromatográfiás és vékonyréteg kromatográfiás elemzésekhez és térfogatát a megfelelő oldószerrel a további meghatározáshoz szükséges térfogatra állítjuk be a 4.2.1.1. pontban leírtak szerint.

2. frakció: A savas komponenseket 6 mL diklórmetán:metanol (6:4) elegyével eluáljuk le, mely elegyben literenként 0,9 g (0,016 mol) kálium-hidroxidot oldunk fel. Az elúciót

nagyon lassan végezzük, az oldat cseppenként jusson át az oszlopon. Az eluátumot centrifugacsőben fogjuk fel. Az eluátumot csaknem szárazra bepároljuk vegyifülke alatt. A töményített kivonathoz 3 mL i-oktánt adunk és bepároljuk 2 mL -re. A mintában diklór-metán vagy metanol nem maradhat. A kivonat feléből (1 mL) végezzük el a PFBB-os származékképzést a 4.2.1.4. pont szerint, majd a származékot szilikagél oszlopon tisztítjuk a 4.2.1.5. pontban leírtaknak megfelelően. A savas komponenseket a származékképzés és tisztítás után GC-ECD detektálással határozzuk meg.

4.2.2.5. SPE C18/ENV+ rétegelt oszlopon nem savas jellegű komponensek meghatározásához

Mintaelőkészítés

A vízmintákat homogenizáljuk (1 perces keverés után 10 percig állni hagyjuk) és 3-5 µm pórusátmérőjű szűrőn történő szűréssel eltávolítjuk a lebegő, szilárd szennyeződéseket.

Az Isolute C18/ENV+ oszlop előkészítése

Az oszlopot tömegét megmérjük, feljegyezzük, majd 5 mL acetonnal, ezt követően kétszer 5 mL metanollal, végül kétszer 5 mL nagy tisztaságú vízzel mossuk kis sebességű szívatással (kb. 2 mL/perc). Az oszlop nem szívatható szárazra, a vízminta átszívásáig az utolsó oldat maradjon az oszlopon.

Extrakció

Az előkészített vízmintából 1000 mL-t bemérünk és 5 mL acetont adunk hozzá. Az előkészített oszlopon a mintát 10 mL/perc sebességgel átszívatjuk. Ezután 5 mL nagy tisztaságú víz:metanol (9:1) eleggyel öblítjük az oszlopot, melyet lassan hagyunk lecsepegni. Ezután a kolonnát szárazra szívatjuk erős vákuum segítségével, vagy a nitrogén gázzal működő kolonna szárító egység használatával, míg az eredeti tömegét el nem éri.

Az oszlopról a hatóanyagokat kétszer 2,5 mL metanollal eluáljuk úgy, hogy az első 2,5 mL felöntése után 5 percig hagyjuk állni az oldószert az oszlopon, majd ezután adjuk hozzá a második 2,5 mL metanolt, majd lassan leszívatjuk (kb. 2 mL/perc). Az egyesített 5 mL eluátumot bepároljuk, majd az alkalmazandó detektálási módnak megfelelően járunk el a 4.2.1.1. pontban megadottak szerint.

4.2.2.6. SPE C18/ENV+ rétegelt oszlopon savas komponensek meghatározásához

Mintaelőkészítés

A vízmintákat homogenizáljuk (1 perces keverés után 10 percig állni hagyjuk) és 3-5 µm pórusátmérőjű szűrőn történő szűréssel eltávolítjuk a lebegő, szilárd szennyeződések. A vizsgálandó minta pH-ját 6 M-os sósav oldattal 2-re állítjuk be.

Az Isolute C18/ENV+ oszlop előkészítése

Az oszlopot tömegét megmérjük, feljegyezzük, majd 5 mL acetonnal, ezt követően kétszer 5 mL metanollal, végül kétszer 5 mL nagy tisztaságú vízzel mossuk, melynek pH-ját 6 M-os sósav oldattal 2-re állítottuk. Az átszívást kis sebességgel végezzük (kb. 2 mL/perc). Az oszlop nem szívatható szárazra, a vízminta átszívásáig az utolsó oldat maradjon az oszlopon.

Extrakció

Az előkészített savanyított vízmintából 500 mL-t bemérünk és 5 mL acetont adunk hozzá. Az előkészített oszlopon a mintát 10 mL/perc sebességgel átszívjuk. Ezután 5 mL 2-es pH-jú nagy tisztaságú víz:metanol (9:1) eleggyel öblítjük az oszlopot, melyet lassan hagyunk lecsepegni. Ezután a kolonnát szárazra szívjuk erős vákuum segítségével, vagy a nitrogén gázzal működő kolonna szárító egység használatával, míg az eredeti tömegét el nem éri.

Leoldás

Az oszlopról a hatóanyagokat kétszer 2,5 mL metanollal eluáljuk úgy, hogy az első 2,5 mL felöntése után 5 percig hagyjuk állni az oldószert az oszlopon, majd ezután adjuk hozzá a második 2,5 mL metanolt majd lassan leszívjuk. Az egyesített 5 mL eluátumot 1 mL-re bepároljuk és elvégezzük a PFBBR-os származékképzést a 4.2.1.4. pont szerint. A származékot szilikagél oszlopon tisztítjuk a 4.2.1.5. pontban leírtaknak megfelelően. A savas komponenseket a származékképzés és tisztítás után GC-ECD vagy GC-MS detektálással határozzuk meg. GC-MS detektálás esetén nem feltétlenül szükséges a szilikagél oszlopon történő tisztítás. Ebben az esetben a származékképzés végrehajtása után a származékképző reagens eltávolításához 2 mL 1 M-os nátriumhidrogén-karbonát oldatot adunk a reakcióelegyhez. Ezt követően háromszor 2 mL n-hexán hozzáadásával és bepárlásával a maradékot n-hexánba átvéve a műszeres mérés végrehajtható.

4.2.2.7. SPE Isolute ENV+ oszlopon nem savas jellegű komponensek meghatározásához

Mintaelőkészítés

A vízmintákat homogenizáljuk (1 perces keverés után 10 percig állni hagyjuk) és 3-5 µm pórusátmérőjű szűrőn történő szűréssel eltávolítjuk a lebegő, szilárd szennyeződéseket.

Az Isolute ENV+ oszlop előkészítése

A patron tömegét lemérjük, majd 5 mL metanollal ezt követően 10 mL nagy tisztaságú vízzel 5 mL/perc sebességgel átmoszuk. A nagy tisztaságú vizet addig rajta hagyjuk, míg a vízminta átszívását el nem kezdjük (szárazra nem szívható).

Extrakció

Az előkészített oszlopon a vizsgálandó, előkészített vízmintából a vizsgálat céljának megfelelően 500 vagy 1000 mL-t 10 mL/perc sebességgel átszívunk. Ezután 5 mL desztillált vízzel öblítjük az oszlopot, majd szárazra szívatjuk, míg a tömege az eredeti értéket el nem éri. (Használható a nitrogén gázzal működő kolonna-száritó egység.)

Leoldás

Az oszlopot 2 x 2 mL aceton:etilacetát (1:1) elegyével eluáljuk. Az első 2 mL-t hagyjuk beszivárogni az oszlopba, majd várjunk két percet és hozzáadjuk a második 2 mL-t.

Az eluátumokat együttesen centrifugacsőben fogjuk fel, bepároljuk és a további műszeres meghatározásnak megfelelő minőségű és mennyiségű oldószerben feloldjuk, vagy szükség esetén tisztítjuk a 4.2.1.1. pontban megadottak szerint. Az extraktumból a növényvédő szer maradékokat gázkromatográfiás, folyadékkromatográfiás ill. vékonyréteg kromatográfiás módszerekkel határozzuk meg.

4.2.2.8. SPE Isolute ENV+ oszlopon savas komponensek meghatározásához

Mintaelőkészítés

A vízmintákat homogenizáljuk (1 perces keverés után 10 percig állni hagyjuk) és 3-5 µm pórusátmérőjű szűrőn történő szűréssel eltávolítjuk a lebegő, szilárd szennyeződéseket. A vizsgálandó minta pH-ját 6 M-os sósav oldattal 2-re állítjuk be.

Az Isolute ENV+ oszlop előkészítése

Az oszlopot tömegét megmérjük, feljegyezzük, majd 5 mL metanollal, ezt követően 10 mL nagytisztaságú vízzel mossuk, melynek pH-ját 6 M-os sósav oldattal 1-2-re állítottuk. Az átszívást kis sebességgel végezzük (kb. 2 mL/perc). Az oszlop nem szívatható szárazra, a vízminta átszívásáig az utolsó oldat maradjon az oszlopon.

Extrakció

Az előkészített oszlopon a vizsgálandó, előkészített vízmintából 500 mL-t 10 mL/perc sebességgel átszívunk. Ezután 5 mL 1-2-es pH-jú nagytisztaságú vízzel öblítjük az oszlopot, melyet lassan hagyunk lecsepegni. Ezután a kolonnát szárazra szívatjuk erős vákuum segítségével, vagy a nitrogén gázzal működő kolonna szárító egység használatával, míg a tömege az eredeti értéket el nem éri.

Leoldás

Az oszlopot 2-szer 2 mL aceton:etilacetát (1:1) elegyével eluáljuk, melyet előzőleg 2 % hangyasavval (vagy ecetsavval) savanyítunk meg. Az eluátumokat együttesen egy csavaros kupakkal jól záródó centrifugacsőben fogjuk fel, szárazra fűjjük, majd a 4.2.1.4. pontban leírt származékképzést hajtjuk végre a gázkromatográfiás meghatározáshoz. A származékot szilikagél oszlopon tisztítjuk a 4.2.1.5. pontban leírtaknak megfelelően. A savas komponenseket a származékképzés és tisztítás után GC-ECD vagy GC-MS detektálással határozzuk meg. GC-MS detektálás esetén nem feltétlenül szükséges a szilikagél oszlopon történő tisztítás. Ebben az esetben a 4.2.2.6. pontban megadottak szerint járunk el.

A savas komponensek műszeres mérése származékképzés nélkül is végrehajtható LC-MS/MS detektálással. Ekkor a kapott eluátumot együttesen centrifugacsőben fogjuk fel, szárazra fűjjük, majd a maradékot 1 ml acetonitril:víz (1:1) 0,002 M ammónium-acetátot tartalmazó oldatban vesszük fel.

4.2.3. Mérési módszerek

A kutatómunkám során használt különböző műszeres mérési eljárások esetén alkalmazott készülékeket, az egyes analíziseknél optimálisnak talált mérési paraméterek összesítését és a módszerrel meghatározható hatóanyagok és retenciós idejük felsorolását tartalmazzák a 4.2.1-4.2.6. táblázatok a módszerek szerinti csoportosításban.

4.2.1. táblázat: Elektronbefogási detektorral történt gázkromatográfiás mérés (GC-ECD) paraméterei savas jellegű komponensek származékképzés utáni meghatározása esetén

Készülék			
Detektor	Injektor	Automata mintaadagoló	Vezérlő és értékelő szoftver
CP ECD, 280 C°	Split/splitless, 250 C°	Chrompack 9050	Maitre
Analitikai kolonna, 120 C° / 1 perc – 10 C° / perc – 280 C° / 8 perc			
Típus	Gyártó	Katalógusszám	Gyártási szám
Stx-CLPesticides 30 m x 0,32 mm x 0,5µm	Restek	11544	465667
Gázok			
Vivőgáz		Make up	
N ₂ (Linde 5.0): 1,12 ml/perc		N ₂ (Linde 5.0): 35 ml/perc	
Mért komponensek retenciós ideje (perc)			
mekoprop	14,11	diklórprop (2,4-DP)	14,81
dikamba	14,37	2,4-D	15,38
MCPA	14,64	MCPB	16,7

4.2.2. táblázat: Elektronbefogási detektorral történt gázkromatográfiás mérés (GC-ECD) paraméterei nem savas jellegű komponensek meghatározása esetén

Készülék			
Chrompack CP 9003			
Detektor	Injektor	Automata mintaadagoló	Vezérlő és értékelő szoftver
CP ECD, 280 C°	Split/splitless, 250 C°	Chrompack 9050	Maitre
Analitikai kolonna, 120 C° / 1 perc – 10 C° / perc – 280 C° / 8 perc			
Típus	Gyártó	Katalógusszám	Gyártási szám
Stx-CLPesticides 30 m x 0,32 mm x 0,5µm	Restek	11544	465667
Gázok			
Vivőgáz		Make up	
N ₂ (Linde 5.0): 1,12 ml/perc		N ₂ (Linde 5.0): 35 ml/perc	
Mért komponensek retenciós ideje (perc)			
propaklór	10,5	metolaklór	13,8
lindán	11,2	pendimetalin	14,5
trifluralin	11,3	alfa-endoszulán	14,7
acetoklór	12,9	béta-endoszulán	15,9
alaklór	13,1	endoszulfán-szulfát	17,5
propizoklór	13,2		

4.2.3. táblázat: Nitrogén-foszfor detektorral végrehajtott gázkromatográfiás mérés (GC-NPD) paramétereit nem savas jellegű komponensek meghatározása esetén

Készülék			
Chrompack CP 9003			
Detektor	Injektor	Automata mintaadagoló	Vezérlő és értékelő szoftver
Thermo NPD, 270 C°	Split/splitless, 250 C°	Chrompack 9050	Maitre
Analitikai kolonna, 60 C° / 2 perc – 20 C° / perc – 240 C° / 4 perc			
Típus	Gyártó	Katalógusszám	Gyártási szám
CP-SIL 5CB 30 m x 0,32 mm x 0,25µm	Varian	CP 7863	9024661
Gázok			
Vivőgáz		Make up	
N ₂ (Linde 5.0): 1,49 ml/perc		N ₂ (Linde 5.0): 18,2 ml/perc	
H ₂ (Linde 5.0): 3,5 ml/perc		Levegő (Linde 5.0): 133 ml/perc	
Mért komponensek retenciós ideje (perc)			
atrazin-dezizopropil	9.2	metribuzin	10.4
atrazin-dezetil	9.3	metilparation	10.5
forát	9.5	prometrin	10.6
karbofurán	9.7	terbutrin	10.75
atrazin	9.75	malation	10.8
terbutilazin	9.9	forát-szulfon	10.9
diazinon	10.0	klórpirifosz	11.0

4.2.4. táblázat: Tömegspektrometriás detektorral történt gázkromatográfiás mérés (GC-MS) paramétereit savas jellegű komponensek származékképzés utáni meghatározásához

Készülék			
Hewlett Packard			
Gázkromatográf	Detektor	Injektor	Automata mintaadagoló
HP 5890 Series II GC	HP 5988 A quadrupol MS	Split/splitless	HP 6890
Gázkromatográfiás paraméterek			
Analitikai kolonna	Vivőgáz	He fejnnyomás	Split idő
HP 5-MS 30 m x 0,25 mm x 0,25µm	He (Linde 6.0)	135 kPa	0,7 perc
Hőmérsékletprogram			
Lépések száma	Fűtési sebesség (°C/perc)	Véghőmérséklet (°C)	Hőntartás (perc)
1.	-	50	2
2.	35	140	0
3.	8	210	8
4.	35	280	5

4.2.4. táblázat, folytatás

Detektálás			
Negatív ion mód, SIM	Reagens gáz	Reagens gáz nyomása az ionforrásban	Ionforrás hőmérséklet
	metán (Linde 6.0)	0,5 torr	175 °C
Elektron energia		Filament áram	
200 eV		82 µA	
Vizsgált hatóanyag	Mért ion tömegszáma (m/z)	Retenciós idő (perc)	
mekoprop	213	15,5	
dikamba	219	16,3	
MCPA	199	16,6	
diklórprop (2,4-DP)	233	16,9	
2,4-D	219	18,4	
MCPB	227	22,7	

4.2.5. táblázat: Ultraibolya detektorral végrehajtott folyadékkromatográfiás mérés (HPLC-UVD) paraméterei karbamid és benzo-tiadiazinon típusú vegyületek meghatározásához

Készülék			
Detektor	Pumpa	Automata mintaadagoló	Vezérlő és értékelő szoftver
DIONEX UVD170S	DIONEX P580	DIONEX ASI-100	Chromeleon
Analitikai kolonna			
Típus	Gyártó	Katalógusszám	Gyártási szám
ZORBAX SB-C18 4,6mm x 25cm, 5µm	Agilent Technologies	880975-902	CL 4611
Eluens			
Összetétel		Áramlási sebesség	
CH3CN:1% H3PO4 (95:5)/tiszt. víz = 60/40		0,8 mL/perc	
Injektált mennyiség		Detektálási hullámhossz	
40 µL		245 nm	
Mért komponensek retenciós ideje (perc)			
bentazon	diuron	linuron	izoproturon
5,7	6,2	9,1	11,0

4.2.6. táblázat: Tömegspektrometriás detektorral végzett folyadékkromatográfiás mérés (LC-MS/MS) paraméterei fenoxi-alkánsav típusú vegyületek meghatározásához

Készülék				
Thermoseparation LC-MS/MS				
Folyadékkromatográf		Detektor		
Surveyor LC		Finnigan TSQ Quantum AM triple quad tömegspektrométer		
Folyadékkromatográfiás paraméterek				
Analitikai kolonna: LiChrospher 60 RP-Select B 125 x 3 mm, 5 µm (Merck)				
Eluens				
A		B		C
acetonitril/víz (1:9), 0,01% ammónium-acetát, 0,1% hangyasav		acetonitril/víz (9:1), 0,01% ammónium-acetát, 0,1% hangyasav		0,1 % hangyasav vizes oldatban
Eluens áramlási sebesség		Injektált mennyiség		MS ionforrásba jutó elues áram
0,7 mL/perc		50 µL		50 µL/perc
Gradiens				
Idő (perc)	A %		B %	C %
0	50		40	10
3,0	60		40	0
9,1	50		40	10
Tömegspektrometriás paraméterek				
ESI negatív ion detektálás	Segédgáz-nyomás		Szken szélesség	Kapilláris feszültség
	5 torr		0,8 amu	4000 V
Kapilláris hőmérséklet	Porlasztógáz-nyomás		Csúcsszélesség (Q1=Q3)	Ütközőgáz (Ar) nyomás
270 °C	10 torr		0,7 amu	1,0 skr
Vizsgált hatóanyag	Prekurzor ion (m/z)	Produkt ion (m/z)	Ütközési energia (V)	Rt (perc)
dikamba	219	175	7	2,3
2,4-D	219	161	15	3,6
MCPA	199	141	15	3,7
diklórprop	233	161	15	5,0
mekoprop	213	141	15	5,2
MCPB	227	141	10	7,0

4.2.3.1. Vékonyréteg-kromatográfiás mérés fotoszintézis gátláson alapuló bioteszttel (TLC-Hill reakció)

Reagensek elkészítése

Puffer oldat

0,05 M bórax oldat (19,0685 g/L vizes oldat) és 0,1 M sósav oldat 7:3 arányú elegyét készítjük el. A puffer oldat pH értéke 8,6.

2,6-diklórfenol-indofenol Na-só (DCPIP) oldat

Készítsünk 0,4 g/L DCPIP oldatot a bórax puffer oldatban az elegyet szobahőmérsékleten 30 percig rázogatva.

Kloroplaszt kivonat

Mossunk meg 30 g zöld bab-, spenót-, búza-, vagy lucerna levelet, gyorsan itassuk fel róla a nedvességet szűrőpapíron, tegyük egy kis homogenizátorba és daráljuk össze. Adjunk hozzá 3 mL glicerint, 15 g desztillált vízből készült jeget és homogenizáljuk a keveréket további 30 másodpercig. Szűrjük át kézi sajtolással négy réteg gézen keresztül és tároljuk sötétben 2 ± 1 °C-on a felhasználásig. A kivonat két napig használható.

Detektáló (előhívó) reagens

Közvetlenül a felhasználás előtt készítjük. Egy 20 x 20 cm-es vékonyréteg laphoz szükséges mennyiség elkészítése esetén 15 mL kloroplaszt kivonathoz annyi DCPIP oldatot adunk cseppenként, hogy a kivonat eredeti zöld színe szürkéskékre váltsón. A mennyiséget arányosan növeljük az előhívandó TLC lemezek számának megfelelően.

A vékonyréteg-kromatográfiás meghatározás kivitelezése

A 4.2.1. és 4.2.2. alfejezetekben leírt különböző extrakciós módszerek alkalmazása során kapott minta extraktumokból megfelelő mennyiséget szikikagél 60 vékonyréteg lemezre felcseppentünk. Ugyanazon lemezre a vizsgált hatóanyagok meghatározásához szükséges standardok, vagy elegyeik különböző mennyiségeit is felvisszük a kalibrációs görbék elkészítése érdekében. A lemezt futtatókádban etilacetát futtatószerben megfuttatjuk, majd hideg levegőárammal megszárítjuk. Az előhívást a detektáló reagenssel 20-30 cm-ről történő egyenletes lepermetezéssel végezzük. Ezután megvilágítjuk a réteget kb. 20 cm távolságból fehér színű neon lámpával (nagyon jó előhívás érhető el természetes napfénnel történő

megvilágítással is). A fotoszintézist gátló anyagok sötétkékes-szürke foltot képeznek halvány sárgászöld háttérben, a mennyiségtől függően a bepermetezést követő 1-4 percen belül. A foltok intenzitása folyamatosan gyengül, ezért az értékelést a foltok kifejlődése után haladéktalanul el kell végezni. A kiértékelést a minták és a standardok által adott foltok nagysága alapján végezzük.

A módszerrel a vizsgálatba bevont vegyületek közül az *5.1.1. táblázatban* megadottak szerint – az ott feltüntetett kimutatási határokkal – az atrazin, prometrin, simazin, metribuzin, diuron, izoproturon, klórbromuron, linuron és bentazon hatóanyagok detektálása történt.

A munkám során alkalmazott minta-előkészítési, extrakciós, tisztítási és mérési módszerek áttekinthetősége és könnyebb összehasonlíthatósága érdekében egy összefoglaló táblázatot készítettem, melyben az összes eljárást együtt szerepeltettem. Az összesítést az 1. Függelék tartalmazza.

Az egyes detektálási eljárásokra jellemző tipikus kromatogramokat a Függelék-ben helyeztem el. Minden eljáráshoz bemutattam egy-egy standard, egy-egy a hozzáadásos vizsgálathoz használt kontroll vízminta, valamint egy-egy hozzáadásos vízminta jellemző kromatogramját. A fenoxi-alkánsav típusú, savas karakterű komponensek származékképzés utáni GC-ECD meghatározásának tipikus kromatogramjait a 2. Függelék, a nem savas tulajdonságú vegyületek GC-ECD-s mérésének jellemző kromatogramjait a 3. Függelék, a GC-NPD detektálását a 4. Függelék, a savas karakterű komponensekre származékképzés után GC-MS módszerrel kapott jellemző kromatogramokat az 5. Függelék, a HPLC-UVD mérés tipikus kromatogramjait a 6. Függelék és az LC-MS/MS mérés kromatogramjait a 7. Függelék tartalmazza.

5. Eredmények, értékelés

5.1. Az analitikai módszer kiválasztása

5.1.1. Az alkalmazott extrakciós módszerek

A vizsgálatok kezdetén a folyadék-folyadék extrakciós módszert használtam a hatóanyagoknak a vízmintákból történő kinyerésére [69]. Ez a klasszikus módszer általánosan és jó hatásfokkal használható erre a feladatra. Az idő múlásával azonban egyre inkább előtérbe kerültek az analitikai módszerekre nézve azok a kívánalmak, hogy alkalmazásuk során a környezetet és az emberi egészséget károsító anyagok használata minél kisebb mértékű legyen, vagy azok teljes kizárásával végrehajthatók legyenek. Mivel a hagyományos oldószeres kinyerés nagy mennyiségű, ráadásul az egészségre és a környezetre ártalmas szerves oldószer (diklór-metán, dietil-éter) felhasználásával járt, helyette más módszereket kellett találni. Így kerültek előtérbe a szilárd fázisú extrakciós (SPE) módszerek, melyek a hatóanyagoknak vízmintákból történő kinyerésére alkalmasnak tűntek. Az SPE módszerek másik nagy előnyének látszott, hogy több, akár 12-24 minta egyidejű extrakcióját teszik lehetővé. Az SPE módszerek elterjedésének kezdeti időszakában az irodalmi adatok alapján [95, 96] a C18 töltetű oszlopokat próbáltam ki először. A kapott eredmények alapján úgy ítéltam meg, hogy bizonyos általam vizsgálandó hatóanyagokra, különös tekintettel a savas komponensekre – melyek vizsgálata nagyon fontos feladat – alkalmasabb oszlopokat kell keresni. Savas komponensek (pl. fenoxi-alkánsavak) vizsgálatára a gyártók a polisztirol-divinilbenzol kopolimer alapú tölteteket tartalmazó oszlopokat ajánlják. Ilyenek például a LiChrolut EN [138] és az Isolute ENV+ oszlopok [139], melyeket kipróbáltam. Jól használhatónak bizonyultak még a C18/ENV+ [140] rétegelt tölteteket tartalmazó oszlopok is. Ezen oszlopok használata során azonban külön mintarészlet átszívásával lehetett csak kinyerni a savas, egy másik mintarészletből pedig a semleges és bázikus komponenseket. Mivel napi munkám során nagy számú minta vizsgálatára szerettem volna megfelelő módszert találni, fontos volt, hogy minél több hatóanyag egyidejű vizsgálatát tudjam elvégezni. Az irodalmi adatok alapján úgy tűnt, hogy a szén töltetű oszlopokkal ez megoldható [76, 77, 79]. Ekkor végeztem vizsgálatokat szén alapú töltetekkel, melyek jól használhatónak bizonyultak, így évekig ezeken történtek a hálózat laboratóriumaiban a rutin vizsgálatok. Az idő múlásával azonban olyan problémával kerültem szembe, hogy az irodalmi adatok és a saját módszeradaptációs kísérleteink alapján bevezetett CarbographTM oszlopot [141] már nem lehetett a továbbiakban beszerezni. Ekkor tértem át a CarboPrep 90 oszlop

használatára. A mérések során azonban azt tapasztaltam, hogy a módszer előzőleg kimért paramétereit nem lehetett tartani. Az időről időre a módszer ellenőrzésére végzett visszanyerési vizsgálatok alapján arra következtettem, hogy a töltet minősége ingadozó, mely észrevételemet a gyártóval is közöltem. A gyártó információja alapján azonban ennél nagyobb biztonsággal nem tudták a minőségét garantálni. Találtam irodalmat, ahol ezt a problémát a töltet – előkészítés utáni – ultrahangos fürdőben történő homogenizálásával próbálták kiküszöbölni. [95]. A felmerült problémák késztettek ezek után arra, hogy minden egyéb előnyös tulajdonsága ellenére ne használjam tovább a napi gyakorlatban a szén alapú tölteteket, hanem visszatérjek a környezeti minták analízisére kifejlesztett polimer alapú szorbensekhez. Az utóbbi években és jelenleg is a laboratóriumunkban jó hatásfokkal alkalmazzuk növényvédő szer hatóanyagok felszíni és felszín alatti vizekből történő kinyerésére az ENV+ típusú polimer alapú töltetet tartalmazó SPE oszlopokat.

5.1.2. Kromatográfiás detektálási módszerek

A laboratóriumban a mérések kezdetekor ECD és NPD detektorokkal felszerelt gázkromatográfokkal történtek a meghatározások, melyek lehetővé tették a klór-acetanilid, a klórozott szénhidrogén, a dinitro-anilin, a szerves foszforsav-észter és – nem túl érzékeny módon – a triazin és a karbamát típusú vegyületek kimutatását. A triazinok érzékeny detektálása ebben az időben vékonyréteg-kromatográfiás módszerrel, fotoszintézis gátláson alapuló bioteszttel (TLC-Hill reakció) történt. A karbamid típusú vegyületek mérését HPLC készülékkel UV detektorral végeztük. A fenoxi-alkánsav típusú vegyületek meghatározása származékképzés utáni gázkromatográfiás EC, vagy tömegspektometriás detektálással történt egészen 2005-ig. Ezután módszerfejlesztést végeztünk, melynek eredményeképpen LC-MS/MS készülékkel származékképzés nélkül, a mai kívánalmaknak megfelelő érzékenységgel kimutathatók a savas komponensek. A triazin és a karbamát típusú vegyületek műszeres mérésében 1998-ban következett be érdemi változás, mióta Fisons NPD 800 típusú nitrogén-foszfor érzékeny detektorral történik a detektálás, így azóta nem végezzük a vékonyréteg-kromatográfiás meghatározásokat.

5.1.3. A hatóanyagok kimutatási határai

A használt módszerek teljesítőképességét a vizsgált hatóanyagok kimutatási határai tekintetében több tényező befolyásolja. Ezek közül az egyik az alkalmazott mérési módszer nyújtotta lehetőségekből adódik, ami a detektálási módszer, illetve műszeres mérésnél a

detektor teljesítőképessége által meghatározott. Előfordult például, hogy a gázkromatográf NP detektora kevésbé érzékeny módszernek adódott triazinok mérésére, mint a specifikus, fotoszintézis gátláson alapuló bioteszttel végzett vékonyréteg-kromatográfiás módszer. Az egyre korszerűbb detektorok megjelenése lehetővé tette a hatóanyagok egyre kisebb mennyiségben történő kimutatását. A kapcsolt technikák (GC-MS, GC-MS/MS, GC-MSⁿ, LC-MS/MS) előretörésével ezek a lehetőségek tovább nőttek.

Elsődleges célom egy analitikai módszer kifejlesztésénél az volt, hogy mérni lehessen a jogszabály által előírt határérték 10-ed részét [6, 8, 10], mely természetesen nem mindig volt lehetséges. Mint a jogszabályok megjelenési idejéből is látszik, ezek a követelmények a vizsgálataink kezdeti szakaszában nem álltak fenn és akkor még a módszereink sem voltak alkalmasak ilyen kimutatási határok elérésére. A munkám során alkalmazott eljárásokkal az egyes hatóanyagokra elért kimutatási határokat az 5.1.1. táblázatban foglaltam össze. Az összesítés lehetővé teszi az egyes módszerek közötti összehasonlítást, valamint a határértékkel való összevetést is.

5.1.1. táblázat: Az alkalmazott módszerekkel elért kimutatási határok

Vegyület típus	Hatóanyag megnevezése	A detektálási módszerek és az elérhető kimutatási határ (µg/L)					
		GC-ECD	GC-NPD	TLC-Hill	HPLC	GC-MS	LC-MS/MS
fenoxi-alkánsav	2,4-D	0,02-0,2 ¹	-	-	-	0,003-0,01 ¹	0,01
	diklórprop	0,02-0,2 ¹	-	-	-	0,003-0,01 ¹	0,01
	MCPA	0,02-0,2 ¹	-	-	-	0,003-0,01 ¹	0,01
	MCPB	0,02-0,2 ¹	-	-	-	0,003-0,01 ¹	0,05
	mekoprop	0,02-0,2 ¹	-	-	-	0,003-0,01 ¹	0,01
benzoesav	dikamba	0,02-0,2 ¹	-	-	-	0,003-0,01 ¹	0,01
klór-acetanilid	acetoklór	0,04-0,1	-	-	-	-	-
	alaklór	0,04	-	-	-	-	-
	metolaklór	0,08-0,2	-	-	-	-	-
	propaklór	0,08-0,2	-	-	-	-	-
	propizoklór	0,04-0,1	-	-	-	-	-
1,3,5-triazin	atrazin	-	0,02-0,1	0,1	-	-	-
	prometrin	-	0,02-0,2	0,1	-	-	-
	simazin	-	0,1	0,1	-	-	-
	terbutilazin	-	0,02	-	-	-	-
	terbutrin	-	0,1-0,2	-	-	-	-

5.1.1. táblázat, folytatás

Vegyület típus	Hatóanyag megnevezése	A detektálási módszerek és az elérhető kimutatási határ (µg/L)					
		GC-ECD	GC-NPD	TLC-Hill	HPLC	GC-MS	LC-MS/MS
1,2,4-triazinon	metribuzin	-	0,04-0,2	0,1	-	-	-
dinitroanilin	pendimetalin	0,02-0,05	-	-	-	-	-
	trifluralin	0,02-0,05	-	-	-	-	-
karbamid	diuron	-	-	0,1-0,2	0,05-0,2	-	-
	izoproturon	-	-	0,1-0,2	0,05-0,2	-	-
	klórbromuron	0,05	-	0,1-0,2	0,2	-	-
	linuron	-	-	0,1-0,2	0,05-0,2	-	-
benzo-tiadiazinon	bentazon	0,2 ¹	-	1,0	0,1-0,2	0,01	-
klórozott szénhidrogén	endoszulfán ²	0,01-0,05	-	-	-	-	-
	α-endoszulfán	0,01	-	-	-	-	-
	β-endoszulfán	0,01	-	-	-	-	-
	lindán	0,01-0,02	-	-	-	-	-
szerves foszforsav-észter	diazinon	-	0,02-0,05	-	-	-	-
	forát	-	0,02-0,05	-	-	-	-
	klórpirifosz	-	0,02	-	-	-	-
	malation	-	0,04-0,05	-	-	-	-
	metilparation	-	0,02	-	-	-	-
karbamát	karbofurán	-	0,2-0,5	-	-	-	-
Anyavegyület	Metabolit	GC-ECD	GC-NPD	TLC-Hill	HPLC	GC-MS	LC-MS/MS
atrazin	atrazin-dezetil	-	0,04	-	-	-	-
	atrazin-dezizopropil	-	0,04	-	-	-	-
endoszulfán	endoszulfán-szulfát	0,02	-	-	-	-	-
forát	forát-szulfon	-	0,04	-	-	-	-

Megjegyzések az 5.1.1. táblázathoz:

¹ Származékképzés utáni GC-ECD ill. GC-MS detektálás esetén kapott értékek.

² Az endoszulfán hatóanyagra vonatkozó adatok az alfa és béta izomer keverékére értendők. Az alfa és béta izomer aránya a keverékben kb. 2:1 (azaz két rész alfa és egy rész béta).

-: A módszer nem alkalmas az adott hatóanyag meghatározására, vagy nem volt lehetőség a használatára.

Az 5.1.1. táblázatban szereplő adatok, jól szemléltetik azt, hogy van olyan komponens, melynek meghatározására többféle detektálási eljárás is alkalmas lehet, míg más vegyületek esetén sokkal korlátozottabbak a lehetőségek. A többféle módszerrel mérhető hatóanyagoknál azonban jelentős érzékenységbeli különbségek adódhatnak. Ilyenek például a fenoxi-alkánsav típusú vegyületek, melyek esetében a származékképzés utáni GC-MS eljárás bizonyult érzékenyebbnek, de az összes tényező figyelembe vételével végül a megfelelő kimutatási határt eredményező LC-MS/MS detektálást tartottuk kedvezőbbnek. A korábban alkalmazott GC-ECD analízis csak származékképzés után volt használható és még így is lényegesen elmaradt érzékenység tekintetében a másik két módszertől. Természetesen az LC-MS/MS detektálás a mérésekbe bevont számos hatóanyag esetében kedvező módszernek bizonyulhat, mely további módszerfejlesztés szükségességét veti fel. Megfigyelhető továbbá, hogy egy adott detektálási eljárás esetén különböző kimutatási határ adódik még ugyanarra a hatóanyagra vonatkozóan is a detektor típusától és az alkalmazott előkészítési eljárástól, valamint a vizsgált vízminta típusától, azaz a mintamátrixtól függően.

5.2. A különböző extrakciós módszerek ellenőrzése visszanyerési vizsgálatokkal

A vezetésem alatt álló laboratóriumban – mely az OECD GLP irányelvei [142, 143] szerint akkreditált vizsgáló laboratórium – a Minőségbiztosítási Kézikönyv [144] előírásainak megfelelően történt a módszerek teljesítőképességének ellenőrzése. Ez magában foglalta a módszerek adaptálásakor, bevezetésekor végzett módszerellenőrzést és a későbbiekben, folyamatos használatuk során végzett minőségbiztosítási vizsgálatokat is. A módszerek ellenőrzése visszanyerési vizsgálatokkal történt. A vizsgálandó hatóanyagok standard oldatait, illetve az együtt analizálandó hatóanyagok esetén az azokból készült standard elegyeket különböző koncentráció szinteken a vízmintákhoz adtuk. A hozzáadási szintek általában a kimutatási határ szintjétől a mintában várható koncentráció szintjéig terjedtek, mely a napi gyakorlatban vízminták esetében többnyire a kimutatási határ tízszeres szintje volt. Összességében elmondható, hogy a hozzáadások által lefedett koncentráció tartomány 0,01 – 2 µg/L - ig (esetenként egyes hatóanyagokra vonatkozóan 5-10 µg/L-ig) terjed. A standard hozzáadásokat Milli Q berendezéssel tisztított vízhez és az analizálandó vízmintákhoz történő hozzáadásokkal is végeztük.

Az egyes hatóanyagokra az egyes módszerekkel kapott visszanyerési értékek átlagértékeit és az egyedi mérési eredmények alapján számolt variációs koefficiens (százalékos relatív szórás) értékeket az 5.2.1., 5.2.2. és 5.2.3. táblázatokban összesítettem.

5.2.1. táblázat: A visszanyerési vizsgálatok eredményei desztillált vízhez ill. Milli Q berendezéssel tisztított vízhez történő hozzáadások esetében: folyadék-folyadék extrakció és SPE összehasonlítása egy szilika és egy polimer alapú szilárd fázis használatakor

Hatóanyag	Folyadék-folyadék extrakció			Szilárd fázisú extrakció (SPE)					
				Bakerbond C18 ¹			LiChrolut EN		
	Rec. (%)	CV _A (%)	n	Rec. (%)	CV _A (%)	n	Rec. (%)	CV _A (%)	n
2,4-D	86	19,7	12	69	19,1	15	71	19,6	23
diklórprop	82	15,5	11				70	17,7	19
MCPA	89	12,2	7				74	20,5	17
izoproturon	82	10,8	16	59	15,8	10	79	18,5	20
klórbromuron	86	12,6	16				81	13,0	21
bentazon	75	18,6	11	67	12,8	15	72	20,6	11
acetoklór	86	16,9	14	79	13,8	20	88	15,1	22
metolaklór	88	20,4	14	80	14,7	20	91	12,0	24
propaklór	82	16,9	14				80	18,3	21
propizoklór							86	16,7	3
endoszulfán ²	90	16,4	13	79	14,9	20	75	15,2	20
lindán	82	19,9	14	76	18,8	20	76	24,4	20
pendimetalin	88	17,0	14	77	20,3	20	78	14,4	18
trifluralin	79	15,7	12				64	19,3	12
atrazin	82	10,6	21	73	13,3	20	81	14,7	21
prometrin	86	8,1	13	79	16,8	20	80	14,0	20
simazin	87	11,8	13				79	13,8	20
terbutrin	87	19,1	17				82	18,3	21
metribuzin	86	8,1	13	41	26,9	5	80	14,3	19
diazinon	82	18,6	13	73	14,9	20	79	19,9	22
forát	64	11,0	3	75	14,9	20	66	19,8	12
malation	85	16,5	18				85	17,7	21
karbofurán	87	17,9	13	56	36,3	10	82	21,8	13

Jelmagyarázat az 5.2.1 táblázathoz:

Rec. %: Az adott extrakciós módszerrel kapott, százalékban kifejezett visszanyerési értékek átlagértékei.

CV_A % = RSD %: Az extrakciós módszerrel kapott visszanyerési értékek relatív szórásértékei százalékban kifejezve. (Az analízis variációs koefficiense.)

n: A végzett visszanyerési vizsgálatok száma.

Üres cella: Nem áll rendelkezésre mérési adat.

¹ Az adatok a kollégáim által mért és a Nemzetközi Vízügyi Konferencián Siófokon 1993-ban publikált adatok [145], melyeket az összehasonlítás érdekében szerepeltetnek.

² Az endoszulfán hatóanyagra vonatkozó adatok az alfa és béta izomer keverékére értendők. Az alfa és béta izomer aránya a keverékben kb. 2:1 (azaz két rész alfa és egy rész béta).

5.2.2. táblázat: A visszanyerési vizsgálatok eredményei Milli Q berendezéssel tisztított vízhez történő hozzáadások esetében: kétféle széntölteten végzett szilárd fázisú extrakció összehasonlítása

Hatóanyag	Szilárd fázisú extrakció (SPE)					
	Carbogaph TM			CarboPrep		
	Rec. (%)	CV _A (%)	n	Rec. (%)	CV _A (%)	n
2,4-D	90	19,0	37	86	12,4	13
diklórprop	82	19,6	39	99	10,3	13
MCPA	79	17,9	38	92	5,9	13
izoproturon	89	15,2	37	83	7,4	21
klórbromuron	97	16,2	22	93	11,4	19
bentazon	75	20,4	21	81	7,2	23
acetoklór	92	15,7	27	83	17,0	20
metolaklór	96	10,2	22	94	11,1	20
propaklór	74	19,0	22	83	11,7	20
propizoklór	92	16,0	14	83	15,8	21
endoszulfán ¹	82	17,4	21	74	17,2	20
lindán	80	21,8	25	70	17,9	19
pendimetalin	80	13,6	21	79	22,0	18
trifluralin	68	26,6	19	67	23,2	10
atrazin	92	10,8	33	94	11,6	25
prometrin	93	13,2	33	97	11,2	21
simazin	91	10,0	33	91	8,2	9
terbutrin	92	13,5	32	97	11,9	21
metribuzin	69	15,9	29	88	18,0	20
diazinon	78	19,0	24	85	17,1	19
malation	88	16,5	39	93	11,5	21
karbofurán	79	18,5	31	95	15,1	20

Jelmagyarázat az 5.2.2. táblázathoz:

Rec. %: Az adott extrakciós módszerrel kapott, százalékban kifejezett visszanyerési értékek átlagértékei.

CV_A % = RSD %: Az extrakciós módszerrel kapott visszanyerési értékek relatív szórásértékei százalékban kifejezve. (Az analízis variációs koefficiense.)

n: A végzett visszanyerési vizsgálatok száma.

¹ Az endoszulfán hatóanyagra vonatkozó adatok az alfa és béta izomer keverékére értendők. Az alfa és béta izomer aránya a keverékben kb. 2:1 (azaz két rész alfa és egy rész béta).

5.2.3. táblázat: A visszanyerési vizsgálatok eredményei Milli Q berendezéssel tisztított vízhez és felszíni illetve talajvíz mintához történő hozzáadások esetében Isolute C18/ENV+ rétegelte és ENV+ oszlopok alkalmazásával

Hatóanyag	Szilárd fázisú extrakció											
	Isolute C18/ENV+						Isolute ENV+					
	tisztított víz esetén			vízminta esetén			tisztított víz esetén			vízminta esetén		
	Rec. (%)	CV _A (%)	n	Rec. (%)	CV _A (%)	n	Rec. (%)	CV _A (%)	n	Rec. (%)	CV _A (%)	n
2,4-D	84	14,0	7	91	13,5	5	96	14,6	36	95	16,2	7
diklórprop	92	9,4	8	87	21,0	5	88	15,6	34	86	18,4	9
MCPA	86	11,6	8	97	14,4	5	84	19,2	37	96	18,0	6
MCPB	87	11,8	8	76	9,2	5	87	18,0	19	82	3,5	5
mekoprop	88	10,7	8	98	17,2	5	84	18,2	27	95	16,1	6
dikamba	80	21,0	8	92	17,3	5	89	14,2	26	85	14,0	8
diuron							95	17,9	6	80	10,0	5
izoproturon	105	2,3	3	100	-	2	94	16,0	19	90	8,3	9
klórbromuron							94	16,2	7	83	18,6	17
linuron							88	10,7	6	97	1,6	5
bentazon	68	15,0	5	69	38,2	3	74	19,4	8	94	3,2	5
acetoklór	87	10,2	8	105	10,2	5	90	15,5	12	99	13,3	26
alaklór	103	8,6	5	115	6,3	3	83	-	1	86	16,4	7
metolaklór	89	10,6	8	104	18,9	5	96	14,6	9	97	14,5	27
propaklór	82	9,4	8	79	5,8	5	93	14,4	11	93	12,1	24
propizoklór	85	18,3	3	76	-	2	89	15,0	9	88	15,0	27
α -endoszulfán							94	-	1	95	17,3	7
β -endoszulfán							100	-	1	84	19,5	7
endoszulfán ¹	95	16,0	8	91	11,8	5	88	16,0	7	94	18,1	20
endosz-szulfát							60	-	1	96	9,4	6
lindán	84	13,5	8	93	9,1	5	91	17,7	7	84	21,6	20
pendimetalin	85	11,1	7	77	11,2	4	84	17,8	9	86	18,0	23
trifluralin	65	15,3	8	64	7,6	5	69	15,1	9	77	15,4	23
atrazin	86	14,0	8	106	9,0	5	87	11,4	9	100	15,3	28
atrazin-dezetil										101	14,9	7
prometrin	88	15,5	5	110	8,6	5	52	49,4	5	92	14,0	28
terbutilazin	94	11,9	5	103	10,8	3				94	17,5	7
terbutrin	85	14,9	5	112	7,2	5	46	34,7	7	89	15,6	25
metribuzin	74	14,5	8	79	23,9	3	71	20,8	6	65	21,6	17
diazinon	88	10,9	8	84	8,0	5	81	18,4	11	90	11,7	25
forát	45	43,9	7	57	49,2	5	41	45,5	3	72	20,4	20
forát-szulfon										110	3,0	6
klórpirifosz	75	10,4	5	76	6,0	3	60	-	1	89	14,4	6
malation	70	21,1	8	67	14,1	5	82	12,6	9	89	17,4	22
metilparation	65	12,8	5	71	7,8	3	67	-	1	94	17,8	7
karbofurán	70	8,7	3	34	16,4	3	79	21,2	8	59	26,4	5

Jelmagyarázat az 5.2.3. táblázathoz:

Rec. %: Az adott extrakciós módszerrel kapott, százalékban kifejezett visszanyerési értékek átlagértékei.

$CV_A \% = RSD \%$: Az extrakciós módszerrel kapott visszanyerési értékek relatív szórásértékei százalékban kifejezve. (Az analízis variációs koefficiense.)

n: A végzett visszanyerési vizsgálatok száma.

Üres cella: Nem áll rendelkezésre mérési adat.

-: Az érték nem számítható.

¹ Az endoszulfán hatóanyagra vonatkozó adatok az alfa és béta izomer keverékére értendők. Az alfa és béta izomer aránya a keverékben kb. 2:1 (azaz két rész alfa és egy rész béta).

5.2.1. A visszanyerési vizsgálatok eredményeinek értékelése

A végzett vizsgálatok eredményei alapján megállapítottam, hogy a folyadék-folyadék extrakciós eljárás általánosan és megfelelő hatékonysággal használható volt a különböző típusba tartozó növényvédő szer hatóanyagok vízmintákból történő kinyerésére. A visszanyerési értékek meglehetősen egyenletes képet mutattak, a forát kivételével az összes vizsgált hatóanyagra 80 és 90 % közötti értékek voltak. Ezen kívül az egyedi visszanyerési értékek relatív szórás értékei is 20 % alattiaknak adódtak. Tekintetbe véve a vizsgált koncentráció tartományt, ezek az értékek jóval az elfogadhatósági határ (35 %) alatt voltak [146]. Megállapítottam azonban, hogy a módszer időigényes, valamint nagy mennyiségű egészségre ártalmas és a környezetet szennyező szerves oldószer felhasználásával járt, ezért kiváltása más – például szilárd fázisú extrakciós – módszerrel indokolt volt.

Az oktadecil módosított szilikagél töltetű (Bakerbond C18) oszlop a vizsgált töltetek közül a legkisebb visszanyerési eredményeket adta. A kapott értékek 59-80 % közöttiek voltak. Egyes vizsgált komponensek esetében a visszanyerés nem volt megfelelő. Ilyen volt elsősorban a metribuzin, de a karbofurán és izoproturon is 60 % alatti eredményt adott. A komponenseket tekintve a vizsgálat nem volt széles körű, de érintett minden hatóanyagcsoportot. Mivel a kapott eredmények nem voltak biztatóak, ezért a továbbiakban a szén és polimer alapú tölteteket használtam.

A méréseim szerint a szén alapú tölteteken (CarbogaphTM, CarboPrep) történő szilárd fázisú extrakció szintén használható volt különböző hatóanyagcsoportokba tartozó komponensek extrakciójára vízmintákból. Különösen nagy előnyüknek azt tartottam, hogy a

semleges, bázikus és savas (fenoxi-alkánsav típusú) komponenseket együtt, egy mintarészlet átszívásával lehetett extrahálni, ellentétben a többi általam vizsgált eljárással. A visszanyerési eredmények alapján azt tapasztaltam, hogy a töltet forát hatóanyagra nem volt használható, valamint trifluralin esetében is 70 % alatti és erősen ingadozó visszanyerési eredményeket kaptam. Egyébként a visszanyerési értékek 70-97 % közötti értékeket adtak és a variációs koefficiensek is túlnyomórészt 20 % alattinak adódtak. A továbblépést újabb töltetek irányába az 5.1.1. pontban leírt problémák motiválták.

A C18 és polisztirol-divinil-benzol kopolimer szorbenseket együtt tartalmazó rétegelt oszlop a C18 patronnál jobb visszanyeréseket eredményezett. Nem adott azonban elfogadható értéket forát esetében, ahol a visszanyerés az elfogadható 50 % alatt volt és a CV_A % érték is meghaladta a 35 %-ot [146]. Viszonylag kicsi, 70 % közeli, vagy az alatti volt a visszanyerés trifluralin, bentazon, karbofurán, malation és metilparation hatóanyagokra. Tapasztalataim szerint a kombinált oszlop foszforsav-észter típusú hatóanyagokra kisebb visszanyeréssel alkalmazható, mint a többi hatóanyagcsoport esetében. Figyelembe kell venni azonban, hogy ezt a töltetet szélesebb körben, több hatóanyagra próbáltam ki, mint az előzőeket. Kibővítettem a fenoxi-ecetsav típusú hatóanyagok és a foszforsav-észterek vizsgálati körét. Mivel a kombinált töltet nem adott jobb eredményt, mint a polisztirol-divinil-benzol (EN illetve ENV+) töltetek és az extrakció végrehajtása ez utóbbiaknál egyszerűbb, ezzel együtt gyorsabb is, ezért a továbbiakban ezekkel dolgoztam.

A polisztirol-divinil-benzol kopolimer alapú tölteteket tartalmazó oszlopok közül elsőként a LiChrolute EN oszlopot használtam. A visszanyerési értékek 64-91 % között voltak és a CV_A % adatok közül a legmagasabb a lindán esetében adódott, mely 24,4 % volt. Fenoxi-ecetsav származékok esetében a visszanyerések 70 % körüli értékeket adtak elég nagy, 20 % körüli CV_A % kíséretében, melyek gyengébbek voltak az előzőeknél. Mivel a fenoxi-ecetsav származékok megfelelő vizsgálata fontos feladat, ezért áttértem az alapvetően hasonló kémiai szerkezetű, de más gyártótól származó, kimondottan ezeknek a vegyületeknek a jó hatásfokkal végezhető extrakciójára ajánlott Isolute ENV+ oszlop használatára.

Az Isolute ENV+ patron kipróbálása a hatóanyagok széles körében történt, beleértve néhány fontosabb metabolitot is, valamint a hozzáadások Milli Q berendezéssel tisztított vízhez és felszíni illetve felszín alatti vízmintákhoz is történtek. Az eredmények összesítése után elmondható, hogy egy-két speciális esettől eltekintve a visszanyerési értékek 60-110 % közöttiek voltak, a CV_A % adatok pedig kisebbnek adódtak a maximálisan elfogadható 35 %-os határnál [146]. Három hatóanyag, a forát, prometrin és terbutrin esetében a Milli Q vízhez történő hozzáadások során a visszanyerési értékek kicsik (41-52 %) voltak és nagyon

ingadozó értékeket mutattak. Ez azonban nem jelentkezett a felszíni és talajvíz mintákhoz történő hozzáadások esetében, mikor mindhárom hatóanyag megfelelő (72-92 %) hatásfokkal visszanyerhető volt és az értékek szórása sem volt magasabb a szokásosnál. Ennek ellentéte volt tapasztalható a karbofurán esetében, ahol a vízmintákhoz történő hozzáadás során kisebb visszanyerést kaptunk, mint Milli Q vízhez történő hozzáadás esetén. A mérési eredmények alapján megállapítottam, hogy a polimer töltet széles körben, jó visszanyeréssel és elfogadható ismételhetőséggel használható vízmintákból növényvédő szer hatóanyagok kinyerésére. Isolute ENV+ patron a következő hatóanyag csoportokba tartozó vegyületek esetében alkalmazható: fenoxi-alkánsav, benzoésav, karbamid, benzo-tiadiazinon, klór-acetanilid, klórozott szénhidrogén, dinitro-anilin, 1,3,5-triazin, 1,2,4-triazinon, szerves foszforsav-észter és karbamát. Különösen jó hatásfokkal nyerhetők vissza felszíni és talajvíz mintákhoz történő hozzáadással a klór-acetanilid, klórozott szénhidrogén és az 1,3,5-triazin típusú hatóanyagok.

Megfigyelhető volt, hogy az atrazin-dezetil, endoszulfán-szulfát és forát-szulfon metabolitok magas, akár 100 % fölötti visszanyerést is elérhetnek. Ez főleg a forát esetében szembetűnő, amelynél már korábban is látszott, hogy valószínűleg bomlik. Mivel a hozzáadások standard elegyekkel történtek, melyben a metabolit az anyakomponenssel együtt volt jelen, az anyavegyület bomlása növelte a metabolit mennyiségét az extrakció végrehajtása után a hozzáadásos mintában. Ezzel magyarázható, hogy a forát átlagos visszanyerése 72 % volt, míg a forát-szulfoné 110 %.

Összehasonlítva a Milli Q vízhez és a felszíni illetve felszín alatti vízhez történő hozzáadásos vizsgálatok eredményeit megállapítottam, hogy a karbofurán magasabb visszanyerést ad Milli Q vízhez történő hozzáadás esetén, mint reális mintából. A triazin és a szerves foszforsav-észter típusú vegyületek jobb hatásfokkal extrahálódtak a felszíni illetve talajvízhez történő hozzáadás során, mint Milli Q vízből. Ez különösen jelentős volt a triazinok közül a prometrin és terbutrin, valamint a foszforsav-észtereknél a forát esetében.

A fenoxi-alkánsav, a karbamid, a klór-acetanilid, és a klórozott szénhidrogén típusba tartozó vegyületek esetében nem volt különbség a visszanyerésben attól függően, hogy Milli Q vízhez, vagy felszíni illetve talajvízhez történt a hozzáadás.

5.3. Az Isolute ENV+ oszlopon történő szilárd fázisú extrakciós módszer validálása

A laboratóriumon belüli módszer validálás azt hivatott egyértelművé tenni, hogy az irodalomból átvett mérési eljárás megfelelő arra a célra, amire használni kívánjuk. Ezt a megfelelőséget az adott laboratóriumra, az ott dolgozó személyzetre, a használt vegyszerekre, eszközökre és az alkalmazott műszerekre kell érvényesíteni. A validálás során vizsgálandó teljesítményjellemzőket a különböző nemzetközi irányelvek útmutatásai határozzák meg [147, 148, 149].

Az előzőekben ismertetett módszerek fejlesztése, adaptálása során részben már a módszerek ellenőrzését, validálását is elvégeztem. Az eddigi eredmények alapján kiválasztott módszer – mely az Isolute ENV+ oszlopon történő szilárd fázisú extrakciós eljárás – további megfelelőségi vizsgálatait és a kapott eredményeket az alábbiakban ismertetem.

5.3.1. A validálás során vizsgált teljesítményjellemzők

Specifikusság:

A vizsgálandó szermaradékokat interferáló szennyezés nem zavarhatja. A specifikusság meghatározásához felvettem és összevettem a hozzáadásos vizsgálathoz használt kontroll minta, a kalibrációhoz használt standard elegy és a kimutatási határ szintjének megfelelő koncentráció szinten végzett hozzáadás után kapott minta kromatogramját.

Linearitás:

A detektálási mód lineáris tartományának át kell fognia a tervezett analitikai tartományt. A szükséges koncentráció-tartományban elkészítettem a kalibrációs egyenest és regresszióanalízis segítségével döntöttem az összefüggés lineáris voltáról, annak elfogadhatóságáról. A linearitás vizsgálatát az analitikai eljárás munkatartományán belül végeztem el.

Torzítatlanság (pontosság):

Arra a különbségre, hibára vagy a torzításra vonatkozik, amely a sorozat eredményeinek középértéke és a mért mennyiség valódinak, vagy helyesnek elfogadott értéke között van. A rendszeres hiba jellemzője. Az eljárás torzítatlanságának megállapításához ábrázoltam a mérési eredményeket a valódi koncentrációk függvényében és a kapott egyenes regressziós koefficiensének, valamint az egyenes meredekségének és a tengelymetszetének konfidencia intervalluma alapján döntöttem.

Elméleti kimutatási határ ($\mu\text{g/L}$):

Az alkalmazott kromatográfias körülmények között a zaj háromszorosával egyenlő csúcs létrehozásához szükséges anyagmennyiségből az injektált mintahányad figyelembevételével számított koncentráció. Meghatározása analitikai standardok injektálásával történt a kalibrációs görbéből történő számítással.

Mennyiségi kiértékelés határa (KH , $\mu\text{g/L}$):

Az a mintában mérhető legkisebb szermaradék koncentráció, melyet elfogadható pontossággal, helyességgel és ismételhetőséggel lehet meghatározni. Értékét visszanyerési vizsgálatokkal ellenőriztem, melyek szórásának és ismételhetőségének megadott határértéken belül kellett lenni.

Precizitás:

A mérési sorozatban mért értékek (visszanyerési eredmények) saját középértéke körüli szóródása, mely a véletlen hibára jellemző. Egy személy által, azonos napon és azonos körülmények között végzett párhuzamos elemzési eredmények relatív szórását ($\text{RSD \%} = \text{CV}_A \%$) számítottam ki.

Ismételhetőség:

A módszer ismételt végrehajtásának bizonytalansága. Olyan egymástól független eredmények alapján számolt precizitás, mely eredményeket ugyanazzal a módszerrel, párhuzamos analitikai mintarészlet extrakciójával, azonos laboratóriumban, más személy, ugyanazokat a készülékeket és anyagokat használva, rövid időintervallumon belül, vagy nagyobb időkülönbséggel elvégzett vizsgálata alapján kaptam. A csoportok közötti különbséget, vagy azonosságot varianciaanalízissel igazoltam.

Tartomány:

Az egyes teljesítményjellemzők értékeinek meghatározása után kiválasztottam azt az alsó és felső határértéket, amely valamennyi kritériumnak megfelelt. A két koncentrációérték közötti tartomány a mérési eljárás munkatartománya. A linearitás, a torzítatlanság és a precizitás vizsgálata után megállapítottam az analitikai eljárás munkatartományát.

Az alábbiakban példaként részletesen ismertetem a fenoxi-alkánsav típusú hatóanyagokra elvégzett validálás végrehajtását, a kapott eredményeket és azok értékelését.

5.3.2. A validálás végrehajtása, annak eredménye és értékelése fenoxi-alkánsav típusú

hatóanyagok esetén

A vizsgálatot dikamba, 2,4-D, MCPA, diklórprop, mekoprop és MCPB komponensekre végeztem el. A használt analitikai módszer a 4.2.2.8. pontban leírt szilárd fázisú extrakciós eljárás volt, melyet a hatóanyagok LC-MS/MS mérése követett, melynek jellemzőit a 4. fejezet 4.2.6. táblázatában ismertettem.

Specifikusság vizsgálata

A specifikusság meghatározásához összehasonlítottam a validálási eljárás során felvett következő kromatogramokat: A hozzáadásos vizsgálatához használt kontroll vízminta, a kalibrációhoz használt standard elegy és a vizsgált molekuláknak a kontroll mintához a kimutatási határ szintjén történő hozzáadása után kapott minta kromatogramját. Egy-egy tipikus kromatogramot a 7. Függelékben mutatok be.

A módszert specifikusnak tekintjük, ha a kontroll vízmintában a vizsgált hatóanyagokat zavaró kromatográfiás csúcs nem jelenik meg, illetve azok az összes hatóanyag esetében kisebbek, mint a gyakorlati kimutatási határ harmad része. Ez a kritérium a használt eljárás esetében teljesült.

Linearitás vizsgálata

Az összes komponens együttesen tartalmazó, hét, különböző koncentrációjú kalibrációs oldatot készítettem 2,5 ng/mL és 100 ng/mL közötti tartományban, acetonitril:víz (50:50, v/v) 0,002 M ammónium-acetátot tartalmazó elegyben. Az MCPB kivételével a hatóanyagok koncentrációja azonos volt. Az MCPB koncentrációja az oldatokban ötször magasabb volt a többi komponenshez viszonyítva, annak rosszabb kimutathatósága miatt, így arra vonatkozóan a tartomány 12,5 ng/mL-től 500 ng/mL-ig terjedt. A hét, független beméréssel készült oldat kromatogramjának felvétele véletlen sorrendben történt. A súlyozott lineáris regresszióval kapott kalibrációs egyenesek paramétereit az 5.3.1. táblázat tartalmazza.

5.3.1. táblázat: A kalibrációs paraméterek összefoglalása: meredekség, tengelymetszet, kalibrációs pontok relatív eltérésének szórása (S_{rr}) és a korrelációs koefficiens (R^2)

Hatóanyag	Meredekség	Tengelymetszet	S_{rr}	R^2
dikamba	16530,7	5625,7	0,0497	0,9982
2,4-D	63937,1	-23901,8	0,0557	0,9983
MCPA	92899,2	-19878,3	0,0145	0,9999
diklóropop	79867,2	16006,3	0,0476	0,9985
mekoprop	95069,3	-14849,3	0,0375	0,9992
MCPB	4086,4	-22431,1	0,0712	0,9974

A mérési sorozatot szermaradék vizsgálatok esetén elfogadhatónak tekintjük, ha a kalibráció korrelációs koefficiense (R^2) nagyobb, mint 0,99 és a kalibrációs pontok relatív eltérésének szórása (S_{rr}) kisebb, mint 0,1 [144]. Esetemben a feltételek az összes vegyületre teljesültek.

Torzítatlanság (pontosság) vizsgálata

A torzítatlanság megállapítása érdekében a vizsgált komponenseket együttesen tartalmazó standard oldatokat hozzáadtam a kontroll vízminta 500 mL-es mintarészleteihez öt különböző koncentráció szinten (10, 20, 40, 100 és 150 ng/L). A szilárd fázisú extrakciós analitikai eljárás végrehajtása után a keletkező extraktumok 5, 10, 20, 50, 75 ng/mL koncentrációjú elegyek voltak a meghatározandó anyagokra vonatkozóan (MCPB esetén ennek ötszöröse). Az így kapott oldatok koncentrációját véletlenszerű sorrendben végrehajtott LC-MS/MS méréssel meghatároztam. Ezután vizsgáltam a hozzáadott, ismert mennyiségek és a kromatográfiásan mért mennyiségek közötti megegyezőséget az adott koncentráció-tartományban. Az eredmények értékelése regresszió analízissel történt. A kapott egyenesek regressziós koefficiense (R^2), az egyenesek meredeksége, tengelymetszete és azok konfidencia intervallumai az 5.3.2. táblázatban láthatók.

5.3.2. táblázat: A regressziós egyenesek paraméterei fenoxi-alkánsavak esetén

Hatóanyag	Merekség	Tengelymetszet	R^2
dikamba	$0,8632 \pm 0,0933$	$0,0209 \pm 3,8822$	0,9965
2,4-D	$0,9416 \pm 0,0263$	$1,2758 \pm 1,0961$	0,9998
MCPA	$0,9523 \pm 0,0597$	$0,0931 \pm 2,4845$	0,9988
diklóropop	$0,9839 \pm 0,0913$	$0,7000 \pm 3,8002$	0,9975
mekoprop	$0,9288 \pm 0,1448$	$0,5857 \pm 6,0253$	0,9928
MCPB	$0,9846 \pm 0,0293$	$2,216 \pm 6,1026$	0,9997

A módszer torzítatlan, ha 95%-os megbízhatósági szinten a merekség konfidencia intervalluma tartalmazza az 1,0-et, a tengelymetszet konfidencia intervalluma tartalmazza a 0-t, valamint a regressziós koeficiens értéke nagyobb, mint 0,98. A dikamba és a 2,4-D hatóanyagok esetén a merekség konfidencia intervalluma nem tartalmazta az 1,0-et, ami arra utalt, hogy az eljárás erre a két anyagra vonatkozóan arányos rendszeres hibával terhelt. A 2,4-D esetén a tengelymetszet konfidenciaintervalluma ($P = 95\%$) nem tartalmazta az origót, tehát erre a hatóanyagokra a módszer additív (állandó) rendszeres hibát tartalmaz. A többi komponens vonatkozásában a követelmények teljesültek.

Az elméleti kimutatási határ és a mennyiségi meghatározás határának (gyakorlati kimutatási határ) megadása

A kimutatási határ meghatározása standard oldatokkal felvett kalibrációs görbéből történő számítással az injektált mintahányad figyelembevételével történt. Az injektált mennyiség az extraktum esetében 50 μL volt, mely – mivel az extraktum 500mL vízmintát tartalmazott milliliterenként – 25 mL eredeti vízmintának felelt meg. A kapott értékeket az 5.3.3. táblázat tartalmazza.

A mennyiségi meghatározás határát visszanyerési vizsgálatokkal ellenőriztem. A kimutatási határ szintjén kapott visszanyerések átlagértékeit és azok relatív szórásértékeit a későbbiekben az 5.3.4. táblázatban ismertetem.

5.3.3. táblázat: A kimutatási határ megadása fenoxi-alkánsav típusú hatóanyagok esetén

Hatóanyag	Elméleti kimutatási határ (µg/L)	Mennyiségi meghatározás határa (µg/L)
dikamba	0,005	0,01
2,4-D	0,005	0,01
MCPA	0,005	0,01
diklórpop	0,005	0,01
mekoprop	0,005	0,01
MCPB	0,025	0,05

Precizitás meghatározása

A precizitás vizsgálatához két szinten, a mennyiségi meghatározás határán (gyakorlati kimutatási határ) és annak tízszeresén hozzáadással vizsgálatokat végeztem. Az elemzések ugyanazon személy által, azonos napon és azonos körülmények között történtek öt ismételtsben az összes vizsgálandó komponenst tartalmazó standard elegynek a kontroll vízminta 500 mL-es részleteihez történő hozzáadásával. Az analízis teljesítőképességét meghatározó tipikus paraméterek becsléséhez a kapott visszanyerési értékeket használtam.

A mért visszanyerési értékek varianciája becslést szolgáltat a módszer precizitására. Mivel a kis számú mérésen alapuló becslés nem elég pontos, a módszer precizitására a legjobb becslést a varianciák átlaga adja. Elméletileg korrekt számítást az (5) számú egyenlet ad.

$$CV_{typ} = \frac{\sqrt{V_{ave}}}{Q_a} \quad (5)$$

Ahol V_{ave} a visszanyerések varianciájának az átlaga és Q_a a visszanyerések átlagértéke. CV_{typ} többféle kombinációban számítható [150]. A mi esetünkben például különböző hozzáadási szinteken, de az összes komponensre együttesen, vagy komponensenként a két hozzáadási szintet összevonva. Tekintettel arra, hogy a CV értékek számítása meglehetősen korlátozott számú mérésen alapul, ennek következtében az adatok nincsenek ellentmondásban az adott koncentráció tartományban a relatív standard deviáció és a koncentráció közötti összefüggést leíró Horwitz-egyenlet alapján várható értékekkel [151, 152].

A kapott eredményeket az 5.3.4. táblázatban foglaltam össze.

5.3.4. táblázat: A validálási adatok összefoglalása

Hatóanyag	KH szint			10 x KH szint			CV_{typ} a két szintre (%)	Q_a (%)
	Q (%)	CV_A (%)	V_A	Q (%)	CV_A (%)	V_A		
dikamba	76,5	2,2	2,7	87,0	8,1	49,2	6,2	81,8
2,4-D	108,3	5,8	39,0	97,4	1,7	2,8	4,4	102,9
MCPA	99,8	13,6	185,0	96,0	6,2	35,3	10,7	97,9
diklórprop	100,6	4,5	20,5	99,9	2,8	7,8	3,8	100,2
mekoprop	95,3	3,8	13,0	95,5	5,5	27,9	4,7	95,4
MCPB	107,3	9,8	109,7	101,0	6,9	49,2	8,6	104,2

Jelmagyarázat az 5.3.4. táblázathoz:

Q : az egy szinten mért visszanyerések átlagértéke

CV_A : az analízis variációs koefficiense (relatív standard deviációja, RSD)

V_A : a visszanyerések varianciája (szórásnégyzete)

CV_{typ} : tipikus CV az (5) egyenlet szerint számítva

Q_a : a visszanyerések mindkét hozzáadási szintre vonatkozó átlagértéke

A módszer teljesítményjellemzői az előzőekben részletesen ismertetett eredmények alapján a következők: A visszanyerések átlagértékei a 76,5-108,3 % közötti tartományban voltak, a CV_A %-ok átlagértékei kisebbnek adódtak, mint 13,6 %, továbbá a CV_{typ} értékekre 10,7 % alatti értékeket kaptam. Ezek az adatok megfeleltek a növényvédőszer-maradék analitikai mérésekre vonatkozó nemzetközi irányelvek előírásainak [146].

Ismételhetőség vizsgálata

A precizitás elemzésénél leírtak szerint történtek a visszanyerési vizsgálatok, de az analíziseket két különböző személy hajtotta végre, különböző napon és különböző körülmények között. Ugyanazzal a módszerrel dolgoztak, azonos készülékeket és anyagokat használva végezték el a méréseket. Az eredményekből szórásanalízissel (F és t próbával) határoztam meg az egyes mérések közötti különbség szignifikáns voltát [153]. A számításokat a két különböző hozzáadási szint esetében külön-külön elvégeztem. Megállapítottam, hogy a kimutatási határ szintjén a dikamba hatóanyag esetében az $F_{szám} > F_{krit}$, tehát szignifikáns különbség volt a két személy által végzett mérések pontossága között. Az MCPB hatóanyag esetében pedig a $t_{szám} > t_{krit}$, ami azt jelenti, hogy szignifikáns különbség volt a két személy

által végzett mérés átlagértékei között. A többi hatóanyag esetében a számított értékek kisebbek voltak a táblázatban megadott kritikus értékeknél, tehát nem voltak szignifikáns különbségek a két személy által végzett mérés átlagértékei és pontossága között. A két személy által végzett mérésekre összesítve a CV_A % (RSD %) értékek 14 % alattinak adódtak.

Az összes vizsgált hatóanyagra vonatkozóan az F és t próba során kapott adatok a 8. Függelékben, táblázatba foglalva találhatók.

Tartomány megadása

Az analitikai eljárás munkatartománya a dikamba, 2,4-D, MCPA, diklórprop és mekoprop hatóanyagokra vonatkozóan a 0,01 µg/L-től 0,1 µg/L koncentrációig terjedő tartomány, MCPB esetén 0,05 µg/L-től 0,5 µg/L-ig terjed.

5.3.3. *A validálás eredményének értékelése a vizsgálatba bevont összes hatóanyagra vonatkozóan*

A fentiekben leírt validálási eljárást a korábbi vizsgálatokba bevont és a 4. fejezet 4.1.1 - 4.1.4. táblázataiban megadott hatóanyagokra végeztem el. Validálás csak a klórbromuron és a simazin vegyületekre nem történt, melyek vizsgálata az idők folyamán értelmét veszítette, mivel felhasználásuk megszűnt. A hatóanyagok teljes körére a validálási eredményeket a 8. Függelék táblázataiban összesítettem. A kapott eredményeket az alábbiak szerint értékelem.

A módszer specifikusságának vizsgálatához az összes alkalmazott kromatográfias eljárás esetén összevettem a hozzáadásos vizsgálatához használt kontroll vízminta, a kalibrációhoz használt standard elegy és a vizsgált hatóanyagoknak a kontroll mintához a kimutatási határ szintjén történő hozzáadása után kapott minta kromatogramját. Megállapítottam, hogy a kontroll vízmintában a vizsgált hatóanyagokat zavaró kromatográfias csúcs nem jelent meg, így a módszert specifikusnak tekintettem.

A linearitás vizsgálata során megállapítottam, hogy az a feltétel, hogy a kalibrációs egyenes korrelációs együtthatója (R^2) nagyobb, mint 0,99 és a kalibrációs pontok relatív eltéréseinek szórása (S_{rr}) kisebb, mint 0,1 [144] az összes vizsgált hatóanyag esetén teljesült.

A torzítatlanság (pontosság) vizsgálat során felvett egyenesek regressziós együtthatója (R^2), az egyenesek meredeksége, tengelymetszete és azok konfidencia intervallumai alapján megállapítottam, hogy a dikamba, 2,4-D, propaklór és trifluralin esetében a meredekség konfidencia intervalluma 95%-os megbízhatósági valószínűséget választva nem tartalmazta az 1,0-et, ami arra utalt, hogy az eljárás ezekre az anyagokra vonatkozóan arányos rendszeres

hibával terhelt. Az adatokból adódik továbbá, hogy a 2,4-D és a forát esetén a tengelymetszet konfidenciaintervalluma ($P = 95\%$) nem tartalmazza az origót, tehát ezekre a hatóanyagokra a módszer additív (állandó) rendszeres hibát tartalmaz. Megállapítottam továbbá, hogy a propaklór, lindán, trifluralin és karbofurán esetében a regressziós egyenes korrelációs koefficiense nem éri el az elvárt 0,98 értéket. A többi vizsgált hatóanyagra vonatkozóan a regressziós egyenesek paraméterei a kritériumoknak megfelelnek.

A módszer alkalmazása során a vizsgált hatóanyagok kimutatási határait összefoglalóan tartalmazó táblázat a 8. Függelékben található.

Az eljárás precizitásának vizsgálatát minden komponens esetében két szinten, a mennyiségi meghatározás határán (gyakorlati kimutatási határ) és annak tízszeresén történő hozzáadással vizsgálatokkal végeztem és az analízis paramétereinek becsléséhez a kapott visszanyerési értékeket használtam. A visszanyerések átlagértékei a karbofurán és a metribuzin kivételével 61,8-108,3 % közötti tartományban voltak, a CV_A %-ok átlagértékei kisebbnek adódtak, mint 13,6 %, továbbá az (5) egyenlet alapján számolt CV_{typ} értékekre 10,7 % alatti értékeket kaptam. A metribuzin hatóanyag esetén a kimutatási határ 10-szeres szintjén történő hozzáadásnál a visszanyerés 50 %-nak adódott, a kimutatási határ szintjén ez az érték 82,1 %. A karbofurán volt az egyetlen komponens, amelynél a kapott értékek nem feleltek meg az elvárásoknak, különösen a magasabb szinten végzett hozzáadások során. A KH szintjén a visszanyerések átlagértéke 61,7 % volt a hozzá tartozó CV % pedig 18,9 %. A KH tízszeresén kapott visszanyerések átlaga azonban csak 19,6 % volt és a hozzá tartozó CV % is nagyon magasnak, 45,4 %-nak adódott.

A laboratóriumon belüli validálási kritériumok esetünkben – amikor a mért koncentráció szint kisebb, mint 1 $\mu\text{g/kg}$ – a következők [146]:

Az ismételhetőségre vonatkozóan az analízis variációs koefficiensének (CV_A %) 35 % alatt kell lenni. A reprodukálhatóságra vonatkozóan ugyanez az előírás 53 %. A pontosságra vonatkozó elvárás az, hogy az átlagos visszanyerési értékeknek az 50-120 % közötti tartományban kell lenni.

A kapott eredmények mutatják, hogy a módszer teljesítményjellemzői a karbofurán kivételével megfeleltek a növényvédőszer-maradék analitikai mérésekre vonatkozó nemzetközi irányelvek előírásainak.

Az ismételhetőségi vizsgálatok során a számításokat a kimutatási határ szintjén végzett hozzáadások esetén elvégezve és a táblázati kritikus értékekkel összevetve megállapítottam, hogy a kimutatási határ szintjén a dikamba és az MCPA hatóanyag esetében az $F_{szám} > F_{krit}$, tehát szignifikáns különbség volt a két személy által végzett mérések pontossága között. Az

MCPB, a forát és a lindán hatóanyag esetében pedig a $t_{\text{szám}} > t_{\text{krit}}$, ami azt jelenti, hogy szignifikáns különbség volt a két személy által végzett mérés átlagértékei között. A többi hatóanyag esetében a számított értékek kisebbek voltak a táblázatban megadott kritikus értékeknél, tehát nem voltak szignifikáns különbségek a két személy által végzett mérés átlagértékei és pontossága között. A két személy által végzett mérésekre összesítve a CV_A % (RSD %) értékek (a karbofurán kivételével) 17,2 % alattinak adódtak. Az összes vizsgált hatóanyagra vonatkozóan az F és t próba során kapott adatokat a 8. Függelékben, táblázatba foglalva adtam meg.

5.4. A Velencei tó vízgyűjtőjén lévő talajvízfigyelő kutak és felszíni víz mintavételi helyek vizsgálati eredményeinek értékelése az 1995-2005 időszakban

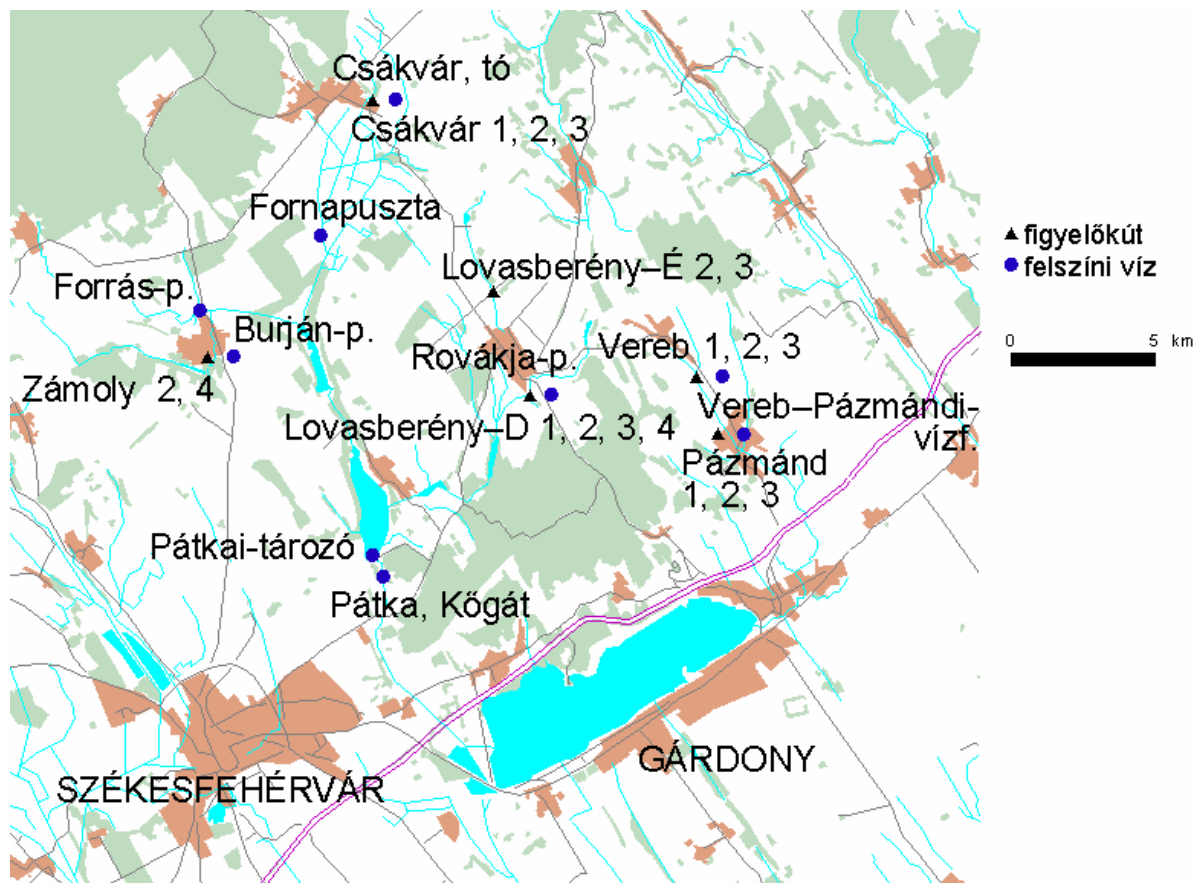
5.4.1. Mintavételi helyek

A Velencei-tó térségében a Fejér megyei Növényvédő Állomás 1987 és 1993 között működtetett egy talajvíz monitoring rendszert, melynek szerves részét képezte az a mai napig is üzemelő 17 db talajvízfigyelő kút, melyek vizéből jelenleg is évente kétszer – tavasszal és ősszel – mintavétel történik. A mintákból a növényvédő szer hatóanyagok koncentrációjának meghatározását rendszeresen végezzük. A figyelő kutakban időről időre tapasztalható szennyezések megjelenése és azok mértéke miatt alkalmanként nem csak a kutak vizéből, hanem a területen lévő felszíni vizekből is történik mintavétel. A következőkben az 1995 és 2005 közötti időszakban mért eredményeket ismertetem.

A térségben a talajvíz és a hozzájuk kapcsolódó felszíni víz mintavételi helyek felsorolását az 5.4.1. táblázatban, elhelyezkedését az 5.4.1. ábrán mutatom be.

5.4.1. táblázat: Felszíni és felszín alatti vízmintavételi helyek a Velencei-tó térségében

Kút jele	Kút megnevezése	Kút környezete	Mintázott felszíni víz	Felszíni víz mintavételi hely
CS-1	Csákvár-1	Belterület, szarvasmarha telep alatt	Császárvíz	Csákvár, tó
				Fornapuszta
CS-2	Csákvár-2	Szarvasmarha telep, trágyatároló mellett		Pátkai-tározó
CS-3	Csákvár-3	Patak partján, lejtő alján		Pátka, kőgát
Z-2	Zámoly-2	Belterület, házak között kis rét, domb alatt	Forrás-patak	Forrás-patak
Z-4	Zámoly-4	Erdőben, horgász-tó mellett	Burján-patak	Burján-patak
P-1	Pázmánd-1	Belterület, kiskert mellett	Vereb-Pázmándi-vízfolyás	Pázmánd
P-2	Pázmánd-2	Belterület, ház mellett		
P-3	Pázmánd-3	Belterület, focipálya mellett		
V-1	Vereb-1	Szántó, lejtő alján		Vereb alatt
V-2	Vereb-2	Szántó, lejtő közepén		
V-3	Vereb-3	Szántó, enyhe lejtő		
LD-1	Lovasberény-Dél-1	Falu szélén, Rovákja-patak és vasút között	Rovákja-patak	Rovákja-patak (gyalogos híd)
LD-2	Lovasberény-Dél-2	Vasútállomás mellett		
LD-3	Lovasberény-Dél-3	Szuszpenziós telep alatti réten		
LD-4	Lovasberény-Dél-4	Falu szélén, Rovákja-patak jobb oldalán		
LÉ-2	Lovasberény-Észak-2	Szántó meredek lejtő alján		
LÉ-3	Lovasberény-Észak-3	Szántó, kis parcellák		



5.4.1. ábra: Felszíni és felszín alatti vízmintavételi helyek a Velencei-tó térségében

5.4.2. Vizsgálati eredmények

Az elvégzett vizsgálatok összesítését az adott időszakban az 5.4.2. táblázat tartalmazza. Az 5.4.2. táblázat eredményeit elemezve látható, hogy külön figyelmet érdemelnek a 2001-es és a 2005-ös évi adatok. 2000 év novemberében a Csákvár környékén lévő kutakban – különösen a CS-1 és CS-3 jelűekben – jelentős acetoklór és atrazin koncentrációt mértünk, melyek miatt 2001 év elején és az év során később is soron kívüli mintavételeket végeztünk nem csak a figyelő kutakból, hanem a környezetükben lévő felszíni vizekből is. Ez okozta a mintaszám és a vizsgálati szám emelkedését, valamint a pozitív esetek számának növekedését is az évben. A 2005 évi mérések és pozitív esetek magas száma azzal indokolható, hogy a vizsgált hatóanyagok körének 2004-ben megkezdett bővítése tovább folytatódott, beleértve a fontosabb metabolitok meghatározását is, melyekre a korábbi években nem került sor. Továbbá ez évben került bevezetésre a klórfenoxi-alkánsavak LC-MS/MS detektálási módszere is, mely alacsonyabb kimutatási határ elérését tette lehetővé, így a pozitív esetek

számának növekedését okozta az adott komponensek tekintetében. A kapott adatokat a későbbiekben, az 5.4.3 - 5.4.15. táblázatokban részletesen bemutatom.

5.4.2. táblázat: A vizsgálatok összesítése 1995 – 2005 közötti időszakban

Év	Mintasám	Vizsgálati szám	Pozitív esetek száma
1995	38	779	6
1996	38	762	10
1997	34	731	16
1998	34	748	9
1999	33	743	14
2000	40	926	17
2001	48	1045	40
2002	34	750	17
2003	30	706	14
2004	39	936	12
2005	30	1022	24
Összesen	398	9148	179

A vizsgált időszakban az összes mintában detektált pozitív szermaradék értékek összesítését tartalmazza az 5.4.3. táblázat hatóanyagokkénti bontásban, a mért értékeknek koncentráció-tartományokban történő megadásával. Az 5.4.4. és 5.4.5. táblázatban foglaltam össze a vizsgált komponensek előfordulását a mintavételi helyekre vonatkozóan. Az 5.4.4. táblázatban a talajvízfigyelő kutak, az 5.4.5. táblázatban a hozzájuk kapcsolódó felszíni vizek adatait tüntettem fel. Az 5.4.5 táblázatban csak azokat a hatóanyagokat és mintavételi helyeket szerepeltettem, ahol mérhető mennyiségű szermaradékot találtam.

Az 5.4.3. táblázat adatait elemezve látható, hogy az eltelt időszak mérései alapján a felszín alatti vizekből rovarölő szer maradékot ritkán tudtunk kimutatni, ezek közül a diazinon, az endosulfán és a forát fordult elő néhány esetben. Gyomirtó szerek közül elsősorban a triazin származékok, különösen az atrazin jelenik meg sok esetben, alkalmanként mérhető prometrin és terbutilazin is. A terbutilazin esetében figyelembe kell venni, hogy mérését csak az utóbbi egy-két évben kezdtük, mivel az atrazin előre látható betiltása miatt várható, hogy esetleg ez a hatóanyag veszi majd át a szerepét a védekezések során. Az előzőeken kívül a vizsgált mintákból rendszeresen kimutathatók egyéb herbicid maradékok is. Ebből a szempontból figyelmet érdemel a klór-acetanilidek közül az acetoklór és korábbi években a propizoklór hatóanyag. Jelentős számban detektálhatók a fenoxi-alkánsav

származékok is, különösen, mivel a korábban említett módszerfejlesztések eredményeként kisebb mennyiségek kimutatása vált lehetségessé. Közülük említést érdemel a 2,4-D, MCPA és a diklórprop. A mérési eredményeket jól szemléltetik a 9. Függelékben található ábrák.

5.4.3. táblázat: A Velencei tó térségében a vízmintákban detektált szermaradék-értékek (db) 1995-2005 között

Hatóanyag	Szermaradék-értékek koncentráció-tartománya (µg/L)				
	> 10	1-10	0,1-1	0,01-0,1	Összesen
2,4-D			5	3	8
acetoklór	3	5	8		16
atrazin		16	57	11	84
diazinon			2	5	7
dikamba				1	1
diklórprop			4	1	5
diuron			1		1
endoszulfán			4		4
forát			1	1	2
izoproturon			4		4
klórbromuron			5		5
klórpirifosz				1	1
malation				1	1
MCPA		2	3	2	7
MCPB			1		1
mekoprop				1	1
metilparation				1	1
metolaklór		2	3		5
pendimetalin				1	1
prometrin			10		10
propaklór		1			1
propizoklór			7		7
terbutilazin			1	2	3
trifluralin			1	2	3
Összesen	3	26	117	33	179

5.4.4. táblázat: A vizsgált hatóanyagok előfordulása a talajvízfigyelő kutakban 1995-2005 között (db)

Hatóanyag	A komponensek előfordulása a figyelő kutakban (db) / a kút jele																	
	CS1	CS2	CS3	Z-2	Z-4	P-1	P-2	P-3	V-1	V-2	V-3	LD1	LD2	LD3	LD4	LÉ2	LÉ3	Σ
2,4-D						1		2		1	1	1	1		1			8
acetoklór	5	1	7													3		16
atrazin	5	4	17	2	1	1	1		2	1		2	12	8	14	4	2	76
diazinon	1	2				1		3										7
dikamba							1											1
diklórprop			1	1							1						1	4
diuron													1					1
endoszulfán	2	1																3
forát					1								1					2
izoproturon			1					1						2				4
klórbromuron	1	1	2	1														5
klórpirifosz												1						1
malation													1					1
MCPA	1		1					1		1	2				1			7
MCPB											1							1
mekoprop																1		1
metilparation	1																	1
metolaklór	2			1											1		1	5
pendimetalin			1															1
prometrin	1											1	2		6			10
propaklór							1											1
propizoklór	1	1				1			1	1			1			1		7
terbutilazin						2							1					3
trifluralin						1				1			1					3
Összesen	20	10	30	5	2	7	3	7	3	5	5	5	21	10	23	9	4	169
Kút jele	CS1	CS2	CS3	Z-2	Z-4	P-1	P-2	P-3	V-1	V-2	V-3	LD1	LD2	LD3	LD4	LÉ2	LÉ3	

5.4.5. táblázat: A vizsgált hatóanyagok előfordulása a talajvízfigyelő kutakhoz kapcsolódó felszíni víz mintavételi helyeken 2001 és 2004 évben (db)

Hatóanyag	A komponensek előfordulása a felszíni vizekben (db) / a mintavételi hely megnevezése							
	Csákvár, tó	Forna-pusztá	Pátkai-tározó	Pátka, kőgát	Forrás-patak	V-P-i vízf. Pázmánd	Rovákja-patak	Σ
atrazin	2	1	1	1	1		2	8
diklórprop	1							1
endoszulfán						1		1
Összesen	3	1	1	1	1	1	2	10

Az 5.4.3. táblázatban feltüntetett eredményekből látszik, hogy legtöbb mérési adat 0,1-1 µg/L között helyezkedik el. A megadott koncentrációtartományokat a 2. fejezet 2.1.1. táblázatában megadott felszín alatti vizekre érvényes határértékekkel [8] összevetve az állapítható meg, hogy a mért értékek zöme a B szennyezettségi határértéket meghaladó érték, de nem magasabb a fokozottan érzékeny területekre vonatkozó C₁ intézkedési szennyezettségi határértéknél. Kivétel ez alól az atrazin és az acetoklór hatóanyag, melyeknél többször előfordultak kimagaslóan magas értékek is. A vizsgált időszak alatt 15 mintában az atrazin hatóanyag koncentrációja meghaladta az 1 µg/L értéket. Az acetoklór mennyisége ugyanekkor 8 mintában haladta meg az 1 µg/L-t és ebből három esetben volt több, mint 10 µg/L. A 10 µg/L koncentráció még a kevésbé érzékeny területekre is magasabb, mint a C₃ intézkedési szennyezettségi határérték.

A mért adatok részletesebb ismertetését csak azoknál a mintavételi helyeknél mutatom be, ahol gyakran, vagy magasabb koncentrációban fordultak elő különböző növényvédő szer hatóanyagok. Ezek a mintavételi helyek Csákvár, Pázmánd és Lovasberény közelében találhatók. A mért értékeket és azoknak a 10/2000. (VI. 2.) KöM-EüM-FVM-KHVM együttes rendelet [8] 3. számú mellékletében megadott határértékekhez való viszonyítását az 5.4.6 - 5.4.15. táblázatokban soroltam fel. A határértékekkel való összevetést úgy adtam meg, hogy a mért érték melyik rendeleti határértéket éri el, illetve haladja meg. Mivel ezekben a táblázatokban a jelentősebb mérési eredményeket szerepeltettem, emiatt közöttük nagyobb arányban fordulnak elő a C₁, a C₂, vagy akár a C₃ intézkedési szennyezettségi határértéket is meghaladó értékek, mint az 5.4.3. táblázat adatai között, mely az összes mérési eredményt tartalmazza. Amelyik hatóanyagcsoportra nem tartalmaz a 10/2000. rendelet határértéket azoknál a mintában található összes növényvédő szer koncentrációt vettem figyelembe, és a rendelet erre vonatkozó értékeihez hasonlítottam. Amelyeknél a rendelet egyedileg is határoz meg határértéket ott az azzal való összevetést is megadtam.

Az 5.4.9. és 5.4.15. táblázatban a területen lévő felszíni víz mintavételi helyek eredményeit tüntettem fel. A kapott koncentráció értékeket az MSZ 12749 számú magyar szabvány [10] előírásaihoz viszonyítottam. Az adatokból látható, hogy a felszíni vizekben számottevő mérési eredmény nem fordult elő, azaz a kutakban megjelent szennyezések még a közelükben lévő felszíni víz mintavételi helyeken sem voltak kimutathatók. Ilyen volt például a Csákvár mellett tapasztalt talajvíz szennyeződés 2000 év végén, mely a 2001 év folyamán fokozatosan lecsengett, mint azt a mintavételek sűrítésével nyomon követhettük.

5.4.6. táblázat: Pozitív mérési eredmények, Csákvár-1 kút

(belterület, szarvasmarha telep alatt)

Mintavétel ideje	Hatóanyag	Mért érték (µg/L)	Határérték (10/2000. rendelet szerint)	
			hatóanyagcsoportra	összes növényvédő szerre
1997.04.10.	klórbromuron	0,70		B
1998.04.10.	MCPA	0,60	B	B
	acetoklór	1,20		
1999.10.18.	propizoklór	0,70		B
2000.11.13.	acetoklór	37,50		C ₃
	atrazin	2,40	C ₃	
2001.02.08.	acetoklór	24,70		C ₃
	atrazin	2,50	C ₃	
2001.06.05.	atrazin	0,50	B	B
2001.07.11.	acetoklór	1,48		B
	atrazin	0,51	B	
	endoszulfán	0,41		
2001.11.13.	acetoklór	1,62		C ₁
	atrazin	0,45	B	
	diazinon	0,09	A	
	metolaklór	1,62		
	prometrin	0,23	B	
2002.05.15.	endoszulfán	0,43		A
2005.04.18.	metilparation	0,02	A	A

5.4.7. táblázat: Pozitív mérési eredmények, Csákvár-2 kút

(szarvasmarha telep, trágyatároló mellett)

Mintavétel ideje	Hatóanyag	Mért érték (µg/L)	Határérték (10/2000. rendelet szerint)	
			hatóanyagcsoportra	összes növényvédő szerre
1997.04.10.	klórbromuron	0,80		B
1999.10.18.	propizoklór	0,20		A
2000.04.13.	atrazin	0,50	B	B
2000.11.13.	atrazin	0,50	B	B
2001.06.05.	acetoklór	1,92		B
2001.07.11.	diazinon	0,21	B	B
	atrazin	0,41	B	
2001.11.13.	atrazin	0,28	B	B
	diazinon	0,07	A	
2002.05.15.	endoszulfán	0,18		A

5.4.8. táblázat: Pozitív mérési eredmények, Csákvár-3 kút (patak partján, lejtő alján)

Mintavétel ideje	Hatóanyag	Mért érték (µg/L)	Határérték (10/2000. rendelet szerint)	
			hatóanyagcsoportra	összes növényvédő szerre
1995.03.21.	atrazin	0,10	A	A
1996.11.05.	klórbromuron	0,90		C ₁
	atrazin	0,70	C ₁	
	izoproturon	0,50		
1997.04.10.	atrazin	1,20	C ₂	C ₂
1997.09.12.	atrazin	10,0	C ₃	C ₃
	diklórprop	0,34	B	B
1999.04.12.	atrazin	0,40	B	B
2000.11.13.	acetoklór	43,5		C ₃
	atrazin	2,80	C ₃	
2001.02.08.	acetoklór	0,46		C ₃
	atrazin	2,90	C ₃	
2001.06.05.	acetoklór	0,11		A
2001.07.11.	atrazin	4,03	C ₃	C ₃
	acetoklór	0,56		
2001.11.13.	acetoklór	0,71		C ₃
	atrazin	5,00	C ₃	
	MCPA	0,17	B	
2002.05.15.	acetoklór	0,13		A
2002.10.21.	acetoklór	0,24		A
	atrazin	0,09	A	
2003.05.19.	atrazin	0,23	B	B
2004.04.05.	atrazin	0,16	B	B
	pendimetalin	0,05		
2005.04.18.	atrazin	0,12	B	B
2005.09.26.	atrazin	0,10	B	B

5.4.9. táblázat: Pozitív mérési eredmények, Császárvíz

Mintavétel helye	Mintavétel ideje	Hatóanyag	Mért érték (µg/L)	Vízminőség (MSZ 12749 szerint)	
				osztály	minősítés
Csákvár, tó	2001.07.11.	atrazin	0,23	I.	kiváló
		diklórprop	0,24		
	2004.07.06.	atrazin	0,07	I.	kiváló
Fornapuszta	2001.07.11.	atrazin	0,20	I.	kiváló
Pátkai-tározó	2001.07.11.	atrazin	0,10	I.	kiváló
Pátka, kőgát	2001.07.11.	atrazin	0,08	I.	kiváló

5.4.10. táblázat: Pozitív mérési eredmények, Pázmánd-1 kút (belterület, kiskert mellett)

Mintavétel ideje	Hatóanyag	Mért érték (µg/L)	Határérték (10/2000. rendelet szerint)	
			hatóanyagcsoportra	összes növényvédő szerre
1995.03.21	trifluralin	0,32		B
1998.04.10.	diazinon	0,03	A	A
1999.10.18.	propizoklór	0,18		A
2000.04.13.	2,4-D	0,24	B	B
2003.05.19.	atrazin	0,79	C ₁	C ₁
2005.04.18.	terbutilazin	0,07	A	A
2005.09.26.	terbutilazin	0,04	A	A

5.4.11. táblázat: Pozitív mérési eredmények, Pázmánd-3 kút (belterület, focipálya mellett)

Mintavétel ideje	Hatóanyag	Mért érték (µg/L)	Határérték (10/2000. rendelet szerint)	
			hatóanyagcsoportra	összes növényvédő szerre
1998.04.10.	diazinon	0,05	A	A
2000.04.13.	diazinon	0,06	A	A
	izoproturon	0,20		
2001.11.13.	diazinon	0,10	B	B
2003.10.31.	2,4-D	0,10	B	B
2005.09.26.	2,4-D	0,03	A	A
	MCPA	0,03	A	

5.4.12. táblázat: Pozitív mérési eredmények, Lovasberény-D2 kút (vasútállomás mellett)

Mintavétel ideje	Hatóanyag	Mért érték (µg/L)	Határérték (10/2000. rendelet szerint)	
			hatóanyagcsoportra	összes növényvédő szerre
1996.04.29.	atrazin	0,60	C ₁	C ₁
1996.11.05.	atrazin	0,70	C ₁	C ₁
	izoproturon	0,40		
1997.04.10.	prometrin	0,70	C ₁	C ₁
	atrazin	0,80	C ₁	
	trifluralin	0,08		
1997.09.12.	2,4-D	0,30	B	B
	forát	0,16	B	
1999.10.18.	atrazin	0,20	B	B
	propizoklór	0,15		
2000.04.13.	atrazin	0,50	B	B
2000.11.13.	atrazin	0,70	C ₁	C ₁
2001.06.05.	malation	0,07	A	A
2001.11.13.	atrazin	0,57	C ₁	C ₁

5.4.12. táblázat, folytatás

Mintavétel ideje	Hatóanyag	Mért érték (µg/L)	Határérték (10/2000. rendelet szerint)	
			hatóanyagcsoportra	összes növényvédő szerre
2002.05.15.	atrazin	0,32	B	B
2003.05.19.	atrazin	0,29	B	B
2003.11.03.	atrazin	0,26	B	B
2004.04.05.	atrazin	0,18	B	B
2005.04.18.	diuron	0,66	B	B
	terbutilazin	0,31	B	
2005.09.26.	atrazin	0,13	B	B
	prometrin	0,10	B	

5.4.13. táblázat: Pozitív mérési eredmények, Lovasberény-D4 kút

(falu széle, Rovákja-patak jobb oldal)

Mintavétel ideje	Hatóanyag	Mért érték (µg/L)	Határérték (10/2000. rendelet szerint)	
			hatóanyagcsoportra	összes növényvédő szerre
1995.03.21	atrazin	0,10	B	B
1996.11.05.	atrazin	0,50	C ₁	C ₁
1998.04.10.	MCPA	0,90	B	B
1999.04.12.	atrazin	0,50	B	B
1999.10.18.	atrazin	0,20	B	B
	metolaklór	0,80		
2000.04.13.	atrazin	0,70	C ₁	C ₁
2000.11.13.	atrazin	0,50	B	B
2001.11.13.	atrazin	1,23	C ₂	C ₂
2002.05.15.	atrazin	2,04	C ₃	C ₃
2002.10.21.	atrazin	1,35	C ₂	C ₂
2003.05.19.	atrazin	1,74	C ₂	C ₂
	prometrin	0,21	B	
2003.11.03.	atrazin	1,08	C ₂	C ₂
	2,4-D	0,13	B	
	prometrin	0,23	B	
2004.04.05.	prometrin	0,30	B	B
2004.11.08.	atrazin	0,70	C ₁	C ₁
	prometrin	0,26	B	
2005.04.18.	prometrin	0,39	B	B
2005.09.26.	atrazin	0,17	B	B
	prometrin	0,13	B	

5.4.14. táblázat: Pozitív mérési eredmények, Lovasberény-É2 kút
(szántó, meredek lejtő alján)

Mintavétel ideje	Hatóanyag	Mért érték (µg/L)	Határérték (10/2000. rendelet szerint)	
			hatóanyagcsoportra	összes növényvédő szerre
1999.10.18.	acetoklór	3,80		C ₁
	atrazin	0,50	B	
	propizoklór	0,14		
2000.04.13.	acetoklór	0,30		B
	atrazin	0,30	B	
2002.10.21.	atrazin	0,06	A	A
2003.05.19.	acetoklór	0,14		A
2005.04.18.	atrazin	0,04	A	A

5.4.15. táblázat: Pozitív mérési eredmények, Rovákja-patak (Lovasberény mellett)

Mintavétel ideje	Hatóanyag	Mért érték (µg/L)	Vízminőség (MSZ 12749 szerint)	
			osztály	minősítés
2001.07.11.	atrazin	0,20	I.	kiváló
2004.07.06.	atrazin	0,56	II.	jó

A táblázatok adatai jól mutatják, hogy annak ellenére, hogy az utóbbi időszakban csökkent az atrazin felhasználása hazánkban, a vegyület jelenlétével a felszín alatti és felszíni vizekben – ha kisebb mennyiségben is – még mindig számolni kell. Az acetoklór és egyes fenoxi-alkánsav származékok környezetben való megjelenése szintén figyelemre méltó.

Az egyes hatóanyagoknak a vizekben való megjelenésében jelentős szerepet játszik azok felezési ideje (DT_{50}) és mobilitása, melyeket elsősorban a szer vízzoldékonysága, az adott hatóanyag n-oktanol-víz megoszlási hányadosa (K_{ow}) és az összes szerves széntartalomra vonatkoztatott adszorpciós koefficiense (K_{oc}) jellemez. Fenti paramétereket a vizsgálatba bevont összes hatóanyagra vonatkozóan a 4. fejezet 4.1.5. táblázatában szerepeltettem.

Az irodalmi adatok [154, 155, 156, 157] és az elérhető adatbázisok [135, 136, 137] alapján az atrazin mérsékelten perzisztens és viszonylag mobil hatóanyagnak bizonyult, amely mind az élő-, mind a talajvizekben előfordulhat. Az acetoklór hatóanyag tekintetében az adatok azt mutatják, hogy nem tartozik a perzisztens hatóanyagok körébe, közepesen mobil és adott körülmények között megjelenhet a felszíni és felszín alatti vizekben.

Mindkét hatóanyag estében elmondható, hogy megjelenésük a Velencei-tó térségében lévő talajvíz figyelő kutakban a hatóanyagokat tartalmazó szerek felhasználására vezethető vissza. Az atrazin tartalmú készítmények a mai napig is elterjedten alkalmazott gyomirtó

szerek kukorica kultúrában. Ugyancsak széles körben használatosak az acetoklór tartalmú szerek elsősorban kukorica, de emellett napraforgó növényvédelmére is. Említést érdemelnek még a klórfenoxi-alkánsav típusú vegyületek (pl. 2,4-D, MCPA), melyek gabonában kétszikű gyomok irtására alkalmazott vegyületek. Mivel Fejér megyében, és az adott térségben is a fenti kultúrák termőterülete jelentős – kukorica termelése kb. 70ezer hektáron folyik, melynek 30%-án az atrazin és 50%-án a klór-acetanilid típusú hatóanyagokat tartalmazó készítmények felhasználása dominál, azonkívül együttes felhasználásuk is gyakori – ez magyarázatul szolgálhat a vizsgálataim során mért koncentráció értékekre.

Hangsúlyozni kell továbbá, hogy az emberi-, állati egészség, az ökoszisztémák védelme érdekében is fontos a vizekben megjelenő peszticidek koncentrációjának rendszeres, monitoring jellegű ellenőrzése, és a mérési adatoknak a jogszabály által előírt határértékekkel [8, 10] való összevetése.

6. Összefoglalás

A növényvédő szerek felhasználásának következtében várható a felszíni és felszín alatti vizekben való megjelenésük, ezért fontos a koncentrációjuk meghatározására alkalmas érzékeny analitikai módszerek kifejlesztése. Munkám részét képezte a vizsgálandó hatóanyagok körének meghatározása, valamint az alkalmazandó extrakciós és detektálási módszerek kiválasztása.

Ennek érdekében a vizsgálati módszerek az évek során folyamatosan fejlesztésre kerültek, mind a hatóanyagok vízmintákból történő kinyerése, mind azok műszeres mérése tekintetében. A kezdetben használt folyadék-folyadék megoszlátásos módszerről áttértem a költség és oldószer takarékos szilárd fázisú extrakciós módszerek alkalmazására. Az évek során több SPE eljárást kipróbáltam annak érdekében, hogy a feladathoz legmegfelelőbbet kiválasszam. A módszerek teljesítőképességét visszanyerési vizsgálatokkal ellenőriztem.

A klasszikus folyadék-folyadék extrakciós eljárás alkalmazása során kapott visszanyerési értékek meglehetősen egyenletes képet mutattak, a forát kivételével az összes vizsgált hatóanyagra 80 és 90 % közötti értékek voltak és az egyedi visszanyerési értékek relatív szórás értékei is 20 % alattiaknak adódtak. Több hátránya miatt (oldószer-felhasználás, környezeti ártalom, időigény) azonban kiváltása más, például szilárd fázisú extrakciós módszerre indokolt volt.

A szilárd fázisú extrakciós eljárások közül az oktadecil módosított szilikagél (C18) töltetet tartalmazó SPE oszlop a vizsgált vegyületek többsége esetében 60 és 80 % közötti visszanyeréseket eredményezett 15 % körüli relatív szórásértékekkel. Ennél kisebb, 60 % alatti visszanyerési értékek adódtak a metribuzin, a karbofurán és az izoproturon hatóanyagokra vonatkozóan. A metribuzin visszanyerése 41 % volt és a CV_A % érték 26,9 %-nak adódott. A karbofurán esetében az 56 %-os visszanyeréshez 36,3 % relatív szórásérték társult. A C18 oszlop használata során kapott visszanyerési értékek kisebbek, a szórás adatok pedig nagyobbak, tehát kedvezőtlenebbek, mint a többi általam vizsgált eljárással nyert eredmények.

A polisztirol-divinil-benzol alapú ENV+ és C18 töltetet tartalmazó rétegelt oszlop a C18 szorbenshez hasonlítva nagyobb visszanyerési értékeket eredményezett a vizsgált hatóanyagok többségénél (a rétegelt oszlop esetén az átlagvisszanyerés 80-115 %, míg a C18-nál csak 60-80 %) és a visszanyerések relatív szórása is túlnyomórészt 15 % alatti. A forát kisebb visszanyerést adott a rétegelt töltettel, az érték az elfogadható 50 % alatt volt és a

CV_A % érték is meghaladta a 35 %-ot, valamint 70 % alatti visszanyerést mutatott a trifluralin, a malation, a bentazon és a karbofurán.

A polipolisztirol-divinil-benzol kopolimer töltetet tartalmazó LiChrolute EN oszlop alkalmazása során a visszanyerési értékek 64-91 % között voltak és a CV_A % adatok közül a legmagasabb a lindán esetében adódott, mely 24,4 % volt. Fenoxi-alkánsav származékok esetében a visszanyerések 70 % körüli értékeket adtak, 20 % körüli CV_A % kíséretében, melyek kedvezőtlenebbek voltak az előzőeknél.

A polisztirol-divinil-benzol kopolimer töltetek közül az Isolute ENV+ patron széles körben alkalmas a különböző típusú hatóanyagok extrakciójára, valamint bizonyos bomlástermékek kinyerésére is. Az eredmények összesítése után elmondható, hogy egy-két speciális esettől eltekintve a visszanyerési értékek 60-110 % közöttiek voltak, a CV_A % adatok pedig kisebbnek adódtak a maximálisan elfogadható 35 %-os határnál. A polisztirol-divinil-benzol kopolimer típusú töltetet a C18 szorbenst is tartalmazó rétegelt töltetekhez hasonlítva a kettő közel azonos eredményt mutatott.

A szén alapú tölteteket tartalmazó SPE oszlopok alkalmazása során kapott visszanyerési eredmények alapján a töltet forát hatóanyag esetében nem volt használható, valamint trifluralin esetében is 70 % alatti és erősen ingadozó visszanyerési eredményeket adott. Egyébként a visszanyerési értékek 70-97 % között helyezkedtek el és a variációs koefficiensek is túlnyomórészt 20 % alattinak adódtak. Előnyük, hogy a savas és nem savas karakterű komponensek egy mintarészlet átszívásával extrahálhatók, ellentétben a többi eljárással, ahol a vizsgálandó minta savanyítása után, külön mintarészletből valósítható meg a savas jellegű komponensek kinyerése.

A használt módszerek közül több szempont együttes figyelembe vételével az Isolute ENV+ oszlopon történő extrakciós eljárás bizonyult a legmegfelelőbbnek az általam vizsgált hatóanyagok vízmintákból történő kinyeréséhez. Elvégezve az eljárás validálását az eredmények alapján megállapítható, hogy a módszer

- alkalmas a kiválasztott hatóanyagok és néhány jelentősebb metabolit vizsgálatára
- megfelelően szelektív a mintákban előforduló szennyeződések kizárása érdekében és ezért széleskörűen használható a mintamátrixokat illetően
- gyors és könnyen kivitelezhető, viszonylag kevés vegyszer felhasználásával jár
- megfelelően érzékeny a vonatkozó határértékek alatti mérések biztosításához
- megfelelően pontos a hatóanyagok túlnyomó többségét illetően

- megfelelően precíz a karbofurán kivételével az összes vizsgálandó hatóanyagot illetően.

A kapott eredmények mutatják, hogy a módszer teljesítményjellemzői a karbofurán kivételével megfeleltek a növényvédőszer-maradék analitikai mérésekre vonatkozó nemzetközi irányelvek előírásainak [146].

Összefoglalva megállapítható, hogy több analitikai eljárás összehasonlító vizsgálata eredményeképpen sikerült kifejleszteni egy új, nagyszámú növényvédő szer hatóanyag és néhány fontosabb bomlástermék koncentrációjának felszíni és felszín alatti vízmintákban történő meghatározására alkalmas analitikai módszert, mely megfelelő a jelenleg érvényben lévő – több tekintetben elavult – szabványosított eljárások kiváltására. A módszer használata során kapott mérési eredmények (az eljárás validáltsága és az elért kimutatási határok miatt) alkalmasak a jogszabályokban a felszín alatti és az ivóvizekre vonatkozóan meghatározott határértékekkel való összevetésre is.

A dolgozatban továbbá feldolgozásra kerültek a Velencei-tó térségében az 1995 és 2005 közötti időszakban rendszeresen vett felszíni és talajvíz minták vizsgálata során kapott eredmények, melyek hozzájárulnak a térség környezeti állapotának értékeléséhez az adott időszakban és megteremtik a hosszú távú értékelés alapját is.

Irodalomjegyzék

- [1] Boros T.: Mezőgazdasági vegyszerek megjelenése felszíni és talajvizekben. Környezetvédelmi füzetek, OMIKK, 1998/14
- [2] Károly G., Györfi L., Ocskó Z. (2001) Felszíni vizeink növényvédőszer-szennyezettségi vizsgálatai. Növényvédelem, 37(11), 539-545.
- [3] Beitz H., Schmidt H., Herzel F. (1994) Occurrence, Toxicological and Ecotoxicological Significance of Pesticides in Groundwater and Surface Water, in Pesticides in Ground and Surface Water (eds H. Börner) Vol. 9, Springer-Verlag, Berlin
- [4] A Tanács 1991. július 15-i 91/414/EGK számú irányelve a növényvédő szerek forgalomba hozataláról. Az Európai Közösségek Hivatalos Lapja L 230., 1991.08.19.
- [5] 89/2004. (V. 15.) FVM rendelet a növényvédő szerek forgalomba hozatalának engedélyezéséről, valamint a növényvédő szerek csomagolásáról, jelöléséről, tárolásáról és szállításáról.
- [6] A Tanács 1998. november 3-i 98/83/EK számú irányelve az emberi fogyasztásra szolgáló víz minőségéről. Az Európai Közösségek Hivatalos Lapja L 330/32., 1998.12.05.
- [7] 201/2001. (X. 25.) Kormány rendelet az ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről.
- [8] 10/2000. (VI. 2.) KöM-EüM-FVM-KHVM együttes rendelet a felszín alatti víz és a földtani közeg minőségi védelméhez szükséges határértékekről.
- [9] 33/2000. (III. 17.) Kormány rendelet a felszín alatti vizek minőségét érintő tevékenységekkel összefüggő egyes feladatokról.
- [10] MSZ 12749:1993 Felszíni vizek minősége, minőségi jellemzők és minősítés.
- [11] Deutsche Forschungsgemeinschaft (1990) Pflanzenschutzmittel im Trinkwasser Mitteilung XVI der Kommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratschutzmittel. Verlag Chemie Weinheim.
- [12] Helling C. S., Gish J. T. (1986) Soil characteristics affecting pesticide movement into ground water. ACS symposium Series No. 315, American Chemical Society, Washington, DC
- [13] Bewick D. (1994) The mobility of pesticides in soil – Studies to prevent groundwater contamination, in pesticides in ground and surface water (eds H. Börner) Vol. 9, Springer-Verlag, Berlin

- [14] Nicholls P. H. (1990) In: Jones KC (ed) Organic contaminants in the environment. Elsevier Applied Science, London and New York, p 87
- [15] Lengyel Zs., Földényi R. (2003) Acetochlor as a Soil Pollutant. *Environ Sci & Pollut Res.* 10(1), 13-18.
- [16] Khan, S. U. (1980) Pesticides in the soil environment; Netherlands.
- [17] OECD (1981) Guideline for testing of chemicals No. 106 „Adsorption/Desorption”
- [18] Nicholls P. H., Evans A. A. (1985) Adsorption and movement in soils of chlorsulfuron and other weak acids. *Proc. Brit. Crop. Prot. Conf. Weeds* p 333
- [19] Knight B. A. G., Tomlinson T. E. (1967) Interaction of paraquat (1,1'-dimethyl-4,4'-dipyridylium dichloride) with mineral soils. *J. Soil Sci.* 18: 233
- [20] Nicholls P. H. (1988) Factors influencing entry of pesticides into soil water. *Pestic. Sci.* 22: 123
- [21] Lyman, W. J. (1982) Adsorption coefficient for soils and sediments. 4-1 - 4-8, In: Lyman, W. J., Reehl, W. F., Rosenblatt, D. H. (eds.), *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, McGraw-Hill Book Company, New York
- [22] Hutson, D. H., Roberts, T. R. (1990) *Environmental Fate of Pesticides*. John Wiley and Sons, Chichester, U. K.
- [23] McCall P. J., Swann R. L., Laskowski D. A., Unger S. M., Vrona S. A., Dishburger H. J. (1980) Estimation of chemical mobility in soil from liquid chromatographic retention times. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 24: 190
- [24] Helling , C. S. (1971). Pesticide mobility in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35, 743-748.
- [25] Guth, J. A. (1983). Untersuchungen zum Verhalten von Pflanzenschutzmitteln 1 im Böden. *Bull. Bödenkundliche ges. Schweiz (BDS)*, 7, 26-33.
- [26] Guth, J. A. (1985) Adsorption/desorption, in *Joint International Symposium, Physicochemical Properties and their Role in Environmental Hazard Assessment*, July 1-3, 1985, Canterbury, UK
- [27] Guth, J. A., and Hörmann, W. D. (1987). Problematik und Relevanz von Pflanzenschutzmitteln-Spuren im Grund(Trink-)Wasser. *Schr.-Reihe Verein WaBoLu*, 68, 91-106.
- [28] Briggs, G. G. (1981). Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. *J. Agric. Food Chem.*, 29, 1050-1059.

- [29] Schinkel K., Nolting H. G., Lundein S. R. (1986) Guidelines for the Official Examination of Plant Protection Products, Part IV, 4-1. Biologische Bundesanstalt für Land und Forstwirtschaft. Braunschweig, Germany
- [30] Szabó I. M.: A bioszféra mikrobiológiája II. Akadémiai könyvkiadó, Budapest, 1989.
- [31] United States EPA (1982) Pesticides Assessment Guidelines, Subdivision N
- [32] Klehr M., Iwan J., Reinmann J. (1983) An experimental approach to the photolysis of pesticides adsorbed on soil: thidiazuron. *Pestic. Sci.* 14: 359
- [33] Beyer E. M., Brown H. M., Duffy M. J. (1987) Sulfonylurea herbicide-soil relations. *Proc. Brit. Crop. Prot. Conf. Weeds* p 531
- [34] Gohre K., Miller G. C. (1986) Photooxidation of thioether pesticides on soil surfaces. *J. Agric. Food. Chem.*, 34: 709
- [35] Papp S., Kümmel R.: Környezeti kémia; Veszprémi Egyetemi kiadó, 2005.
- [36] McBride, M. B.: Environmental Chemistry of Soils; Oxford University Press, 1994.
- [37] Audus L. J. (1950) Biological detoxication of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in soils; isolation of an effective organism. *Nature* 166: 365
- [38] Fellsott A., Maddox J. V., Bruce W. (1981) Enhanced microbial degradation of carbofuran in soils with histories of Furadan use. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 26: 781
- [39] Goring, *et. al.* (1975) Principles of pesticide degradation in soil, in *Environmental Dynamics of Pesticides* (eds R. Haque and V. H. Freed), pp. 135-172, Plenum Press, NY
- [40] Esser, H. O., Hemingway, R. J., Klein, W., Sharp, D. B., Vonk, J. W., Holland, P. T. (1988). Recommended approach to the evaluation of the environmental behaviour of pesticides. *IUPAC Reports on Pesticides* (24), *Pure Appl. Chem.*, 60, 901-932.
- [41] Cohen, S. Z., Creeger, S. M., Carsel, R. F., Enfield, C. G., (1984). Potential pesticide contamination of groundwater from agricultural uses, in *Treatment and Disposal of Pesticide Wastes*, pp. 297-325, ACS Symp. Ser. 259, American Chemical Society, Washington, DC
- [42] Rao, P. S. C., Hornsby, A. G., Jessup, R. E. (1985). Indices for ranking the potential for pesticide contamination of groundwater. *Proc. Soil Crop. Sci. Soc. Fla.*, 44, 1-8.
- [43] Herzel, V. F. (1987). Classification of plant protection agents from the point of view of drinking water protection. *Nachrichtenbl. Dt. Pflanzenschutzd.*, 39, 97-104.

- [44] Jury, W. A., Focht, D. D., Farmer, W. J. (1987). Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. *J. Environ. Qual.*, 16, 422-428.
- [45] Gustafson, D. I. (1989). Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxic. Chem.*, 8(4), 339-357.
- [46] Arnold, D. J., Briggs, G. G. (1990). Fate of pesticides in soil: predictive and practical aspects. In *Progress in Pesticide Biochemistry And Toxicology* (eds D. H. Hutson and T. R. Roberts), Vol. 7, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- [47] Russell M. H. (1995) Recommended approaches to assess pesticide mobility in soil, in *Environmental Behaviour of Agrochemicals* (eds Roberts T. R., Kearney P. C.) Vol. 9, John Wiley & Sons, Chichester
- [48] Eadie B. J., Morehead N. R., Landrum R. F. (1990) Three-phase partitioning of hydrophobic organic compounds in Great Lakes waters. *Chemosphere* 20: 161
- [49] Hadfield S. T., Sadler J. K., Bolygó E., Hill I. R. (1992) Development and validation of residue methods for the determination of the pyrethroids lambda-cyhalothrin and cypermethrin in natural waters. *Pestic. Sci.*, 34: 207
- [50] Sigleo A. C., Means J. C. (1990) Organic and inorganic components in estuarine colloids: implications for sorption and transport of pollutants. *Rev. Environ. Contam. Tox.*, 112: 123
- [51] Hinckley D. A., Bidleman T. F. (1989) Analysis of pesticides in seawater after enrichment onto C8 bonded-phase cartridges. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 995
- [52] Marvin C. H., Brindle I. D., Hall C. D., Chiba M. (1990) Automated high-performance liquid chromatography for the determination of pesticides in water using solid phase extraction. *Anal. Chem.*, 62: 1495
- [53] Borburgh H. J., Hammers W. E. (1992) Extraction of organophosphorus pesticides from water samples on Bakerbond SPE octadecyl cartridges at the ng/L level. *Tox. Environ. Chem.*, 35: 79
- [54] Lopez-Avila V., Wesselman R., Edgell K. (1990) Gas chromatographic-electron capture detection method for determination of 29 organochlorine pesticides in finished drinking water: collaborative study. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 73: 276
- [55] Liska I., Krupcik J., Leclercq P. A. (1989) The use of solid sorbents for direct accumulation of organic compounds from water matrixes - a review of solid-phase extraction techniques. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 12: 577

- [56] Johnson W. E., Fendinger N. J., Plimmer J. R. (1991) Solid-phase extraction of pesticides from water: possible interferences from dissolved organic material. *Anal. Chem.*, 63: 1510
- [57] Gauch R., Leuenberger U., Müller U. (1989) Determination of glyphosate herbicide and its main metabolite aminomethylphosphonic acid (AMPA) in drinking water by HPLC. *Z Lebensm. Unters. Forsch.*, 188: 36
- [58] Marvin C. H., Brindle I. D., Singh R. P., Hall C. D., Chiba M. (1990) Simultaneous determination of trace concentrations of benomyl, carbendazim (MBC) and nine other pesticides in water using an automated on-line pre-concentration high-performance liquid chromatographic method. *J. Chromatogr.*, 518: 242
- [59] Wolska L., Wiergowski M., Gaier K., Górecki T., and Namieśnik J. (1999) Sample preparation for GC analysis of selected pesticides in surface water. *Chemosphere*, 39(9), 1477-1486.
- [60] Simmons N. D. (1991) Residues in ground water. *Brighton Crop. Prot. Conf. Weeds*, 3: 1259.
- [61] Landrum P. F., Nihart S. R., Eadie B. J., Gardner W. S. (1984) Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 18: 187
- [62] Schuette S. A., Smith R. G., Holden R. L., Graham J. A. (1990) Solid-phase extraction of herbicides from well water for determination by gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 236: 141
- [63] Mañes Vinuesa J., Moltó Cortés J. C., Igualada Cañas C., Font Pérez G. (1989) Isolation and concentration of organophosphorus pesticides from water using a C18 reversed phase. *J. Chromatogr.*, 472: 365
- [64] Åkerblom M. (1990) Pesticide residue analysis with special reference to ion pairing techniques. Thesis, Swedish Univ. of Agr. Sci., Uppsala, Sweden
- [65] Bolygó E., Atreya N. C. (1991) Solid-phase extraction for multi-residue analysis of some triazole and pyrimidine pesticides in water. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 339: 423
- [66] Ahmad I. (1983) On-line trace enrichment of difenzoquat in water and its determination by HPLC. *J Environ. Sci. Health*, B18: 207
- [67] Fielding M., Gibby S., Moore K. (1991) In: Angeletti G, Björseth A (eds) *Organic micropollutants in the aquatic environment: proceedings of the 6th European symposium*, 1990. Kluwer, Dordrecht, p 142

- [68] Edgell K. W., Jenkins E. L., Lopez-Avila V., Lognbottom J. E. (1991) Capillary column gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection for determination of nitrogen- and phosphorus-containing pesticides in finished drinking waters: collaborative study. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 74: 295
- [69] Ambrus A., Lantos J., Visi É., Csatlós I., and Sárvári L. (1981) General method for determination of pesticide residues in samples of plant origin, soil and water. I. Extraction and cleanup. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 64, 733-742.
- [70] Method 507. Determination of nitrogen - and phosphorus-containing pesticides in water by gas chromatography with a nitrogen-phosphorus detector (Revision 2.1, 1995), National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268
- [71] Method 508. Determination of chlorinated pesticides in water by gas chromatography with an electron capture detector (Revision 3.1, 1995), National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268
- [72] SPE Reference Manual & Users Guide (AA0-6067), Phenomenex, USA, Torrance CA
- [73] Fekete J.: Folyadékkromatográfia 2003.
- [74] Battista M., Di Corcia A., Marchetti M. (1989). Extraction and isolation of triazine herbicides from water and vegetable by a double trap tandem system. *Anal. Chem.*, 61, 935-939.
- [75] Di Corcia, A., Marchetti, M., and Samperi, R. (1989). Extraction and isolation of phenoxy acid herbicides in environmental waters using two adsorbents in one mini cartridge. *Anal. Chem.*, 61, 1363-1367.
- [76] Di Corcia, A., and Marchetti, M. (1991). Multiresidue method for pesticides in drinking water using a graphitized carbon black cartridge extraction and liquid chromatographic analysis. *Anal. Chem.*, 63(6), 580-585.
- [77] Di Corcia, A., and Marchetti, M. (1992). Method development for monitoring pesticides in environmental waters: liquid-solid extraction followed by liquid chromatography. *Environ. Sci. Technol.*, 26(1), 66-74.
- [78] Crescenzi C., Di Corcia A., Madbouly MD, and Samperi R. (1995). Pesticide stability studies storage in a graphitized carbon black extraction cartridge. *Environmental Science & Technology*, 29(9), 2185-2190.
- [79] Crescenzi C., Di Corcia A., Guerriero E., and Samperi R. (1997). Development of a multiresidue method for analyzing pesticide traces in water based on solid-phase

- extraction and electrospray liquid chromatography mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 31(2), 479-488.
- [80] TN 110. 'SPE Modes of Operation', International Sorbent Technology, Hengoed, Mid-Glamorgan, UK, 1997.
- [81] Hinckley D. A., and Bidleman T. F. (1989). Analysis of pesticides in seawater after enrichment onto C-8 bonded-phase cartridges. *Environ. Sci. Technol.*, 23(8), 995-1000.
- [82] Johnson W. E., Fendinger N. J., and Plimmer J. R. (1990). Solid-phase extraction of pesticides from water: possible interference from dissolved organic material. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc. (200 Meet. Pt. 1. AGRO 56)*, American Chemical Society, Washington, DC.
- [83] Ahel M. A., Evans K. M., Fileman T. W., and Mantoura R. F. C. (1992). Solid phase extraction of triazine herbicides from estuarine samples. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc. (203 Meet. Pt. 1, ENVR 142)*, American Chemical Society, Washington, DC
- [84] Method 525.1 Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry (Revision 2.2, 1991), Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH USA 45268. Available from: NTIS, 5285 Port Royal, Springfield, VA USA 22161
- [85] Method 532. Determination of phenylurea compounds in drinking water by solid phase extraction and high performance liquid chromatography with UV detection (Revision 1.0, 2000), National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH USA 45268
- [86] Bagnati R., Benfenati E., Davoli E., and Fanelli R. (1988). Screening of 21 pesticides in water by single extraction with C18 silica bonded columns and HRGC-MS. *Chemosphere*, 17(1), 59-65.
- [87] Benfenati E., Tremolada P., Chiappetta L., Frassanito R., Bassi G., and Di Toro N. (1990). Simultaneous analysis of 50 pesticides in water samples by solid phase extraction and GC-MS. *Chemosphere*, 21(12), 1411-1421.
- [88] Davi L. M., Baldi M., Penazzi L., Liboni M. (1992) Evaluation of the membrane approach to solid-phase extractions of pesticide residues in drinking water. *Pestic. Sci.*, 35: 63
- [89] Crepeau K. L., Walker G., Winterlin W. (1991) Extraction of pesticides from soil leachate using sorbent disks. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 46: 512

- [90] Hagen D. F., Markell C. G., Schmitt G. A. (1990) Membrane approach to solid-phase extractions. *Anal. Chim. Acta.*, 236: 157
- [91] Brouwer E. R., Lingeman H., Brinkman U. A. T. (1990) Use of membrane extraction disks for on-line trace enrichment of organic compounds from aqueous samples. *Chromatographia*, 29: 415
- [92] Brouwer E. R., Van Iperen D. J., Liska I., Lingeman H., Brinkman U. A. T. (1992) Liquid chromatographic determination of polar pollutants in surface water using membrane extraction disks for on-line trace enrichment. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 47: 257
- [93] Yoo L. J., Shen Y., Fitzsimmons S. (1992) Development of disk extraction techniques for the analysis of chlorinated and haloacetic acids. *Proc. Water Qual. Technol. Conf.* 1991, Pt. 2, 913
- [94] Mattern G. C., Louis J. B., Rosen J. D. (1991) Multipesticide determination in surface water by gas chromatography/chemical ionization/mass spectrometry/ion trap detection. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 74: 982
- [95] Schüle J., Martens D., Spitzauer P., Kettrup A. (1995) Comparison of different solid phase extraction materials and techniques by application of multiresidue methods for the determination of pesticides in water by high-performance liquid chromatography (HPLC). *J. Anal. Chem.*, 352, 565-571.
- [96] de la Colina C., Sánchez-Rasero F., Cancela G. D., Taboada E. R., and Peña A. (1995) Use of a solid phase extraction method for the analysis of pesticides in groundwater by gas chromatography with electron capture and flame photometric detectors. *Analyst*, 120, 1723-1728.
- [97] Junker-Buchheit A., Witzenbacher M. (1996). Pesticide monitoring of drinking water with the help of solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 737, 67-74.
- [98] Sabik H., Jeannot R., Rondeau B. (2000). Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters. *Journal of Chromatography A*, 885, 217-236.
- [99] Carabias-Martínez R., Rodríguez-Gonzalo E., Herrero-Hernández E., Javier Sánchez-San Román F., Guadalupe Prado Flores M. (2002). Determination of herbicides and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography, Evaluation of

- pollution due to herbicides in surface and groundwaters. *Journal of Chromatography A*, 950, 157-166.
- [100] Loos R., Niessner R. (1999). Analysis of atrazine, terbutylazine and their *N*-dealkylated chloro and hydroxy metabolites by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry and capillary electrophoresis–ultraviolet detection. *Journal of Chromatography A*, 835, 217–229.
 - [101] Tanabe A., Kawata K. (2004). Determination of triazin pesticides and related compounds in environmental water by liquid chromatography-mass spectrometry. *Analytical Sciences*, 20, 227-230.
 - [102] Belardi R.G., Pawliszyn J. (1989) The Application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns. *Water Pollut. Res. J. Can.*, 24: 179.
 - [103] Arthur C.L., Pawliszyn J. (1990) Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.*, 62: 2145.
 - [104] Vas Gy., Vékey K. (2004) Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *J. Mass Spectrom.*, 39, 233–254.
 - [105] Gorecki, T., Mindrup, R., Pawliszyn, J. (1996) Pesticides by solid-phase microextraction: results of round Robin test. *Analyst (Cambridge)* 121, 1381-1386.
 - [106] Dugay J., Miège C., Hennion M.-C. (1998) Effect of the various parameters governing solid-phase microextraction for the trace-determination of pesticides in water. *Journal of Chromatography A*, 795, 27–42.
 - [107] Sandra P., Baltussen E., David F., Hoffmann A.: A novel extraction technique for aqueous samples: stir bar sorptive extraction. *Gerstel AppNote* 2000/1.
 - [108] Sandra P., Tienpont B., David F.: Stir bar sorptive extraction (TwisterTM) RTL-CGC-MS. A versatile method to monitor more than 400 pesticides in different matrices (water, beverages, fruits, vegetables, baby food). *Gerstel AppNote* 2003/1.
 - [109] Sandra P., Tienpont B., David F.: Stir bar sorptive extraction (SBSE). Recovery calculator: easy calculation of extraction recoveries for SBSE. *Gerstel AppNote* 2003/2.
 - [110] León V.M., Álvarez B., Cobollo M.A., Muñoz S., Valor I. (2003) Analysis of 35 priority semivolatile compounds in water by stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry., I. Method optimisation. *Journal of Chromatography A*, 999, 91–101.

- [111] León V.M., Llorca-Pórcel J., Álvarez B., Cobollo M.A., Muñoz S., Valor I. (2006) Analysis of 35 priority semivolatile compounds in water by stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry., II. Method validation. *Anal. Chim. Acta*, 558, 261–266.
- [112] Lopez-Avila V., Dodhiwala N.S., Milanes J., Beckert W.F. (1989) Evaluation of EPA method 8120 for determination of chlorinated hydrocarbons in environmental samples. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 72: 593
- [113] Specht W., Tillkes M. (1985) Gas chromatographic determination of pesticide residues after clean-up by gel-permeation chromatography and mini silica gel-column chromatography. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 322: 443
- [114] van der Hoff G. R., Gort S. M., Baumann R. A., van Zoonen P., Brinkman U. A. T. (1991) Clean-up of some organochlorine and pyrethroid insecticides by automated solid-phase extraction cartridges coupled to capillary GC-ECD. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 14: 465
- [115] Geerdink R. B., Van Balkom C. A. A., Brouwer H-J. (1989) Determination of phenoxyacid herbicides in water. Polymeric pre-column preconcentration and tetrabutylammonium ion-pair separation on a PRP-1 column. *J. Chromatogr.*, 481:275
- [116] de la Vigne U., Jänchen D. E., Weber W. H. (1991) Application of high-performance thin-layer chromatography and automated multiple development for the identification and determination of pesticides in water. *J. Chromatogr.*, 553: 489
- [117] van Zoonen P., Hogendoorn E. A., van der Hoff G. R., Baumann R. A. (1992) Selectivity and sensitivity in coupled chromatographic techniques as applied in pesticide residue analysis. *Trends Anal. Chem.*, 11: 11
- [118] Thier H-P., Zeumer H. (eds) (1987) *Manual of pesticide residue analysis/DFG*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- [119] Eadsforth C. V., and Woodbridge A. P. (1995) Techniques and procedures for the determination of pesticides in water, in *Environmental Behaviour of Agrochemicals* (eds Roberts T. R., Kearney P. C.) Vol. 9, John Wiley & Sons, Chichester
- [120] Dr. Balla József (1997) *A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai*. 9-29 – 9-33, Abigél Bt., Budapest
- [121] US EPA (1989) Method 8410, Revision 1, SWA 846, US EPA, Washington, DC
- [122] Lee S. M., and Wylie P. L. (1991). Comparison of the atomic emission detector to other element-selective detectors for the gas chromatographic analysis of pesticide residues. *J. Agric. Food Chem.*, 39, 2192-2199.

- [123] Dr. Balla József (1997) A gázkromatográfia analitikai alkalmazásai. 5-60 – 5-61, Abigél Bt., Budapest
- [124] Barcelo D. (1991). Application of gas chromatography-mass spectrometry in monitoring environmentally important compounds. Trends Anal. Chem., 10(10), 323-329.
- [125] Stan H.-J., Heberer T. (1994) Identification and Confirmatory Analysis Based on Capillary GC-Mass Spectrometry, in Analysis of Pesticides in Ground and Surface Water I (eds. H.-J. Stan) Vol. 11, Springer, Berlin
- [126] Holland P. T. (1994) Capillary GC with Selective Detectors (ECD, NPD, FPD), in Analysis of Pesticides in Ground and Surface Water I (eds. H.-J. Stan) Vol. 11, Springer, Berlin
- [127] Ambrus Á., Hargitai E., Károly G., Fülöp A., and Lantos J. (1981) General method for determination of pesticide residues in samples of plant origin, soil and water. II. Thin layer chromatographic determination. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 64(3), 743-748.
- [128] Voyksner R. D., Keever J. (1994) HPLC-Mass Spectrometry, in Analysis of Pesticides in Ground and Surface Water II (eds. H.-J. Stan) Vol. 12, Springer, Berlin
- [129] Volmer D., Levsen K. (1994) HPLC with Thermospray Mass Spectrometry, in Analysis of Pesticides in Ground and Surface Water II (eds. H.-J. Stan) Vol. 12, Springer, Berlin
- [130] Az Európai Parlament és a Tanács 2000. október 23-i 2000/60/EK számú irányelve a vízvédelmi politika terén a közösségi fellépés kereteinek meghatározásáról. Az Európai Közösségek Hivatalos Lapja L 327., 2000.12.22.
- [131] Az Európai Parlament és a Tanács 2001. november 20-i 2455/2001/EK számú határozata a vízvédelmi politika terén a legfontosabb anyagok jegyzékének meghatározásáról, mely a 2000/60/EK irányelv mellékletét képezi. Az Európai Közösségek Hivatalos Lapja L 331/1., 2001.12.15.
- [132] Hamilton D.J., Ambrus Á., Dieterle R.M., Felsot A.S., Harris C.A., Holland P.T., Katayama A., Kurihara N., Linders J., Unsworth J., Wong S.S. (2003) Regulatory limits for pesticide residues in water. (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., Vol. 75, No. 8, 1123-1155.
- [133] The Pesticide Manual; (12th Edn.), Tomlin, C. D. S. (ed.), British Crop Protection Council, Farmham, UK, 2000.
- [134] http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Fluka_Riedel_Home/Analytical/Residue_Analysis/PESTANAL_reg_.htm PESTANAL[®] standard adatbázis 2005.10.19.

- [135] <http://chemfinder.cambridgesoft.com> ChemFinder.Com adatbázis 2006.02.02.
- [136] Metabolic Pathways of Agrochemicals, Part I-II; Roberts T. (ed.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1998.
- [137] <http://esc.syrres.com> SRC PhysProp adatbázis 2005.10.19.
- [138] Highest Capacity for Sample Preparation. Merck, LiChrolut EN, Darmstadt, Germany, 1995.
- [139] TN 109. Method development in solid phase extraction using ISOLUTE ENV+[®] SPE columns for the extraction of aqueous samples. International Sorbent Technology, Hengoed, Mid-Glamorgan, UK, 1997.
- [140] Layered ISOLUTE[®] SPE columns for water extraction. International Sorbent Technology, Hengoed, Mid-Glamorgan, UK, 1997.
- [141] Carbograp SPE columns for acid, base-neutral extraction of pesticides and herbicides. Lida Manufacturing Corporation, Rochester, NY, 1999.
- [142] „OECD Principles of Good Laboratory Practice” (as revised in 1997): ENV/MC/CHEM(98)17
- [143] 9/2001. (III.30.) EüM-FVM együttes rendelet a helyes laboratóriumi gyakorlat alkalmazásáról és ellenőrzéséről.
- [144] Amrus Á. (2005) Minőségbiztosítási kézikönyv (5. kiadás). FVM Növény- és Talajvédelmi Főosztály Növényvédőszermaradék-analitikai Hálózat, Növény- és Talajvédelmi Központi Szolgálat, Budapest
- [145] Ferenczi J., Ambrus Á., Károly G., Orosz F., Schremm A., Visi É. A felszíni vizek növényvédőszer analitikai vizsgálatainak bemutatása a Balaton és befolyóinak monitoring rendszerű vizsgálati programján keresztül. Előadás, Nemzetközi Vízvédelmi Konferencia, Siófok, 1993. május 5-7.
- [146] AOAC/FAO/IAEA/IUPAC Guidelines for single-laboratory validation of analytical methods for trace-level concentrations of organic chemicals. (2000) In: Fajgelj A, Ambrus Á. (ed) Principles and practices of method validation. The Royal Society of Chemistry, UK, 179-252
- [147] Thompson M., Wood R. (1995) Harmonized guidelines for internal quality control in analytical chemistry laboratories. (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., Vol. 67, No. 4, 649-666.
- [148] Thompson M., Ellison S.L.R., Wood R. (2002) Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, 835-855.

- [149] Validation of analytical procedures: text and methodology Q2(R1) Current *Step 4* version (2005) ICH Harmonised Tripartite Guideline, International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use
- [150] Ambrus Á (2000) Worked example for validation of a multi-residue method In: Fajgelj A., Ambrus Á. (ed) Principles and practices of method validation. The Royal Society of Chemistry, UK, 157-175.
- [151] Horwitz W., Kamps L. R., Boyer K. W. (1980) Quality control: Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 63, 1344-1354.
- [152] Horwitz W. (1982) Evaluation of analytical methods used for regulation of foods and drugs. Anal. Chem., 54, 67A-76A.
- [153] Pungor E. (ed) (1987) Analitikusok kézikönyve. Műszai könyvkiadó, Budapest, 374-390.
- [154] Károly G. (1985) Gyomirtószeres és a talaj kapcsolatának vizsgálata, Műszaki doktori értekezés. Veszprém.
- [155] Károly G., Ferenczi M., Bodor T. (1985) Gyomirtószeres bomlásdinamikai vizsgálata három talajtípuson. Agrokémia és Talajtan, 34(1-2), 53-62.
- [156] Károly G., Ferenczi M., Orosz F., Györfi L. (1991) Növényvédőszer-hatóanyagok környezeti hatásának becslése a talajban való mozgásuk vizsgálatával és a mérési adatok statisztikai értékelésével. Agrokémia és Talajtan, 40(3-4), 453-460.
- [157] Ferenczi M. (1998) Növényvédő szer hatóanyagok környezetvédelmi vizsgálatai a Balaton vízgyűjtőjén lévő stántóföldi modellterületen. Doktori (PhD) értekezés, Keszthely.

Tézisek

1. A különböző extrakciós módszerek visszanyerési vizsgálatokkal történő ellenőrzése során kapott eredmények alapján megállapítottam, hogy a klasszikus folyadék-folyadék extrakciós módszer általánosan és jó hatékonysággal használható az általam vizsgált különböző típusú növényvédő szer hatóanyagok vízmintákból történő kinyerésére. A visszanyerési értékek meglehetősen egyenletes képet mutattak, mely alapján a módszer az analitikai teljesítményjellemzők szerinti elvárásnak eleget tesz. Figyelembe véve azonban a modern környezetvédelmi és a gazdasági szempontokat a továbbiakban nem alkalmazható.
2. Az oktadecil módosított szilikagél (C18) töltetet tartalmazó SPE oszlop alkalmazása során megállapítottam, hogy a C18 töltettel kapott visszanyerési értékek kisebbek, a szórás adatok pedig nagyobbak, tehát kedvezőtlenebbek, mint a többi általam vizsgált eljárással nyert eredmények. A polisztirol-divinil-benzol alapú ENV+ és C18 töltetet tartalmazó rétegelt oszlopot a C18 szorbenshez hasonlítva a rétegelt töltet nagyobb visszanyerési értékeket eredményezett a vizsgált hatóanyagok többségénél és a visszanyerések relatív szórása is kisebbnek adódott.
3. A polisztirol-divinil-benzol kopolimer töltetek a gyártók által nagyon stabil minőségben készülnek, így összehasonlítható eredményeket szolgáltató alkalmazásuk hosszú távon biztosított. A LiChrolute EN oszlop alkalmazása során kapott eredmények alapján megállapítottam, hogy jó visszanyeréssel alkalmazhatók a különböző típusba tartozó növényvédő szer hatóanyagok különböző vízmintákból (felszíni, talaj-, nagy tisztaságú víz) történő extrakciójára. Fenoxi-alkánsav típusú vegyületek esetében azonban az eredmények kedvezőtlenebbek a többi vizsgált eljárásához viszonyítva.
4. A szén alapú tölteteket tartalmazó SPE oszlopok a forát hatóanyag kivételével széles körben és megfelelő hatékonysággal használhatónak bizonyultak a különböző hatóanyagcsoportba tartozó peszticidek extrakciójára felszíni és felszín alatti vízmintákból. Különösen nagy előnyük, hogy a savas és nem savas karakterű komponensek egy mintarészlet átszívásával extrahálhatók, ellentétben a többi eljárással, ahol a vizsgálandó minta savanyítása után, külön mintarészletből valósítható meg a savas jellegű komponensek kinyerése.

5. Megállapítottam, hogy a polisztirol-divinil-benzol kopolimer töltetek közül az Isolute ENV+ patronok különösen alkalmasak klór-fenoxi-alkánsav, klór-acetanilid, triazin és karbamid típusú hatóanyagok extrakciójára. Jól használhatók dinitro-anilin típusú szerek esetében és elfogadható visszanyerést adnak foszforsav-észter típusba tartozó hatóanyagokra is. A módszer alkalmas bomlástermékek kinyerésére is. Bomlástermékek tekintetében a vizsgálatok az atrazin-dezetil, az atrazin-dezizopropil, a forát-szulfon és az endoszulfán-szulfát metabolitokra terjedtek ki. A polisztirol-divinil-benzol kopolimer típusú töltetet a C18 szorbenst is tartalmazó rétegelt töltetekhez hasonlítva a kettő közel azonos eredményt mutatott.
6. Az Isolute ENV+ oszlopon történő SPE eljárás alapján validálása során megállapítottam, hogy teljesítményjellemzői (szelektivitás, linearitás, érzékenység, pontosság és precizitás) a vizsgálatba bevont 31 hatóanyag és 4 bomlástermék tekintetében a karbofurán kivételével megfeleltek a növényvédőszer-maradék analitikai mérésekre vonatkozó nemzetközi irányelvek előírásainak.
7. Megállapítható, hogy tudományos munkám során több analitikai eljárás összehasonlító vizsgálata eredményeképpen sikerült kifejlesztenem egy olyan új, a növényvédő szer hatóanyagok koncentrációjának felszín alatti és felszíni vízmintákban történő meghatározására alkalmas analitikai módszert, mely hazánkban hosszú évek óta nem állt rendelkezésre, és amely megfelelő a jelenleg érvényben lévő – több tekintetben elavult – szabványosított eljárások kiváltására. A módszer használata során kapott mérési eredmények (az eljárás validáltsága és az elért kimutatási határok miatt) alkalmasak a jogszabályokban a felszín alatti és az ivóvizekre vonatkozóan meghatározott határértékekkel való összevetésre is.
8. A Velencei-tó térségében az 1995 és 2005 közötti időszakban rendszeresen vett felszíni és talajvíz minták vizsgálata alapján megállapítottam, hogy az atrazin hatóanyag jelenlétével még mindig számolni kell. Az acetoklór és egyes fenoxi-alkánsav származékok (2,4-D, MCPA) előfordulása a felszín alatti vizekben szintén figyelemre méltó. A vegyületek megjelenése a talajvíz figyelő kutakban a hatóanyagokat tartalmazó szerek felhasználására és azok környezeti viselkedésére (felezési idejére, mobilitására) vezethető vissza.

Theses

1. On the basis of the experimental data obtained in recovery tests of the studied extraction methods it has been found that the classic liquid-liquid partition extraction method can be used efficiently to extract the selected pesticides from water samples. Recovery values show even picture and therefore the method meets the requirements of the performance parameters. However, considering the up-to-date environmental and economic aspects it cannot be applied any more.
2. Applying octadecyl modified silica gel (C18) sorbent I have found that C18 sorbent provided lower recovery values and higher standard deviations than the other methods studied. Comparing the column containing layered polystyrene-divinylbenzene based ENV+ and C18 sorbent to C18 column it can be concluded that the layered sorbent provided higher recovery values and lower relative standard deviations of the recoveries for most of the pesticides analysed.
3. Polystyrene-divinylbenzene copolymers are produced in very stable and uniform quality therefore experimental data obtained from these columns are comparable for long term. Results obtained in application of LiChrolute EN columns have showed good recovery values for various types of the pesticides from various water samples (surface water, ground water and water of high purity). But in case of phenoxyalkanoic acid type compounds the recovery data are less favourable than in other methods.
4. SPE columns containing carbon-based sorbent can be used efficiently to extract wide range of pesticides from surface water and groundwater except phorate. The main advantage of using these columns is that both acidic and non-acidic compounds can be extracted from one sample aliquot by two consecutive elution steps while in case of the other sorbents acidic compounds can be extracted only after a separate sample portion is acidified and loaded onto second column.
5. I have found that among the polystyrene-divinylbenzene copolymer based sorbents Isolute ENV+ is especially suitable to extract pesticides of chloro-phenoxyalkanoic acids, chloroacetanilides, triazines and ureas. They provide good and acceptable recovery values for dinitroanilin and organophosphorus compounds, respectively. This

method can be used to extract some metabolites as well. The following metabolites were analysed: desethylatrazine, desisopropylatrazine, phorate sulfone and endosulfan sulfate. In comparison of the column containing polystyrene-divinylbenzene copolymer sorbent to the layered column containing C18 too, very similar recovery values have been observed.

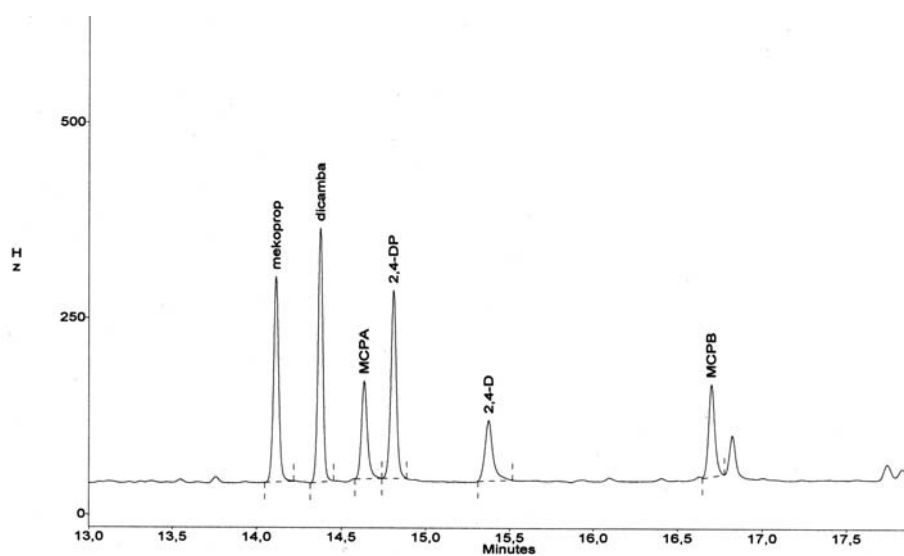
6. In validation of the method using Isolute ENV+ column for the extraction I have found that its performance parameters (selectivity, linearity, sensitivity, accuracy and precision) for the 31 investigated pesticides and four metabolites meet the requirements of a quantitative method specified in the international Guidelines for pesticide residue analysis except in case of carbofuran.
7. It can be concluded, that as a result of comparison of various analytical procedures having been tested in my scientific activity I have developed a new analytical method applicable for determination of pesticide concentrations in surface water and groundwater that has not been available in Hungary for long time. This method is suitable to replace the old – and in many respects outdated, but currently valid – standardised methods. Experimental pesticide concentrations obtained by use of the method are suitable (due to validity of the method and the provided limits of quantitation) to compare them to the maximum residue limits specified by the provisions of law for groundwater and drinking water and to make a decision if the water meets the quality criteria.
8. In region of Velencei Lake surface water and groundwater samples were taken regularly between 1995 and 2005. On the basis of the analytical data I have found that atrazine can still be expected in the water. Occurrence of acetochlor and some of phenoxyacetic acids (2,4-D and MCPA) in groundwater is also considerable. Occurrence of these pesticides in the groundwater monitoring wells is resulted from their application and environmental behaviour (half-life and mobility).

Függelék

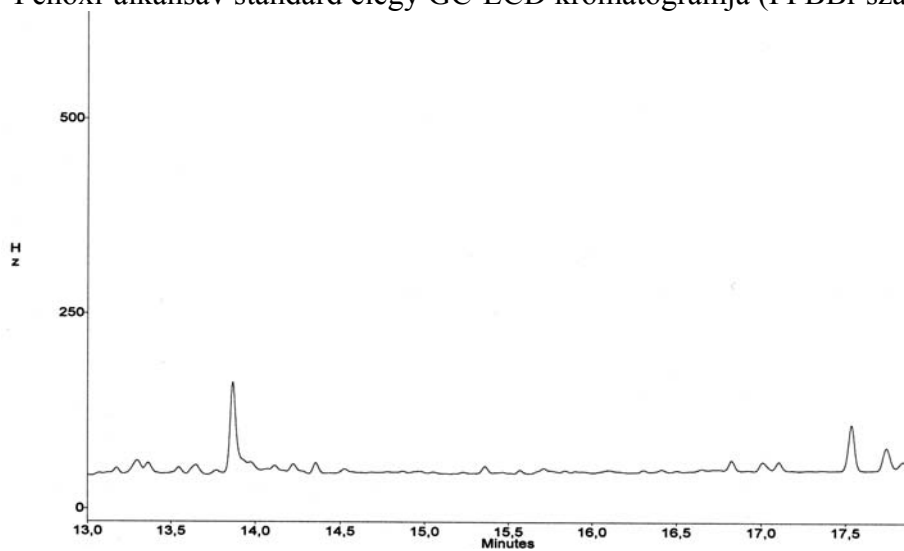
1. Függelék: Az alkalmazott módszerek összefoglalása

Módszer	Folyadék-folyadék extrakció		Szilárd fázisú extrakció (SPE)							
			C18 oszlop	LiChrolut EN		Carboglyph™ CarboPrep 90	Isolute C18/ENV+		Isolute ENV+	
Mérendő komponens	nem savas	savas	nem savas	nem savas	savas	savas és nem savas	nem savas	savas	nem savas	savas
Minta-előkészítés	homogenizálás	homogenizálás pH = 1,8-2,0 kénsav oldattal	homogenizálás szűrés, 4 mL 0,5 M KOH, 20 g NaHCO ₃ , pH=8, 1 mL frissen deszt. ecetsav-anhidrid, rázatás, 10 mL metanol	homogenizálás szűrés	homogenizálás szűrés pH = 2 20 %-os sósav oldattal	homogenizálás szűrés	homogenizálás, szűrés, 5 mL acetone	homogenizálás, szűrés pH = 2 6 M-os sósav oldattal	homogenizálás, szűrés	homogenizálás, szűrés pH = 2 6 M-os sósav oldattal
Oszlop előkészítése	-	-	3 mL n-hexán, 3 mL metanol, 3 mL tiszt. víz	2 mL metanol, 2 mL tiszt. víz	2 mL metanol, 2 mL tiszt. víz (pH = 2)	5 mL diklór-metán:metanol (8:2), 2 mL metanol, 15 mL 10 g/L aszkorbinsav o.	5 mL acetone 2 x 5 mL metanol, 2 x 5 mL tiszt. víz	5 mL acetone 2 x 5 mL metanol, 2 x 5 mL tiszt. víz (pH=2)	5 mL metanol, 10 mL tiszt. víz	5 mL metanol, 10 mL tiszt. víz (pH=2)
Extrakció	1 L vízminta, 50 mL telített NaCl-oldat, 10 mL n-hexán, 100 + 50 + 50 mL diklór-metán kirázás	1 L vízminta, 3 x 100 mL dietil-éter, kirázás	1 L vízminta (5 mL/perc), 10 mL tiszt. víz, oszlop szárítása, leoldás: 2 frakció	1 L vízminta (5 mL/perc), oszlop szárítása, 2 x 2 mL metanol: acetonitril (1:1)	1 L vízminta (5 mL/perc), 1 mL tiszt. víz (pH = 2) oszlop szárítása, 2 x 1 mL metanol	1 L vízminta (10 mL/perc), 7 mL tiszt. víz, oszlop szárítása, leoldás: 2 frakció	1 L vízminta (10 mL/perc), 5 mL tiszt. víz: metanol (9:1), oszlop szárítása, 2 x 2,5 mL metanol	1 L vízminta (10 mL/perc), 5 mL tiszt. víz (pH=2): metanol (9:1), oszlop szárítása, 2 x 2,5 mL metanol	1 L vagy 500 mL vízminta (10 mL/perc), 5 mL tiszt. víz oszlop szárítása, 2 x 2 mL acetone:etil-acetát (1:1)	500 mL vízminta (10 mL/perc), 5 mL tiszt. víz (pH=2), oszlop szárítása, 2 x 2 mL acetone:etil-acetát (1:1) 2 % hangyasavval
			2x1 mL n-hexán			1 mL metanol, 6 mL diklór-metán: metanol (8:2)				
Extraktum további kezelése	szárítás vízm. Na ₂ SO ₄ -on, bepárlás, oldószercserre szűks. esetén tisztítás	szárítás vízm. Na ₂ SO ₄ -on, bepárlás, oldószercserre, PFBBR-os származékképz., tisztítás	oldószercserre, szűks. esetén tisztítás	oldószercserre, szűks. esetén tisztítás	oldószercserre acetone, PFBBR-os származékképzés, tisztítás szilikagélén	oldószercserre, szűks. esetén tisztítás	oldószercserre acetone, PFBBR-os származékképzés, tisztítás szilikagélén	oldószercserre acetone, PFBBR-os származékképzés, tisztítás szilikagélén	oldószercserre, szűks. esetén tisztítás	oldószercserre acetone, PFBBR-os származékképzés, tisztítás szilikagélén
Műszeres mérés	GC-ECD, GC-NPD, TLC-Hill, HPLC	GC-ECD	GC-ECD, GC-NPD, TLC-Hill, HPLC	GC-ECD, GC-NPD, TLC-Hill, HPLC	GC-ECD, GC-MS	GC-ECD, GC-NPD, TLC-Hill, HPLC	GC-ECD, GC-MS	GC-ECD, GC-NPD, TLC-Hill, HPLC	GC-ECD, GC-NPD, HPLC	GC-ECD, LC-MS/MS (származékképzés nélkül)

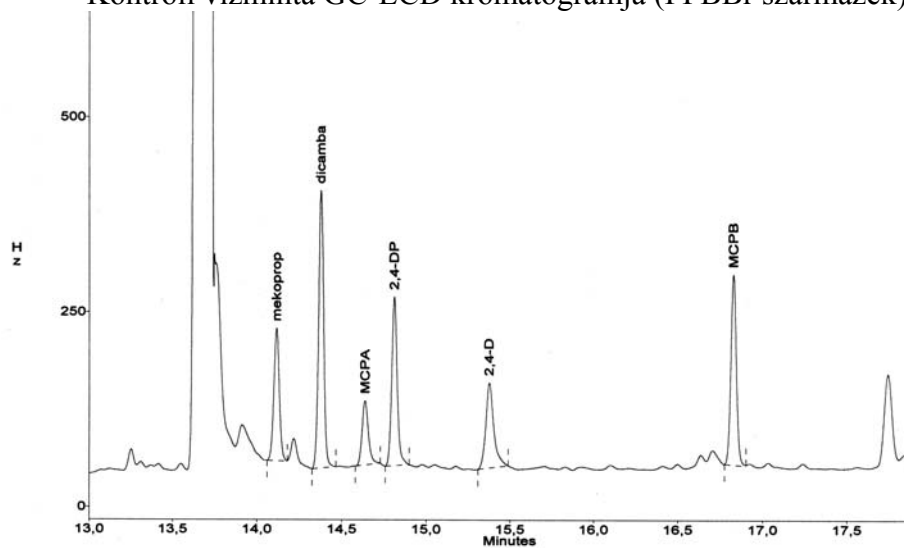
2. Függelék



Fenoxi-alkánsav standard elegy GC-ECD kromatogramja (PFBBBr származék)

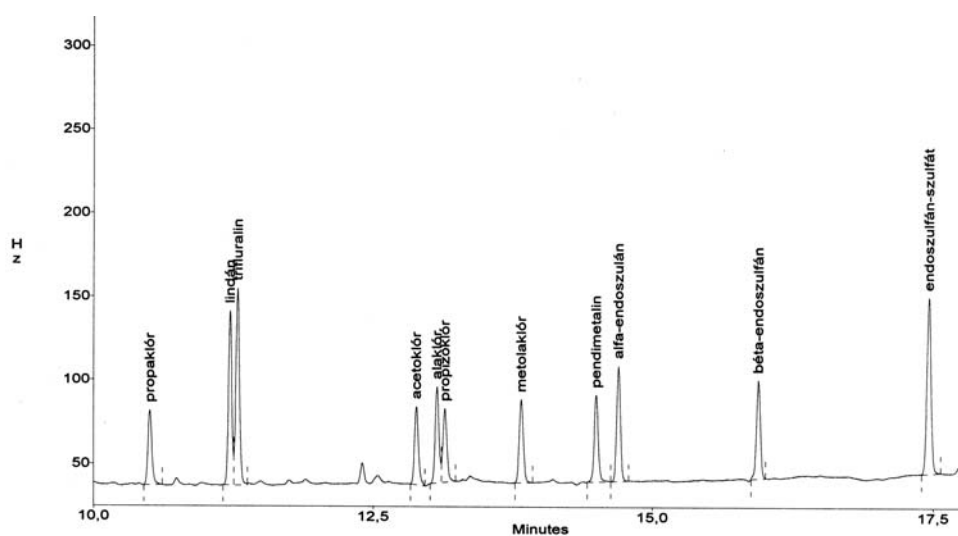


Kontroll vízminta GC-ECD kromatogramja (PFBBBr származék)

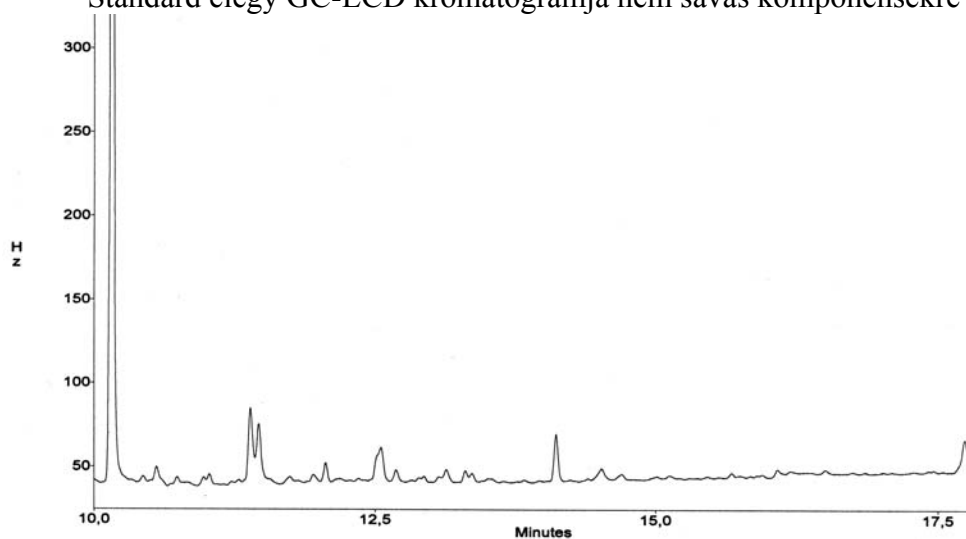


Hozzáadásos vízminta GC-ECD kromatogramja (PFBBBr származék)

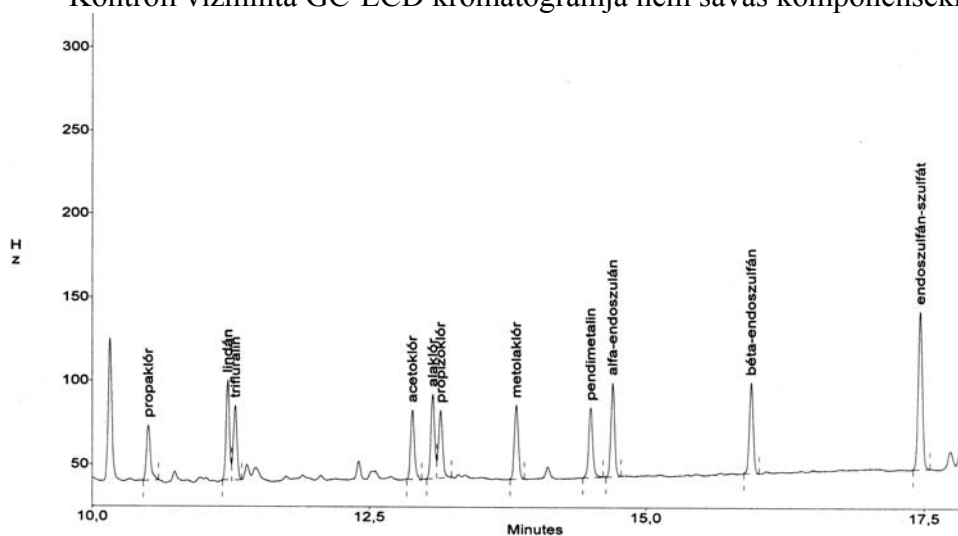
3. Függelék



Standard elegy GC-ECD kromatogramja nem savas komponensekre

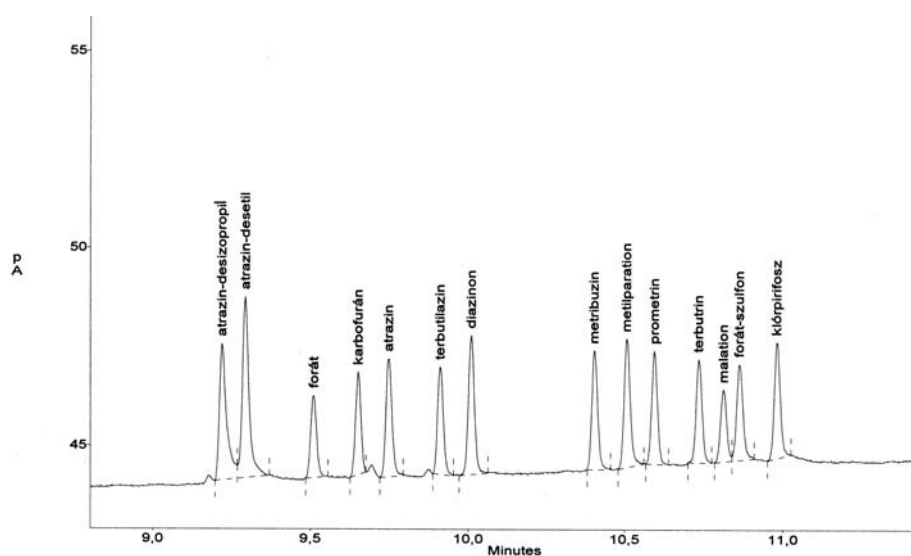


Kontroll vízminta GC-ECD kromatogramja nem savas komponensekre

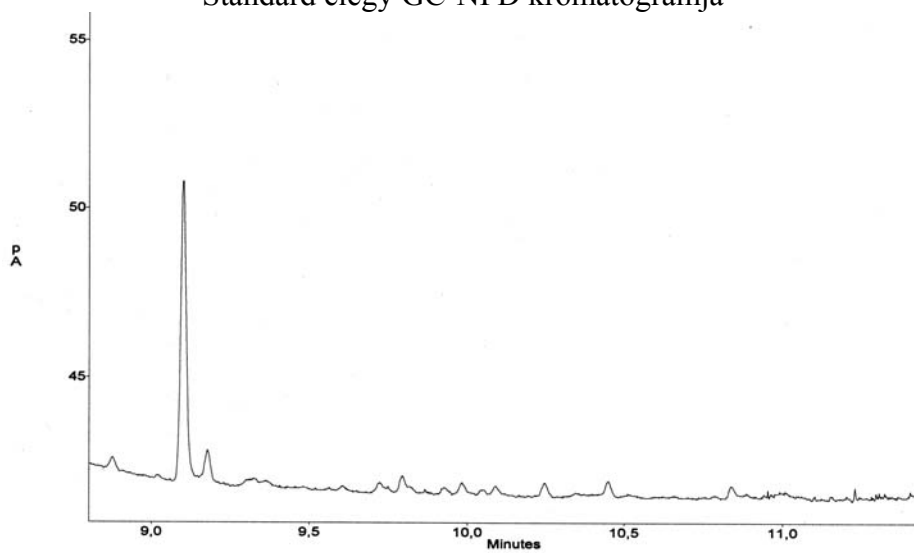


Hozzáadásos vízminta GC-ECD kromatogramja nem savas komponensekre

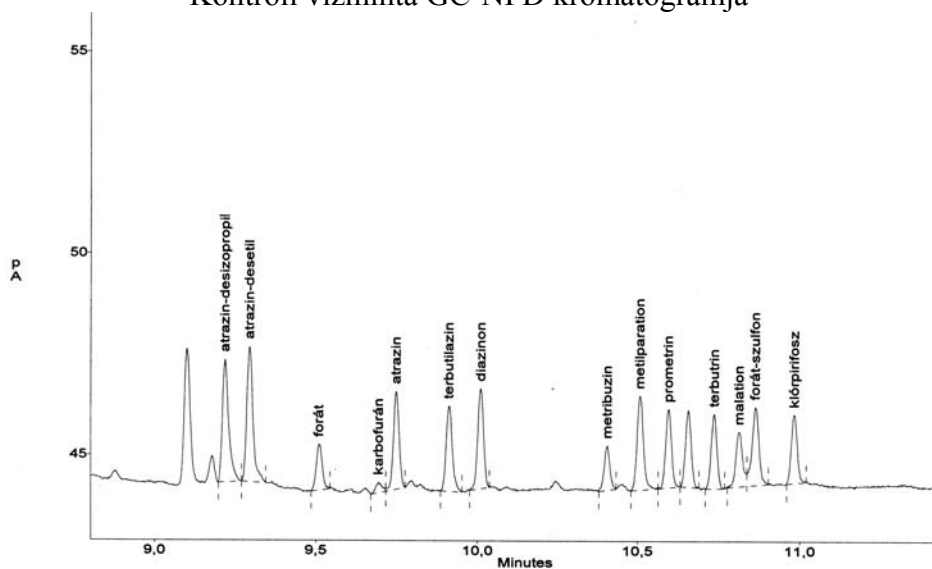
4. Függelék



Standard elegy GC-NPD kromatogramja

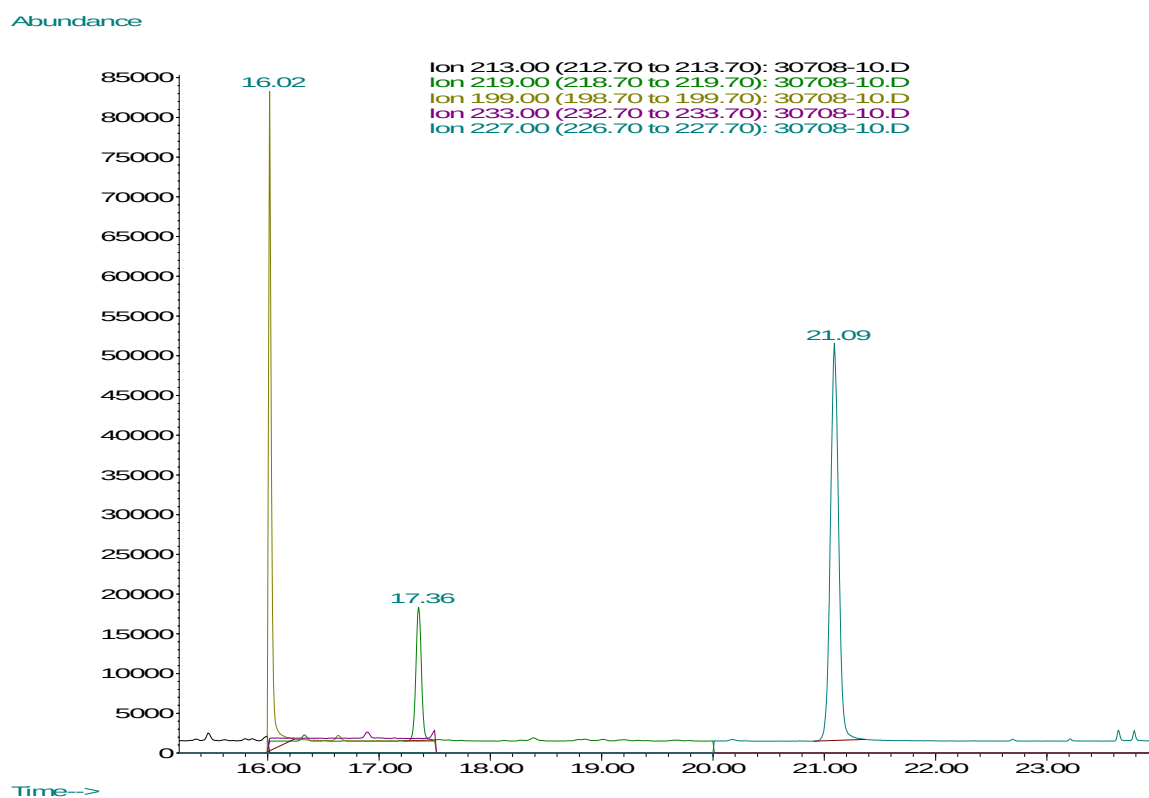
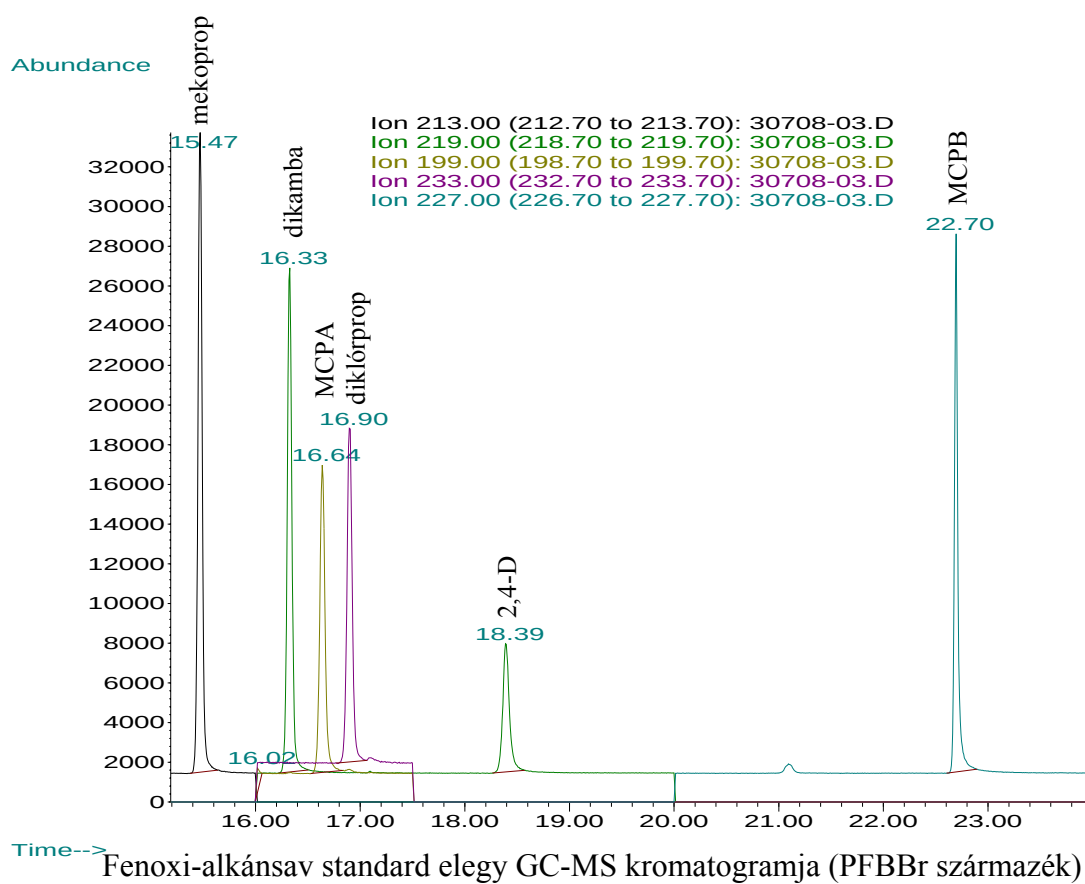


Kontroll vízminta GC-NPD kromatogramja

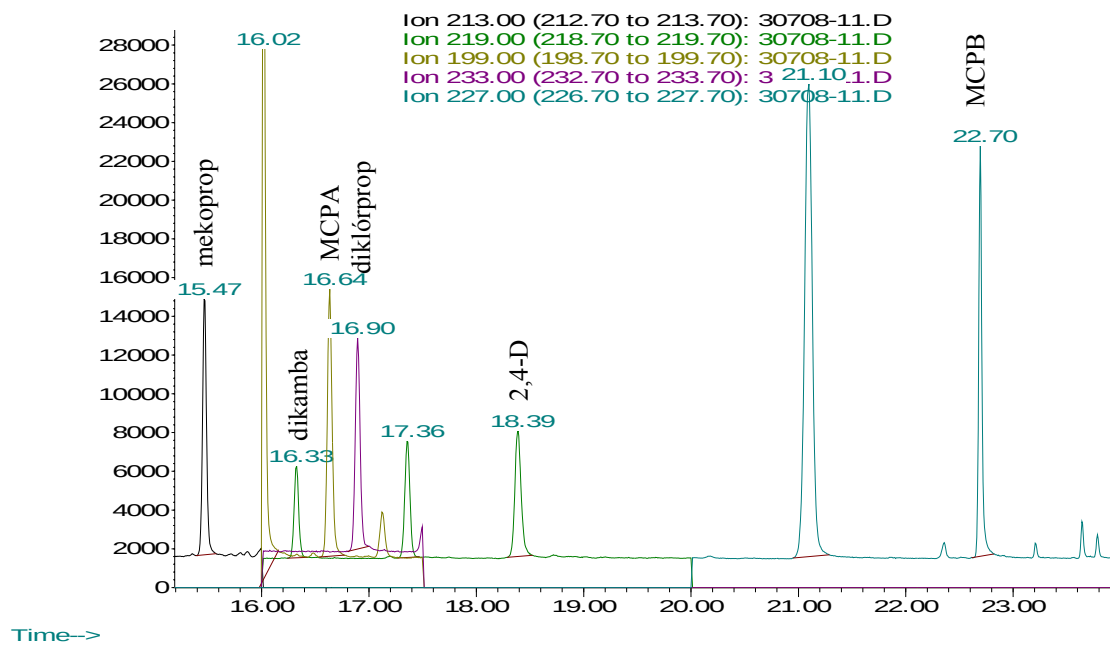


Hozzáadási vízminta GC-NPD kromatogramja

5. Függelék

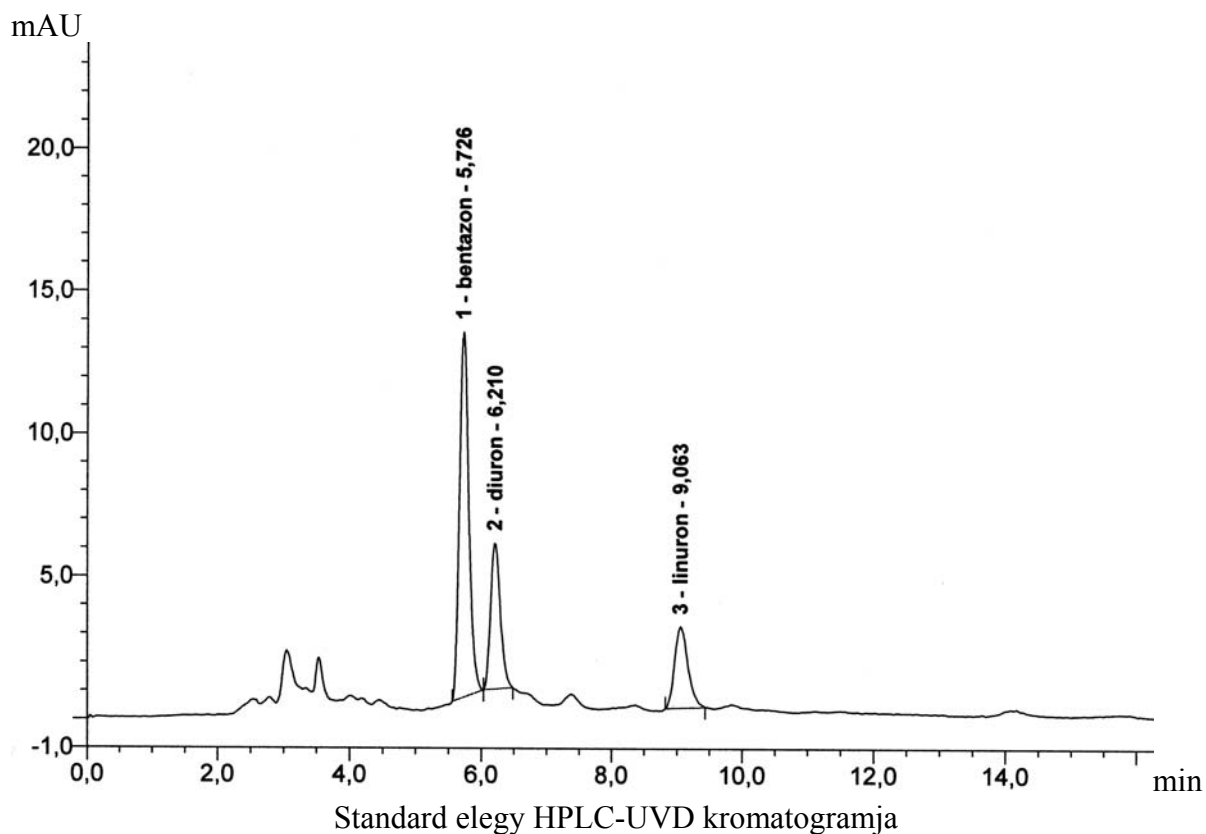


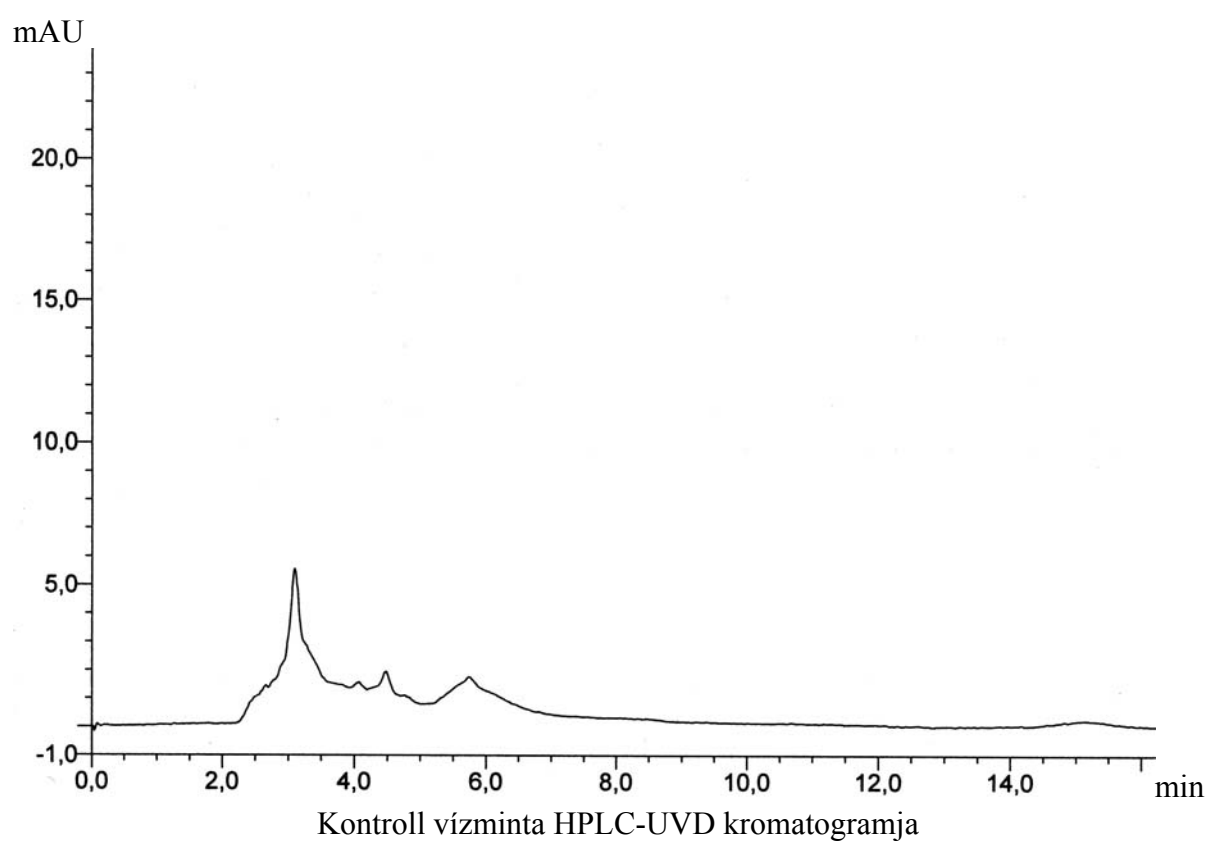
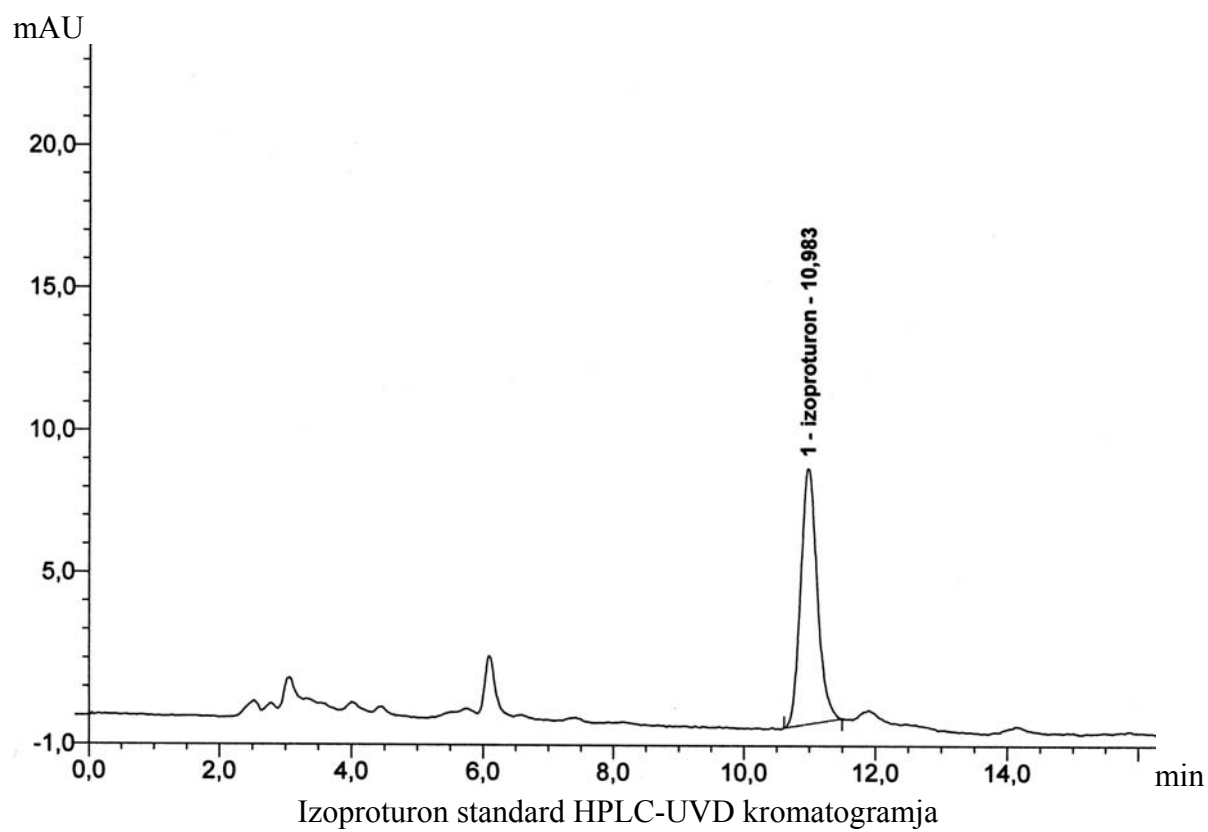
Abundance

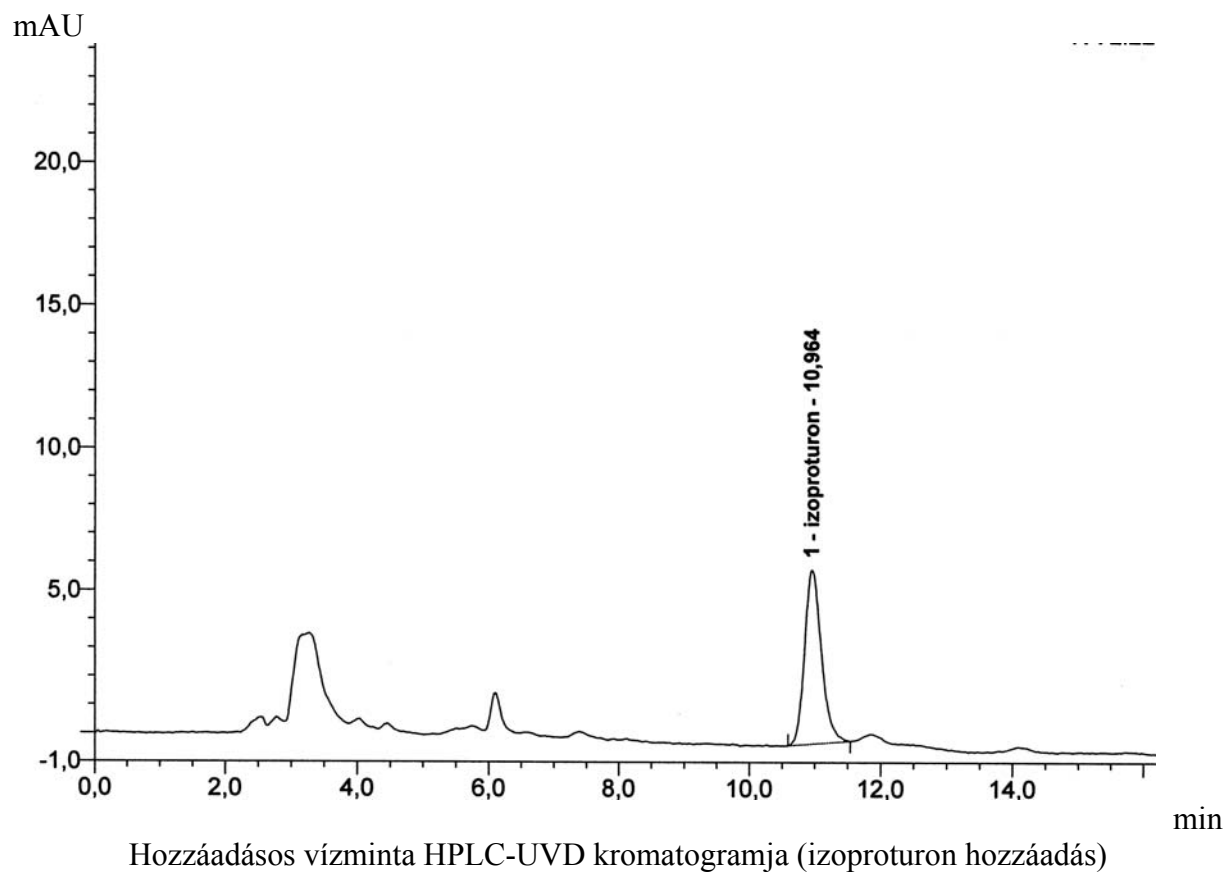
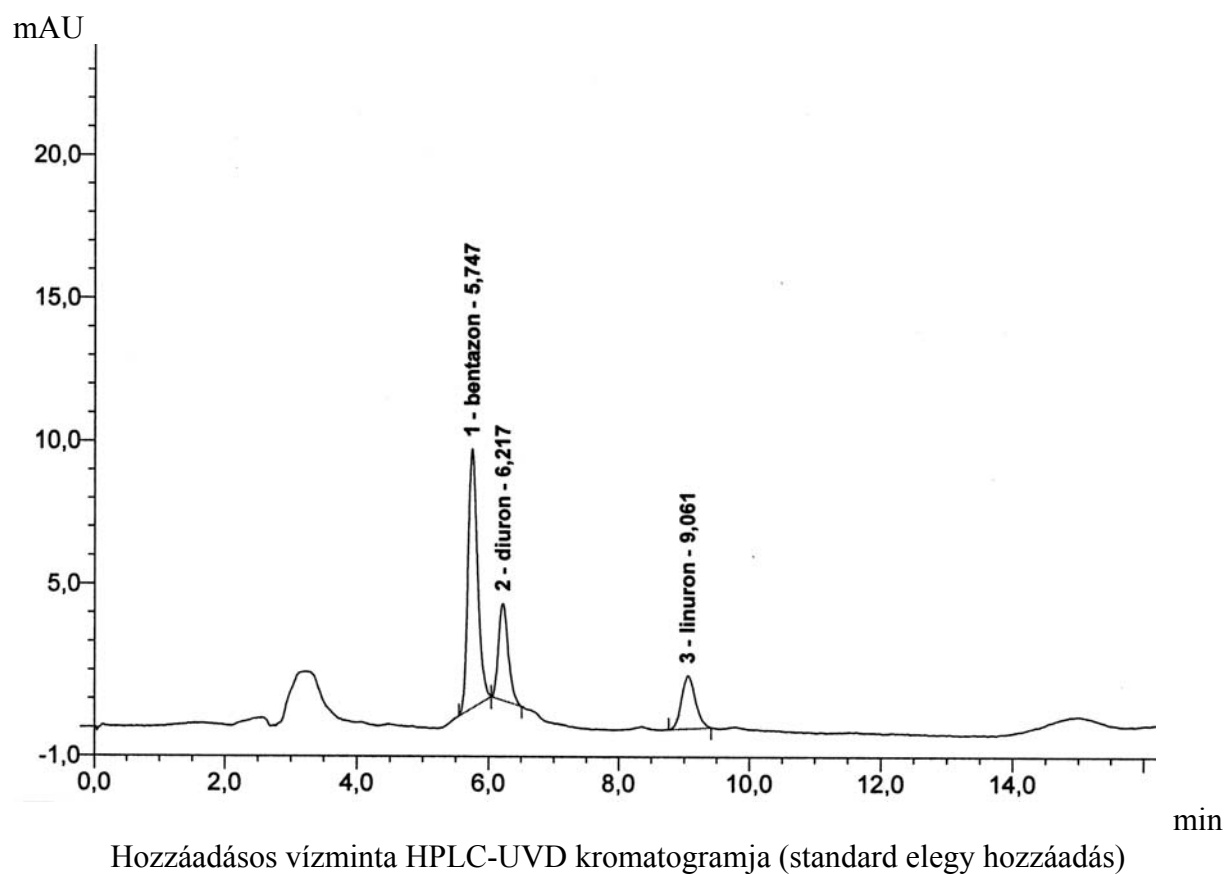


Hozzáadási vízmintha GC-MS kromatogramja (PFBBBr származék)

6. Függelék

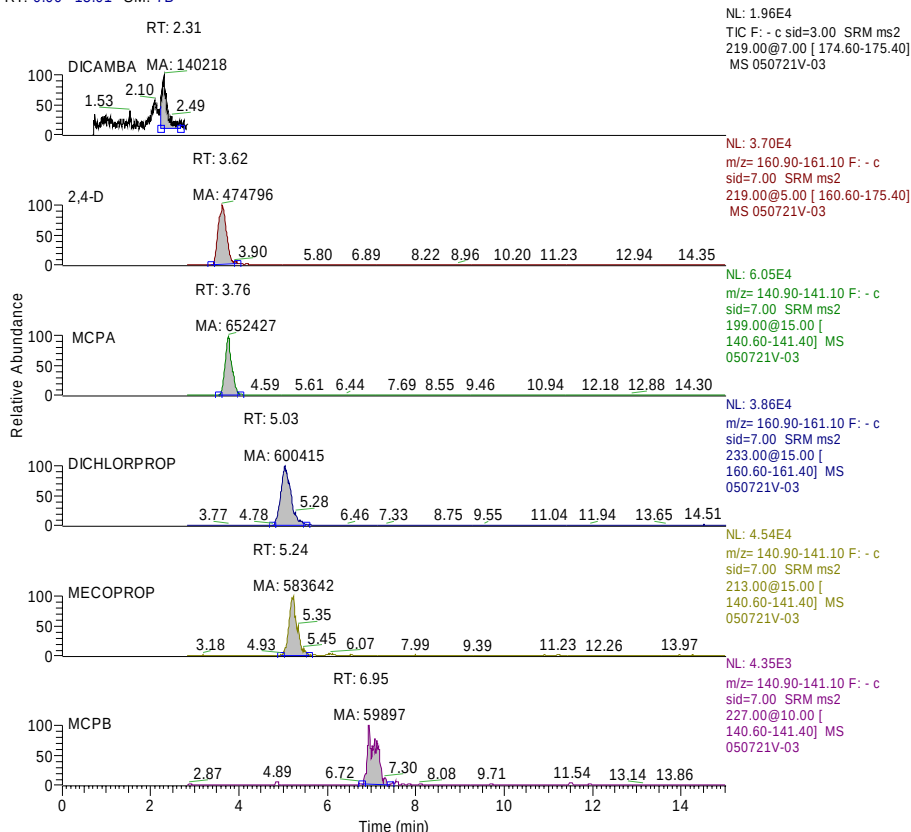




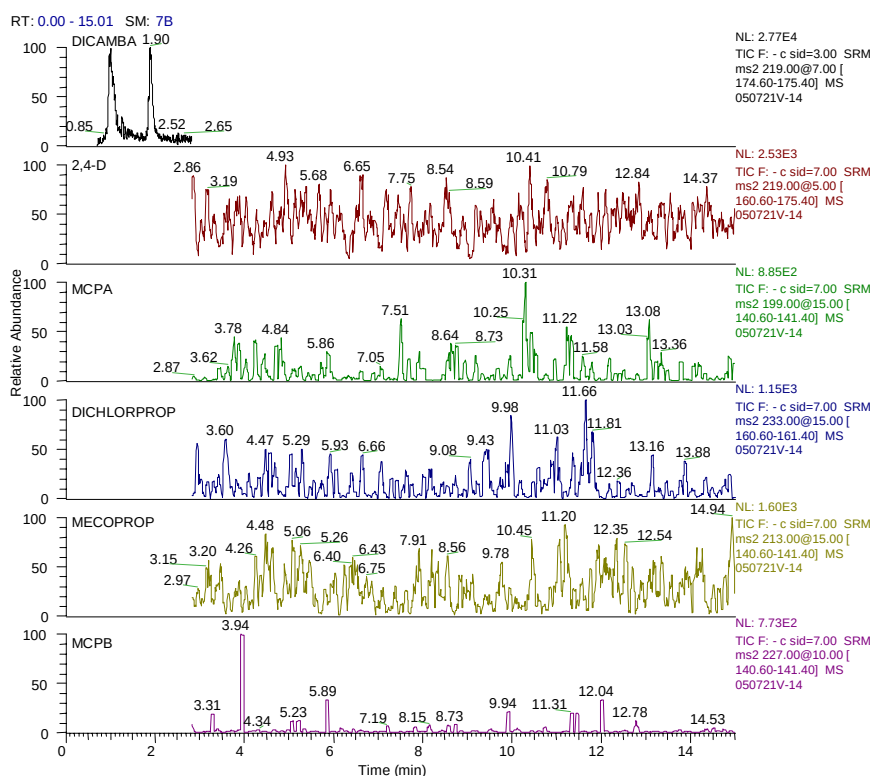


7. Függelék

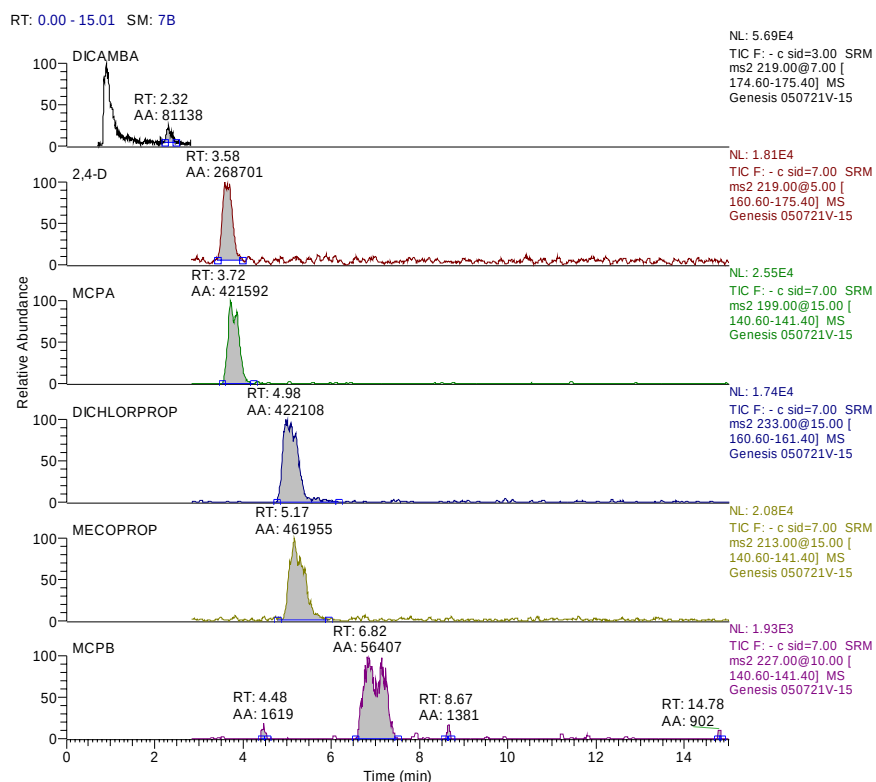
RT: 0.00 - 15.01 SM: 7B



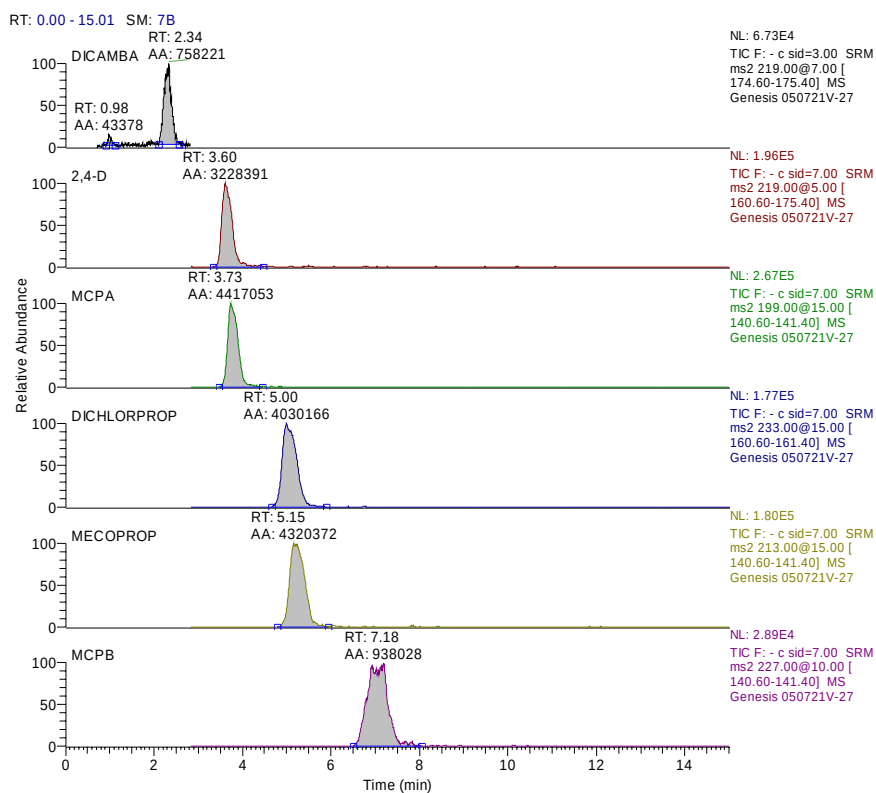
Fenoxi-alkánsav standard elegy LC-MS/MS kromatogramja



Kontroll vízminta LC-MS/MS kromatogramja



Hozzáadásos vízminta LC-MS/MS kromatogramja (KH szint)



Hozzáadásos vízminta LC-MS/MS kromatogramja (10-szeres KH szint)

8. Függelék

A kalibrációs paraméterek összefoglalása: meredekség, tengelymetszet, kalibrációs pontok relatív eltéréseinek szórása (Srr) és a korrelációs koefficiens (R^2)

Hatóanyag	Meredekség	Tengelymetszet	Srr	R^2
dikamba	16530,7	5625,7	0,050	0,9982
2,4-D	63937,1	-23901,8	0,056	0,9983
MCPA	92899,2	-19878,3	0,014	0,9999
diklórpop	79867,2	16006,3	0,048	0,9985
mekoprop	95069,3	-14849,3	0,038	0,9992
MCPB	4086,4	-22431,1	0,071	0,9974
bentazon	0,9588	0,0366	0,011	0,9999
diuron	2,2930	0,0454	0,016	0,9994
linuron	2,2663	0,0477	0,009	0,9997
izoproturon	6,5720	0,0947	0,050	0,9994
propaklór	1932633,0	12016,0	0,026	0,9988
lindán	42704220,2	-3616,7	0,054	0,9978
trifluralin	19647769,6	12031,9	0,037	0,9983
acetoklór	3629056,1	11123,7	0,029	0,9961
alaklór	4677691,9	20409,1	0,044	0,9972
propizoklór	4147477,0	12975,9	0,033	0,9974
metolaklór	2125185,2	6333,3	0,028	0,9985
pendimetalin	9837586,8	4882,5	0,021	0,9997
α -endoszulfán	32305784,8	-1879,8	0,042	0,9951
β -endoszulfán	28246105,1	-6044,7	0,044	0,9980
endosz-szulfát	22823879,4	-8498,2	0,048	0,9972
atrazin-dezizopropil	32168,6	-245,3	0,028	0,9985
atrazin-dezetil	56711,0	-356,7	0,033	0,9956
forát	49442,3	106,3	0,053	0,9922
karbofurán	2365,9	-87,3	0,022	0,9990
atrazin	67258,7	-90,4	0,035	0,9978
terbutilazin	52632,2	-3,5	0,021	0,9982
diazinon	85272,5	-5,5	0,040	0,9959
metribuzin	30681,5	-84,1	0,046	0,9966
metilparation	73020,2	-100,1	0,038	0,9971
prometrin	57727,5	-15,3	0,026	0,9979
terbutrin	55590,6	-12,6	0,033	0,9953
malation	22540,0	-53,2	0,065	0,9868
forát-szulfon	29408,0	-29,6	0,035	0,9987
klórpirifosz	61514,4	-3,6	0,031	0,9984

A torzítatlanság (pontosság) vizsgálata során kapott regressziós egyenesek paraméterei

Hatóanyag	Meredekség	Tengelymetszet	R ²
dikamba	0,8632 ± 0,0933	0,0209 ± 3,8822	0,9965
2,4-D	0,9416 ± 0,0263	1,2758 ± 1,0961	0,9998
MCPA	0,9523 ± 0,0597	0,0931 ± 2,4845	0,9988
diklórpop	0,9839 ± 0,0913	0,7000 ± 3,8002	0,9975
mekoprop	0,9288 ± 0,1448	0,5857 ± 6,0253	0,9928
MCPB	0,9846 ± 0,0293	2,216 ± 6,1026	0,9997
bentazon	0,9700 ± 0,0699	0,0069 ± 0,0328	0,9985
diuron	0,9886 ± 0,0417	0,0021 ± 0,0098	0,9995
linuron	1,0169 ± 0,0543	0,0018 ± 0,0127	1,0000
izoproturon	0,9930 ± 0,0230	0,0003 ± 0,0054	0,9998
propaklór	0,4427 ± 0,5157	0,0127 ± 0,0333	0,7132
lindán	0,3357 ± 0,7691	0,0011 ± 0,0050	0,3916
trifluralin	0,2974 ± 0,5794	0,0007 ± 0,0094	0,4707
acetoklór	1,0035 ± 0,1474	0,0005 ± 0,0048	0,9981
alaklór	0,9422 ± 0,0860	0,0001 ± 0,0028	0,9975
propizoklór	0,9431 ± 0,1707	0,0011 ± 0,0055	0,9904
metolaklór	0,8595 ± 0,1273	0,0028 ± 0,0082	0,9994
pendimetalin	1,0044 ± 0,2204	0,0004 ± 0,0036	0,9971
α-endoszulfán	0,9512 ± 0,5796	0,0004 ± 0,5796	0,9862
β-endoszulfán	0,9871 ± 0,1107	0,0000 ± 0,0007	0,9966
endosz-szulfát	0,9930 ± 0,2221	0,0004 ± 0,0036	0,9991
atrazin-dezizopropil	1,0848 ± 0,2371	0,0017 ± 0,2371	0,9982
atrazin-dezetil	1,0761 ± 0,3043	0,0023 ± 0,0197	0,9986
forát	0,5944 ± 0,0802	0,0032 ± 0,0026	0,9947
karbofurán	0,6439 ± 1,4161	0,0991 ± 0,9155	0,7866
atrazin	1,0094 ± 0,0572	0,0003 ± 0,0018	0,9991
terbutilazin	1,0811 ± 0,2643	0,0010 ± 0,0085	0,9999
diazinon	1,0046 ± 0,0777	0,0002 ± 0,0025	0,9982
metribuzin	0,9314 ± 0,0981	0,0024 ± 0,0063	0,9967
metilparation	0,9937 ± 0,0375	0,0007 ± 0,0012	0,9996
prometrin	1,0021 ± 0,0539	0,0002 ± 0,0017	0,9992
terbutrin	0,9955 ± 0,0200	0,0000 ± 0,0006	0,9999
malation	1,0295 ± 0,1542	0,0011 ± 0,0100	0,9989
forát-szulfon	1,0592 ± 0,1554	0,0010 ± 0,0100	0,9978
klórpirifosz	0,9833 ± 0,0862	0,0006 ± 0,0028	0,9977

A kimutatási határ megadása a vizsgált hatóanyagok esetén

Hatóanyag	Elméleti kimutatási határ (µg/L)	Mennyiségi meghatározás határa (µg/L)
dikamba	0,005	0,01
2,4-D	0,005	0,01
MCPA	0,005	0,01
diklóropop	0,005	0,01
mekoprop	0,005	0,01
MCPB	0,025	0,05
bentazon	0,05	0,1
diuron	0,025	0,05
linuron	0,025	0,05
izoproturon	0,025	0,05
propaklór	0,04	0,08
lindán	0,005	0,01
trifluralin	0,01	0,02
acetoklór	0,02	0,04
alaklór	0,02	0,04
propizoklór	0,02	0,04
metolaklór	0,04	0,08
pendimetalin	0,01	0,02
α-endoszulfán	0,005	0,01
β-endoszulfán	0,005	0,01
endosz-szulfát	0,01	0,02
atrazin-dezizopropil	0,02	0,04
atrazin-dezetil	0,02	0,04
forát	0,01	0,02
karbofurán	0,2	0,4
atrazin	0,01	0,02
terbutilazin	0,01	0,02
diazinon	0,01	0,02
metribuzin	0,02	0,04
metilparation	0,01	0,02
prometrin	0,01	0,02
terbutrin	0,01	0,02
malation	0,02	0,04
forát-szulfon	0,02	0,04
klórpifosz	0,01	0,02

A visszanyerési adatok és a módszer precizitása a vizsgált hatóanyagokra

Hatóanyag	KH szint			10 x KH szint			CV_{typ} a két szintre (%)	Q_a (%)
	Q (%)	CV_A (%)	V_A	Q (%)	CV_A (%)	V_A		
dikamba	76,5	2,2	2,7	87,0	8,1	49,2	6,2	81,8
2,4-D	108,3	5,8	39,0	97,4	1,7	2,8	4,4	102,9
MCPA	99,8	13,6	185,0	96,0	6,2	35,3	10,7	97,9
diklóropop	100,6	4,5	20,5	99,9	2,8	7,8	3,8	100,2
mekoprop	95,3	3,8	13,0	95,5	5,5	27,9	4,7	95,4
MCPB	107,3	9,8	109,7	101,0	6,9	49,2	8,6	104,2
bentazon	99,1	2,1	4,5	98,9	1,4	2,0	1,8	99,0
diuron	100,6	5,3	28,0	98,6	3,5	12,2	4,5	99,6
linuron	99,3	4,7	21,7	98,8	1,5	2,1	3,5	99,0
izoproturon	100,2	4,4	19,0	99,6	0,8	0,7	3,1	99,9
propaklór	78,6	6,9	29,4	78,0	11,0	73,7	9,2	78,3
lindán	61,8	9,2	32,6	68,1	8,5	33,2	8,8	65,0
trifluralin	73,0	10,9	62,8	68,3	9,8	45,2	10,4	70,6
acetoklór	100,0	6,9	47,4	96,3	4,0	14,7	5,7	98,2
alaklór	96,6	3,1	9,0	92,4	3,8	12,4	3,5	94,5
propizoklór	96,4	2,3	4,8	95,4	3,1	8,6	2,7	95,9
metolaklór	103,9	6,9	52,0	91,9	3,3	9,5	5,7	97,9
pendimetalin	85,9	8,9	58,7	79,4	2,6	4,2	6,8	82,6
α -endoszulfán	80,9	3,8	9,5	63,7	2,3	2,2	3,4	72,3
β -endoszulfán	84,6	3,7	10,0	78,7	2,3	3,4	3,2	81,7
endosz-szulfát	97,6	1,8	3,1	91,8	2,8	6,4	2,3	94,7
atrazin-dezizop	102,4	3,1	9,9	108,0	5,1	30,3	4,3	105,2
atrazin-dezetil	97,4	5,2	26,0	95,4	8,4	64,8	7,0	96,4
forát	76,2	9,7	55,1	73,9	8,1	36,1	9,0	75,0
karbofurán	61,7	18,9	135,2	19,6	45,4	79,7	-	-
atrazin	101,5	8,2	69,0	95,2	6,5	38,4	7,5	98,3
terbutilazin	106,4	4,3	20,6	99,4	6,0	35,6	5,1	102,9
diazinon	99,1	4,1	16,2	89,6	5,3	22,7	4,7	94,3
metribuzin	82,1	4,4	12,9	50,0	14,1	49,8	-	-
metilparation	103,0	5,3	30,3	89,1	6,6	34,6	5,9	96,0
prometrin	99,7	4,4	19,3	88,6	5,6	25,0	5,0	94,2
terbutrin	102,8	5,3	29,2	86,4	6,7	33,4	5,9	94,6
malation	101,7	4,4	20,2	100,7	5,2	27,8	4,8	101,2
forát-szulfon	104,7	5,0	27,6	106,4	5,1	29,9	5,1	105,6
klórpirifosz	99,6	6,4	40,6	86,7	9,3	65,5	7,8	93,2

Jelmagyarázat a táblázathoz:

Q : az egy szinten mért visszanyerések átlagértéke

CV_A : az analízis variációs koefficiense (relatív standard deviációja, RSD)

V_A : a visszanyerések varianciája (szórásnégyzete)

CV_{typ} : tipikus CV az (5) egyenlet szerint számítva

Q_a : a visszanyerések mindkét hozzáadási szintre vonatkozó átlagértéke

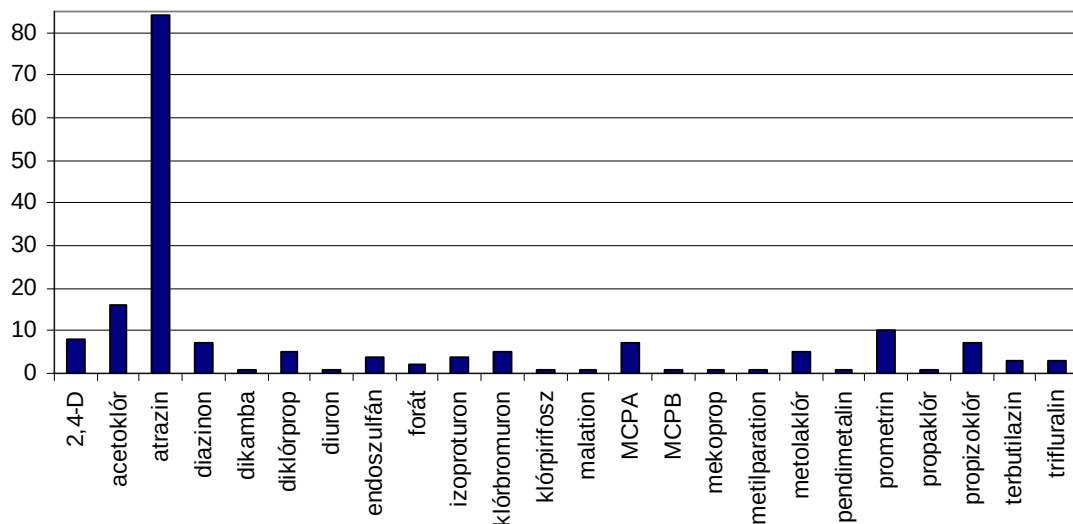
Ismételhetőség vizsgálata a kimutatási határ szintjén

Hatóanyag	F számított	t számított
dikamba	9,62	
2,4-D	1,17	1,532
MCPA	6,48	
diklóropop	4,07	1,346
mekoprop	3,51	2,957
MCPB	3,01	4,911
bentazon	2,39	0,690
diuron	3,46	1,120
linuron	1,30	1,085
izoproturon	3,06	1,236
propaklór	2,09	2,132
lindán	3,89	3,369
trifluralin	4,69	0,153
acetoklór	2,21	0,345
alaklór	3,86	1,703
propizoklór	1,01	2,274
metolaklór	1,15	1,895
pendimetalin	3,38	0,279
α -endoszulfán	1,03	0,570
β -endoszulfán	1,86	1,625
endosz.-szulfát	5,29	1,292
atrazin-dezizopropil	2,51	1,035
atrazin-dezetil	3,82	1,235
forát	2,86	4,208
karbofurán	6,13	0,006
atrazin	1,83	1,661
terbutilazin	1,54	0,492
diazinon	4,73	0,916
metribuzin	4,64	1,566
metilparation	1,75	0,477
prometrin	2,29	0,772
terbutrin	2,07	1,757
malation	2,62	1,802
forát-szulfon	2,21	0,560
klórpirifosz	1,00	1,875

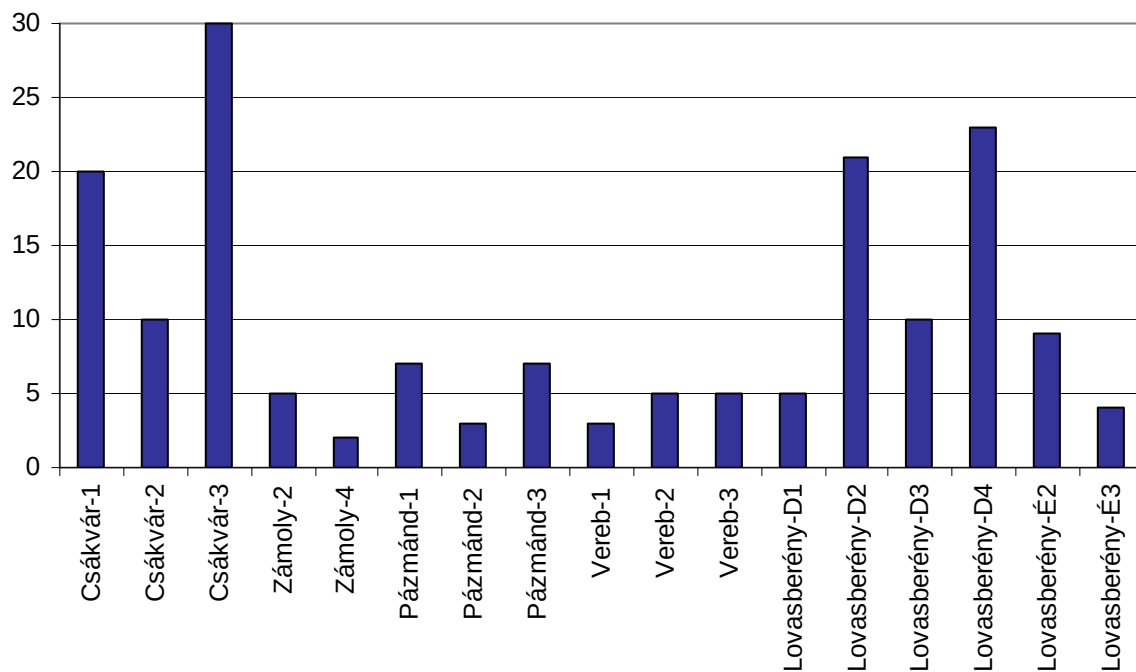
F kritikus = 6,39 t kritikus = 2,306

Az F kritikus és t kritikus táblázati értékek a 95 %-os megbízhatósági valószínűséghez tartozó adatok.

9. Függelék



Velencei-tavi figyelőkutakban mért pozitív mérési eredmények gyakorisága hatóanyagként az 1995 – 2005 közötti időszakban



Velencei-tavi figyelőkutakban mért pozitív mérési eredmények gyakorisága kutanként az 1995 – 2005 közötti időszakban

Köszönetnyilvánítás

Témavezetőmnek, Dr. Szakácsné Dr. Földényi Ritának köszönöm, hogy az elmúlt három évben mindig és mindenben támogatott, lehetővé téve ezzel a dolgozatom elkészítését. Köszönöm szakmai és emberi segítségét, alaposságát, türelmét, azt hogy mindenkor számíthattam rá és ezzel biztos háttérrel nyújtott munkámhoz.

Mindazoknak, elsősorban a Növény- és Talajvédelmi Szolgálatok Analitikai Laboratóriumai dolgozóinak, akik doktori munkám elkészítésében bármilyen módon segítségemre voltak, tisztelettel köszönöm szakmai és baráti támogatásukat.

Különösképpen köszönöm a Fejér megyei Növény- és Talajvédelmi Szolgálat Analitikai Laboratóriuma összes munkatársának, hogy magas színvonalú szakmai tevékenységükkel lehetővé tették ennek az összefoglaló munkának a létrejöttét. Köszönet Radicsné Oros Judit, Annók Lászlóné és Pálvölgyi Péterné kolléganőimnek a minták mérésre történő előkészítéséért, Sándor Flórián, Tóth Ferenc és Rajhonáné Lenkei Tünde kollégáimnak a műszeres mérésekért. Köszönöm Benke Lajos szakértő segítségét a számításokkal kapcsolatban. Hálásan köszönöm Kiss Zsuzsanna kolléganőmnek azt, hogy mind a mérések elvégzésében, mind azok kiértékelésében fáradhatatlanul segítségemre volt.

Köszönetet mondok dr. Pálmai Ottónak a Fejér megyei Növény- és Talajvédelmi Szolgálat igazgatójának azért, hogy támogatott és megteremtette a lehetőségét annak, hogy a dolgozatomat elkészítsem.

Nagyon köszönöm dr. Károly Gabriellának, hogy ezen az úton elindított, ösztönzött, dr. Visi Évának a szakmai publikációk elkészítésében és az angol nyelvű fordításokban nyújtott felbecsülhetetlen értékű segítségét, Ferenczi Miklósné dr. kolléganőm szakmai támogatását, Orosz Ferencnek a szakirodalom összegyűjtésében nyújtott segítségét és a módszerekkel kapcsolatos tanácsait. Hálás vagyok mindannyiuknak, hogy szeretettel és gondoskodással követték tevékenységemet. Köszönöm dr. Ambrus Árpád javító szándékú észrevételeit.

Köszönöm Dr. Rédey Ákos egyetemi tanárnak a Vegyészmérnöki Tudományok Doktori Iskola vezetőjének, hogy lehetőséget kaptam az értekezés elkészítésére. Köszönöm Bittmann Gábornénak, hogy doktori képzésem ügyeiben segítségemre volt.

Köszönöm családom türelmét, lányaim Emese és Dorottya féltő szeretetét, de különösen férjem Solymos Ottó támogatását, biztatását munkám egész ideje alatt.