

Analitikai módszer fejlesztése patak üledék jellemző szerves szennyezőinek mennyiségi meghatározására

ÁLLÓ Anita,¹ GADÁR László,² FÖLDÉNYI Rita^{1*}

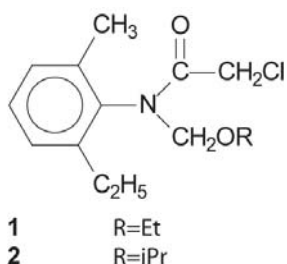
Pannon Egyetem, ¹Analitikai, Környezettudományi és Limnológiai Intézet, ²Környezetmérnöki Intézet, Egyetem utca 10., 8200 Veszprém, Magyarország

1. Bevezetés

A felszíni vizeinket szennyező szerves vegyületek egyik fő csoportját a növényvédőszer jelenti, amelyek a gyártás, szabálytalan tárolás, továbbá mezőgazdasági felhasználás következtében gyakran a jogszabályilag meghatározott határérték feletti koncentrációban fordulnak elő. Nemcsak maguk a szerek, hanem pl. az előállításukhoz felhasznált alapanyagok, közti- és melléktermékek is veszélyeztetik a környezetet, hiszen ezek sokszor rossz biológiai lebonthatósággal és mérgező tulajdonsággal rendelkeznek.

Több katasztrófának kellett ahhoz megtörténnie, hogy a cégek termelésük során a környezetvédelemre is áldozzanak, továbbá az általuk okozott károkat részben vagy egészben felszámolják. A hazai vállalatok sem képeznek kivételt ez alól. Egyik jellegzetes példa a többek között növényvédőszer gyártásáról ismert Nitrokémia Ipartelep területére és környezetére, ahol jelenleg is kármentesítés folyik.

A vállalat fő termékei közé soroljuk a klór-acetanilid típusú acetoklór (1) és propizoklór (2), amelyek hazánkban elterjedt, jelentős mennyiségben használt herbicidek hatóanyagai (ld. 1. ábra). A szereket a hazai kereskedelemben Acenit 50 EC (50% acetoklór tartalom), Proponit 720 EC (720 g/l propizoklór tartalom) és Proponit 840 EC (840 g/l propizoklór tartalom) névvel hozzák forgalomba.



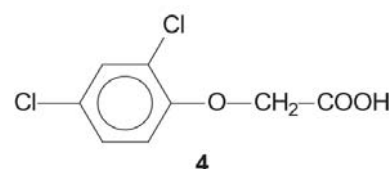
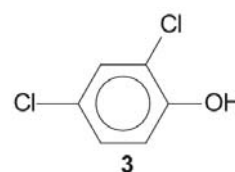
1. Ábra. Klór-acetanilid típusú vegyületek.

Az acetoklór először a Monsanto cég állította elő és hozta nyilvánosságra 1968-ban.¹ A szintézisre Magyarországon a Nitrokémia részvételével új eljárást dolgoztak ki, az elért eredményeket szabadalom védi.²

Az 1990-ben megjelent, propizoklóról szóló találmány³ célja az volt, hogy olyan gyomirtószerek-készítményt és eljárást dolgozzanak ki, amely preemergens módon alacsony szervesanyag-tartalmú laza talajokon, sok csapadék mellett vagy öntözött területeken is alkalmazható legyen fűfélék és egyes kétszikű gyomok irtására.

A Nitrokémia az ugyancsak herbicid hatóanyagként

használatos 2,4-diklór-fenoxi-ecetsav (2,4-D, ld. 2. ábra 4 vegyület) gyártása során előállított 2,4-diklór-fenol (2,4-DKF, ld. 2. ábra 3 vegyület) intermediér jellegzetes szaga miatt vált hírhedtté. A 3 vegyület a 2,4-D-nek egyébként nemcsak közti-, hanem bomlásterméke is.



2. Ábra. A 2,4-DKF (3) és a 2,4-D (4).

Korábbi vizsgálataink⁴ alapján bebizonyosodott, hogy az Ipartelep területén működő talajvíz megfigyelő kutakban mind a klór-acetanilid típusú vegyületek (1, 2), mind a 2,4-diklór-fenol (3) határérték – 10 (1, 2) illetve 120 µg/l (3) – feletti koncentrációban kimutathatók, s azok a talajvíz mozgási irányától függően felszín alatti hozzászivárgással a felszíni vizekbe is eljuthatnak.

Mezőgazdasági eredetű növényvédőszer szennyezések monitorozását a Növény- és Talajvédelmi Szolgálat munkatársai rendszeresen végzik,^{5, 6} a felszíni vizekben jelenlévő szermaradványok – így pl. 1, 2 és 4 – együttes kimutatására korszerű analitikai módszert dolgoztak ki.⁷

A klór-acetanilidek talajban⁸ és üledékben⁹ történő elemzésére ugyan található példa a szakirodalomban, de ennek a két hatóanyag (1, 2) és a 2,4-diklór-fenolnak (3) egymás mellett végzett mennyiségi meghatározására még nem. Ennek oka abban keresendő, hogy a két vegyület típus különböző polaritással rendelkezik: a klór-acetanilidek apoláris, a klórozott fenolok pedig poláris vegyületek.

Az itt bemutatásra kerülő munka egy olyan monitoring tevékenység nélkülözhetetlen része, amelynek célja az 1, 2 és 3 vegyületek patak üledékben történő együttes meghatározása.

A pontos információ érdekében fontos a régen alkalmazott módszerek felülvizsgálata és új, megbízható, lehetőleg

*Tel.: 06-88-624370; Fax. 06-88-624454; e-mail: foldenyi@almos.uni-pannon.hu

olcsó, környezetbarát analitikai eljárások kidolgozása, ami a minőségbiztosítás és akkreditálás lényeges eleme.

2. Felhasznált anyagok

A klór-acetanilid hatóanyagok a Nitrokémia 2000 Rt-től származtak: 99,3%-os acetoklór és 99,2%-os propizoklór standard. A 99 %-os 2,4-diklór-fenolt az ALDRICH Kft-től vásároltuk.

Az extrakcióhoz és a gázkromatográfias mérésekhez használt szerves oldószereket a Spektrum-3D Kft-től (aceton, diklór-metán, i-oktán, n-hexán, metanol, c-hexán) és a MERCK Kft-től szereztük be, míg az ammónium-acetát a REANAL terméke.

Az üledék minta a Veszprémi Séd folyásának megfelelően az Ipartelepek előtti szakasz egyetlen mintavételi helyéről (referencia pont, GPS: 47°05'53,59"N 18°03'25,18"E) származott annak érdekében, hogy párhuzamos visszanyerési vizsgálatokat végezhesünk a három vegyület együttes mennyiségi meghatározása érdekében. A mintaelőkészítés során az üledéket légszáraz állapotba hoztuk, majd száraz szitálás után a 0,5 mm-nél kisebb szemcseméretű frakcióval dolgoztunk.

A visszanyerési vizsgálatokhoz az alábbi összetételű, acetonban készített standard oldatot használtuk fel:

30 mg acetoklór/l; 16 mg propizoklór/l; 19 mg 2,4-DKF/l.

3. Alkalmazott módszerek bemutatása

Szilárd mintában szennyezőként jelenlévő szerves vegyületeket a klasszikus vagy műszeres elemzés előtt folyadékba kell átvinni, amit alapvetően kioldással és extrakcióval tehetünk meg. Az alábbiakban két hagyományosnak tekinthető módszer (kioldást követő folyadék-folyadék extrakció és Soxhlet extrakció) alkalmazhatóságát vetjük össze egy kifejezetten korszerű eljárásával, a szuperkritikus fluid extrakcióval. A megadott eredmények minden esetben három párhuzamosra vonatkoznak.

$$R\% = \frac{X_1 - X_2}{X_0} \cdot 100 \quad (1)$$

X_1 = a visszanyerési vizsgálat elvégzésekor meghatározott anyagok koncentrációja, $\mu\text{g/g}$;

X_2 = a hozzáadás nélküli vizsgálatkor meghatározott anyagok koncentrációja, $\mu\text{g/g}$;

X_0 = a hozzáadott standard koncentráció, $\mu\text{g/g}$.

A három anyag pontos meghatározása, valamint a módszer megfelelő végrehajtásának ellenőrzése érdekében a visszanyerési vizsgálatok elengedhetetlenek, ezért itt kivitelezésük és értékelésük is bemutatásra kerül. A visszanyerési százalék ($R\%$) számítása az (1) egyenlet segítségével történt. X_2 értéke a különböző helyekről és időpontokban vett üledék mintákban vegyületenként $<0,1 - 11 \mu\text{g/g}$ között változott, a módszerfejlesztésre felhasznált (referencia pontról származó) mintákban $0,7$

- $8,9 \mu\text{g/g}$ közötti érték volt. Később vizsgálandó, hogy az üledék minták eredete, összetétele milyen mértékben befolyásolja a visszanyerést.

3.1. Kioldást követő folyadék-folyadék extrakció (LLE)

Ezt a típusú előkészítő műveletet talajok szennyezőinek kinyerésére korábban már alkalmazták.⁸ Az analitikai pontossággal leírt 5 g üledék mintát 10 ml extraháló eleggyel (2 ml 2 mol/l ammónium-acetát 100 ml acetonos oldata) rázógépen 1 óráig ráztunk. Ezután a szuszpenziót szűrtük és az előzőekben használt, ammónium-acetátot tartalmazó eleggyel öblítettük. A szűrletet diklór-metánnal ráztuk ki, amelyet elválasztás után vízmentes nátrium-szulfáton szárítottunk, szűrtünk és bepároltunk. A maradékot i-oktánban oldottuk, majd gázkromatográfias elemzés következett.

A visszanyerési vizsgálatok során a standardek 2. fejezet szerint elkészített acetonos oldatából 1 ml-t mértünk 5 g üledék mintára, majd az előzőekben ismertetett eljárást az aceton elpárologtatása után végeztük el. A fentieknek megfelelően az üledékhez utólag hozzáadott vegyületek koncentrációja (X_0):

6 μg acetoklór/g üledék; 3,2 μg propizoklór/g üledék; 3,8 μg 2,4-DKF/g üledék.

3.2. Soxhlet extrakció

A Soxhlet extrakció az analitikai kémiában száz évnél is régebbi, elterjedten használt eljárás a szilárd anyagból nehezen kinyerhető nem, vagy kissé illékony összetevők meghatározására. A módszer hátránya, hogy idő- és oldószerezénye igen nagy, hatékony kivitelezése mintegy 16-24 órát vesz igénybe.

A Soxhlet feltétbe helyezett hüvelybe 2 g üledék mintát mértünk, majd 100 ml n-hexán:acetone 1:1 arányú eleggyel 20 órán át végeztük az extrakciót.

A visszanyerési vizsgálatokat a 3.1. fejezethez hasonlóan kivitelezte, de ekkor a 2 g szilárd mintához adtuk a standardeket tartalmazó 1 ml oldatot. Így az üledékhez utólag hozzáadott vegyületek koncentrációja (X_0):

15 μg acetoklór/g üledék; 8 μg propizoklór/g üledék; 9,5 μg 2,4-DKF/g üledék.

Az acetone elpárologtatása után a fentieknek megfelelően elvégeztük a Soxhlet extrakciót, majd az ily módon nyert oldatot lepároltuk, a visszamaradt anyagot 3 ml i-oktánban vettük fel. Mivel az így készített oldat elemzése során az eredmények erősen szórtak, az extraktumot 1 ml n-hexánban oldottuk fel (vö. 5. fejezet).

3.3. Szuperkritikus fluid extrakció (SFE)

Az anyagok kritikus pontja feletti hőmérséklet és nyomás mellett szuperkritikus fluidumot kapunk, ami a folyadék- és gázhalmazállapot közötti átmeneti állapot. Az ily módon nyert közeg általában az apoláris oldószerekhez hasonló tulajdonságokkal rendelkezik. Emiatt a szuperkritikus

fluidumot jól alkalmazhatjuk extrakció céljára, amelynek körülményeit (nyomás, hőmérséklet) az oldószer kritikus paramétereit határozzák meg.

A hagyományos extrahálószer kiválasztásának általános szempontjai itt is érvényesek: legyen jó oldó hatású, könnyen hozzáférhető, olcsó, de ne legyen mérgező, a környezetet ne károsítsa.

A szén-dioxid számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik, ami miatt a szuperkritikus extrakció javasolt oldószere: nem káros a környezetre, nem lép reakcióba a kezelt anyaggal, alacsony a kritikus hőmérséklete (31 °C) és a kritikus nyomása (73 bar), nem tűzveszélyes és nem korrozív, az extrakció után maradék nélkül eltávozik a termékből. Az apoláris szén-dioxid fluidumban főleg apoláris molekulák oldódnak. Az oldóképesség javítható polaritást módosító vagy kiegészítő oldószer alkalmazásával (pl. etanol, metanol).¹⁰

Ezt az extrakciós módszert a szakirodalomból ítélve üledékek esetében az általunk vizsgált vegyülettípusokra eddig még nem alkalmazták. A kísérleteket 0,5 g mintával hajtottuk végre. Az extrakció céljára JASCO LC 900 készüléket használtunk az alábbiakban ismertetett üzemeltetési körülmények között.

Nyomás: 100 bar; Hőmérséklet: 40 °C; CO₂ áramlási sebessége: 2 ml/perc.

Az első mérési sorozatnál az extraktumot 3 ml i-oktánban vettük fel, ekkor az extrakció időtartama fél óra volt. Mivel a visszanyerési vizsgálatok nem adtak elfogadható eredményt, a hatékonyság növelése érdekében az extrakció időtartamát 30 percről 60 percre növeltük, így a mintán átáramlott fluidum térfogata 120 ml-re változott (ld. 1. táblázat, ahol a bemutatott eredmények 60 perces extrakcióra vonatkoznak). Mivel a Soxhlet extrakciónál (vö. 3.2. fejezet) kiderült, hogy a bepárlási maradék feloldásához oldószerváltás szükséges, a későbbiekben az extraktumot 1 ml n-hexánban vettük fel. A módszer megfelelőségének vizsgálatok a visszanyerési kísérletekkel bebizonyosodott, hogy ekkor sokkal hatékonyabb a kinyerés (1. táblázat).

A visszanyerési vizsgálatokat a 3.1. és 3.2. fejezethez hasonlóan kiviteleztek, azonban itt 0,5 g szilárd mintához adtuk az 1 ml standard-oldatot. Ennek koncentrációja az 1. táblázathoz tartozó kísérletek esetében a 2. fejezetnek megfelelő érték volt, ami ekkor viszonylag nagy X_0 -t eredményezett (60 µg acetoklór/g üledék; 32 µg propizoklór/g üledék; 38 µg 2,4-DKF/g üledék). Az SFE módszer továbbfejlesztésekor (5.1. fejezet) azonban kisebb hozzáadott koncentráció szintekkel dolgoztunk, amihez hígabb standard oldatokat (acetoklór: 0,11 mg/l; propizoklór: 0,18 mg/l; 2,4-DKF: 0,17 mg/l) használtunk. Ennek megfelelően X_0 : 0,22 µg acetoklór/g üledék; 0,36 µg propizoklór/g üledék; 0,34 µg 2,4-DKF/g üledék.

Az SFE esetében az $R\%$ és X_0 között összefüggés jelen munkában nem állapítható meg, a másik két extrakciós módszernél pedig csak egy-egy hozzáadott koncentráció szintnél dolgoztunk. X_0 változtatásával várhatóan mindegyik extrakció hatékonysága változtatható, ami további kísérleteket igényel.

4. Elemzés

Az elemzést minden esetben Fisons 8000 típusú gázkromatográf és elektronbefogási detektor (ECD) alkalmazásával végeztük el. DB-1 kapillárokolonnát használtunk, amelynek hossza 25 m, átmérője 0,532 mm, a felvitt film vastagsága 0,52 µm. Vívógáz nitrogén, amelynek áramlási sebessége: 7 ml/perc; Fűtési program: izoterm (250 °C).

A mennyiségi meghatározáshoz hígítási sort készítettünk. Az analitikai mérőgörbe segítségével számoltuk a mintákban lévő vegyületek koncentrációját. A hígítási sort először i-oktánnal (0,15 mg/l - 150 mg/l koncentráció tartományban), majd az oldószerváltás miatt n-hexánnal is (0,12 mg/l - 120 mg/l koncentráció tartományban) elkészítettük. Mindkét alkalommal propaklór belső standardet használtunk, amelynek koncentrációja (7 mg/l) az extraktum oldásánál és a kalibrációnál azonos volt.

5. Eredmények, értékelés

A fenti kísérletek eredményességét annak alapján ítélni lehet meg, hogy a visszanyerési százalék mekkora. A módszer általában megfelelőnek tekinthető, ha elektronbefogási detektor használatkor ez az érték legalább 60 %.

A kioldást követő folyadék-folyadék extrakció (LLE) párhuzamos vizsgálatai során kapott visszanyerési százalékok (ld. 1. táblázat) alapján megállapítható, hogy a módszer alkalmazásakor nagy az anyagvesztés kockázata, aminek oka, hogy túl sok lépésből áll a mintaelőkészítés. Másik hátrány, hogy a művelet szerves oldószer igénye nagy, ami a környezetre és az emberre nézve is káros lehet.

A Soxhlet extrakció standard addíciós vizsgálatai során megbizonyosodtunk arról, hogy az extraktum oldásához előzőekben használt i-oktán nem megfelelő oldószer, hiszen jobb visszanyeréseket kaptunk a n-hexánnal, de még ekkor sem értük el a 60%-ot (1. táblázat).

Az SFE alkalmazásakor a 60 percig tartó extrakciós idő az extraktum oldásához használt i-oktán mellett is biztató eredményeket szolgáltatott, amelyeken a n-hexánra történő áttérés egyértelműen javított (ld. 1. táblázat).

Acetoklórra (1) és propizoklórra (2) a három extrakciós módszer közül az SFE bizonyult a leghatékonyabbak, amit a visszanyerési vizsgálatok támasztanak alá. A 2,4-diklórfenol esetében nem voltak elfogadhatóak az eredmények, ezért további változtatásokra volt szükség.

5.1. A szuperkritikus fluid extrakció fejlesztése

A módszert polaritást módosító szerves oldószer hozzáadásával próbáltuk hatékonyabbá tenni a három vegyület együttes kinyerésének érdekében. Erre a célra az apoláris n-hexánt és c-hexánt, valamint a dipoláris aprotikus acetont és a poláris protikus metanolt használtuk. A módosító áramlási sebessége 0,1 ml/perc volt, míg a szén-dioxid áramlási sebessége (2 ml/perc) és az extrakció időtartama (60 perc) változatlan maradt.

1. Táblázat. Az extrakciós módszerek vizsgálatának eredménye.

| Extraktum oldószere | Visszanyerési % | | | | | | | | |
|---------------------|---------------------|-------------|---------|-------------------|-------------|---------|---------------|-------------|---------|
| | Kioldást követő LLE | | | Soxhlet extrakció | | | SFE (60 perc) | | |
| | Acetoklór | Propizoklór | 2,4-DKF | Acetoklór | Propizoklór | 2,4-DKF | Acetoklór | Propizoklór | 2,4-DKF |
| i-oktán | 15,5 | 62,8 | 22,4 | 25,9 | 46,8 | 35,3 | 21,2 | 22,5 | 9,9 |
| n-hexán | | | | 52,8 | 37,7 | 55,0 | 81,1 | 97,8 | 50,4 |

A 2. táblázat alapján megállapítható, hogy mindhárom vegyület extrakciója során a n-hexán bizonyult a leghatékonyabb módosítónak. Ennek oka egyrészt az apoláris oldószerek szuperkritikus szén-dioxiddal történő korlátlan elegyedésével, továbbá alacsony kritikus nyomásával (30 bar) magyarázható.¹¹ Poláris protikus metanol használata során mindhárom vegyület esetében rosszabb eredményeket kaptunk, mint a szén-dioxid módosító nélkül történő alkalmazásakor (vö. 1. táblázat). Ennek oka egyrészt a két oldószerek adott körülmények között rossz elegyedésével, másrészt a metanol magas kritikus hőmérséklet és nyomás értékével magyarázható. Az átlagos relatív szórás 5 % volt.

2. Táblázat. Polaritást módosító oldószerek használata.

| Módszer | Vizsgált vegyület | Visszanyerési % | | | |
|---------|-------------------|------------------------------------|---------|--------|---------|
| | | Módosító oldószerek | | | |
| | | n-hexán | c-hexán | aceton | metanol |
| | | A párhuzamos mérések átlagértékei: | | | |
| SFE | Acetoklór | 81,2 | 20,1 | 84,7 | 47,7 |
| | Propizoklór | 70,0 | 7,7 | 57,5 | 38,7 |
| | 2,4-DKF | 86,6 | 23,2 | 22,9 | 20,2 |

A későbbiekben a hozzáadott n-hexán mennyiségét optimalizáltuk. A 3. táblázatban látható, hogy a legjobb visszanyerési százalékokat a 20%-ban alkalmazott módosító esetében kaptuk. Az idő optimalizálása miatt 60-ról 12 percre csökkentettük az extrakció időtartamát, ami elegendőnek bizonyult. A CO₂ áramlási sebessége változatlanul 2 ml/perc maradt, míg a n-hexán áramlási sebessége 0,5 ml/perc volt. Az átlagos relatív szórás itt is 5 % volt.

3. Táblázat. A n-hexán mint polaritást módosító használata.

| Módszer | Vizsgált vegyület | Visszanyerési % | | | |
|---------|-------------------|------------------------------------|------|------|------|
| | | Módosító (n-hexán) mennyisége* | | | |
| | | 33% | 20% | 10% | 5% |
| | | A párhuzamos mérések átlagértékei: | | | |
| SFE | Acetoklór | 81,9 | 91,2 | 68,0 | 86,8 |
| | Propizoklór | 72,5 | 74,6 | 69,3 | 93,0 |
| | 2,4-DKF | 54,3 | 89,8 | 26,1 | 56,1 |

* A mintán átáramoltatott összes fluidumban (30 ml) jelenlévő n-hexán

6. Összefoglalás

Az acetoklór, propizoklór és a 2,4-diklór-fenol üledékben való együttes előfordulása miatt megbízható módszert kellett kidolgoznunk egymás mellett történő mennyiségi meghatározásukra. Ennek érdekében a kioldást követő folyadék-folyadék-, a Soxhlet- és a szuperkritikus fluid extrakció hatékonyságát hasonlítottuk össze. A visszanyerési százalékok alapján megállapítható, hogy a két klór-acetanilid esetében egyértelműen a szuperkritikus szén-dioxid mint extrahálószerek használata bizonyult a leghatékonyabbnak. A 2,4-diklór-fenol jobb kinyerése érdekében további módszerfejlesztésre volt szükség, amelyet az SFE alkalmazása során polaritást módosító szerek alkalmazásával oldottunk meg. Ezek közül a 20 %-ban adagolt n-hexán volt a legjobb.

Köszönetnyilvánítás

A közleményben bemutatott munka a GVOP-3.2.2.-2004-07-0022/3.0 azonosító számú projekt támogatásával készült.

Hivatkozások

- US 3,442,945 (1969).
- HU 190868 (1984).
- HU 208224 (1990).
- Földényi, R.; Rauch, R.; Lengyel, Zs. *Central European Journal of Occupational and Environmental Medicine* **2000**, *6*, 92-101.
- Kárpáti, Z.; Györfi, L.; Csanády, M.; Károly, G.; Krómer, I. *Egészségtudomány* **1998**, *42*, 143-152.
- Solymosné, M.E.; Visi, É.; Károly, G.; Bercziné, B.B.; Györfi, L. *J. Chrom. Sci.* **2001**, *39*, 325-331.
- Solymosné, M.E. *Növényvédő szer hatóanyagok koncentrációjának meghatározása különböző SPE módszerek alkalmazásával felszín alatti és felszíni vízmintákból*, Doktori (PhD) értekezés, Veszprém, 2006.
- Ferenczi M. *Növényvédőszer hatóanyagok környezetvédelmi vizsgálatai a Balaton vízgyűjtőjén lévő szántóföldi modelleken*, Doktori (PhD) értekezés, Keszthely, 1998.
- MSZ 12739/6-84 (A felszíni vizek üledékének vizsgálata, Acetoklór meghatározása) Országos Szabvány
- <http://sunny.vemt.bme.hu/sfe/magyar/szuperkritikus.html> (olvasás dátuma: 2006. április)
- Pásztor, J. *Labinfó* **2006**, *5*, 37-45.

Development of analytical methods in order to determine organic contaminants in stream sediment

The organic contaminants acetochlor, propisochlor (chloro acetanilide type herbicides) and 2,4-dichloro phenol (herbicide intermediate) occurred together in a special Hungarian industry area. These compounds have not been analyzed together from sediment yet. For this reason the efficiency of three different methods were compared: the dissolution from sediment followed

by liquid-liquid extraction (LLE), the Soxhlet extraction and the supercritical fluid extraction (SFE).

According to the recoveries it can be concluded that in the case of chloro acetanilide type herbicides the supercritical carbon dioxide proved to be the best extracting agent. In order to obtain the 2,4-dichloro phenol in better yield the SFE method had to be developed by using polarity modifying solvents. The most efficient extraction was carried out by application of 80 % supercritical CO₂ in the presence of 20 % n-hexane .