

SZAKMAI JELENTÉS

2011

a Levegő Munkacsoport Országos Környezetvédő Szövetség

(1075 Budapest, Károly krt. 3/a)

megbízásából végzett,

Vizsgálatok a 2011. évben az AGROWATER projekt keretében a Duna mentén és térségében gyűjtött felszínivíz-mintákon

témájú analitikai felmérésről

Témavezető: **Dr. Székács András** (MTA NKI)

Szakmai felelős: **Dr. Mörtl Mária** (MTA NKI)

MTA Növényvédelmi Kutatóintézet
Budapest
2011

A Levegő Munkacsoport megbízásából környezetanalitikai vizsgálat céljából a Duna térségében, valamint a vízgyűjtő területén (Tisza, Balaton stb.), illetve az ivóvízhálózathoz vett mintákat, azokon műszeres analitikai vizsgálatokat végeztünk el az alábbiak szerint.

1. Mintavételezés

A mintavételezéseket szlovák partnerek (Milos Veverka, Daniel Lesinsky, Centre for Sustainable Alternatives, Zvolen, Szlovákia) és saját munkatársaink végezték el. A mintavételezés két ütemben zajlott: (1) az első mintavételezésekre 2011. február 4. és 17. között került sor a mezőgazdasági idényt megelőző időszak felmérésére; és (2) a második mintavételezést a 2011. május 26 és június 21. közötti időpontokban végeztük a térségekben a mezőgazdasági vegyszeres (növényvédő szeres) kezelések megtörténtét követően.

Az 1. mintavételi időszakban összesen 11 vízminta (10 db folyóvíz- és 1 db ivóvízminta) 9 mintavételi ponton történő vételezésére 2011.02.02. és 2011.06.17. közötti időpontokban (*I. táblázat*) került sor. A vízmintákat a vízfolyások vagy állóvizek főtömegéből vettük egy 2,5 l térfogatú, sötétfalú (barna), légmentesen zárható folyadéküvegbe. A hűtött mintákat még aznap a laboratóriumba szállítottuk, ahol azokat a minta-előkészítés elvégzéséig 4 °C hőmérsékleten tároltuk.

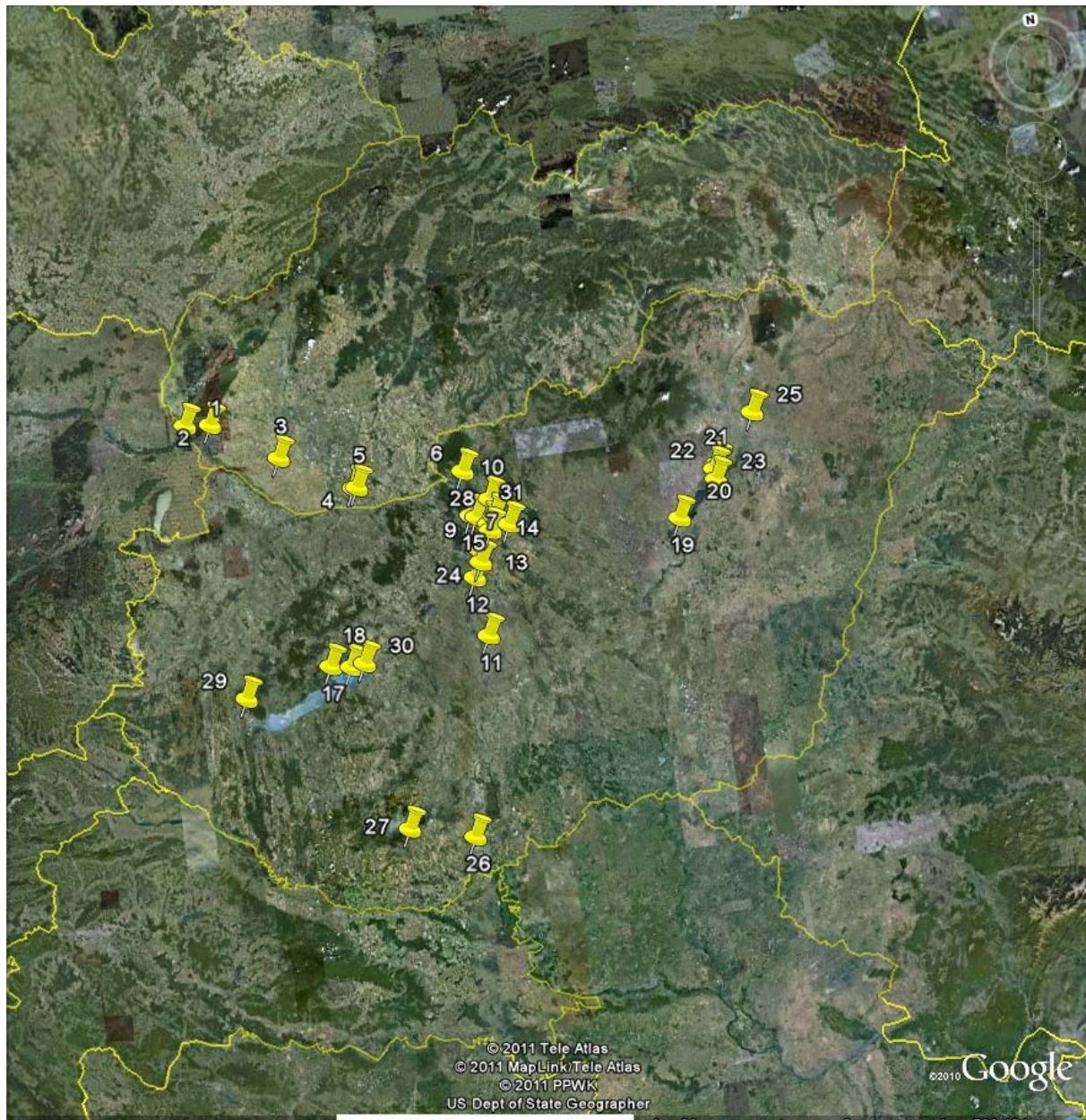
A 2. mintavételi időszakban összesen 31 vízminta (19 db folyó-, illetve 4 állóvíz-, valamint 8 db ivóvízminta) 28 mintavételi ponton történő vételezésére 2011.05.26 és 2011.06.21 közötti időpontokban (*II. táblázat*) került sor, a korábbihoz hasonló módon.

I. táblázat – A téli vízminták mintavételi azonosítói

Minta-azonosító	Mintavételi helyszín		Mintavételi időpont	Laborkód
1(A)	Hainburg - Bridge - Danube	folyó	2011.02.04.	V975
2(A)	Bratislava - Bridge - Danube	folyó	2011.02.04.	V976
3(A)	Vrakun (village) - drinking water (private)	ivó	2011.02.04.	V977
4(A)	Komarno - Bridge - Danube	folyó	2011.02.04.	V978
5(A)	Dömös - Bank - Danube	folyó	2011.02.04.	V979
SzA1	Lupa-sziget Dunavíz	folyó	2011.02.05.	V980
CsM1	Kopaszi-gát Dunavíz	folyó	2011.02.06.	V982
FG1	Ercsi Dunavíz	folyó	2011.02.08.	V983
FG2	Dunaújváros	folyó	2011.02.08.	V984
CsM2	Kopaszi-gát Dunavíz	folyó	2011.02.17.	V987
SzA2	Budapest, Római fürdő Dunavíz	folyó	2011.02.17.	V988

II. táblázat – A tavaszi–nyári vízminták mintavételi azonosítói

Minta- azonosító	Mintavételi helyszín		Mintavételi időpont	Laborkód
1(B)	Hainburg - Bridge - Danube	folyó	2011.05.19.	V996
2(B)	Bratislava - Bridge - Danube	folyó	2011.05.19.	V997
3(B)	Vrakun (village) - drinking water (private)	ivó	2011.05.19.	V998
4(B)	Komarno - Bridge - Danube	folyó	2011.05.19.	V999
5(B)	Komarno - Vah	folyó	2011.05.19.	V1000
6(B)	Dömös - Bank - Danube	folyó	2011.05.19.	V1001
7	Budapest, Károly krt., ivóvíz	ivó	2011.05.20.	V1002
8	Budapest Nagykovácsi út, ivóvíz	ivó	2011.05.23.	V1003
9	Budapest, Völgy u., ivóvíz	ivó	2011.05.23.	V1004
10	Lupa-sziget Dunavíz	folyó	2011.05.26.	V1005
11	Dunaújváros	folyó	2011.05.26.	V1006
12	Ercsi Dunavíz	folyó	2011.05.26.	V1007
13	Érd Dunavíz	folyó	2011.05.26.	V1008
14	Kopaszi-gát Dunavíz	folyó	2011.05.26.	V1009
15	8. csapvíz, szűrő1	ivó	2011.05.30.	V1010
16	8. csapvíz, szűrő2	ivó	2011.05.30.	V1011
17	Balaton, Balatonudvari	álló	2011.05.29.	V1012
18	Balaton, Zamárdi	álló	2011.05.29.	V1013
19	Tisza, Tiszasúly	folyó	2011.06.12.	V1014
20	Tisza-holtág, Tiszafüredi strand	álló	2011.06.13.	V1015
21	élő Tisza, Tiszafüred, Szabics-kikötő	folyó	2011.06.13.	V1016
22	Tiszafüred, ivóvíz	ivó	2011.06.13.	V1017
23	Tiszaszőlős, 2 sz. belvíz csatorna	folyó	2011.06.13.	V1018
24	Duna-holtág, Tököl	álló/folyó	2011.06.06.	V1019
25	M3-as Tisza-híd, Polgár felé	folyó	2011.06.09.	V1020
26	Duna, Mohács	folyó	2011.06.14.	V1021
27	Pécs, Ürömi-patak	folyó	2011.06.14.	V1022
28	Rákos-patak, Kőbánya	folyó	2011.06.13.	V1023
29	Hévíz, Sós-tó	álló	2011.06.14.	V1024
30	Siófok, Sió	folyó	2011.06.14.	V1025
31	Budapest, Zöldpálya u., ivóvíz,	ivó	2011.06.21.	V1033



1. ábra – A mintavételi helyek térbeli elhelyezkedése:

3. Szerves mikroszennyezők meghatározása

Az üledék- és vízmintákban a növényvédőszer-maradékok meghatározását extrakciós minta-előkészítést követő gázkromatográfiás-tömegspektrometriás (GC-MS) vizsgálatban végeztük el. A GC-MS vizsgálatokat Saturn 2000 típusú ioncsapdás tömegspektrométerrel felszerelt gázkromatográfiás készüléken (Varian, Walnut Creek, CA, USA) végeztük. A GC munkaállomás Varian 1079 split/splitless injektort, elektronütköztetéses (EI) vagy kémiai ionizációt (CI) lehetővé tevő ionforrást és CP 8200 automata mintaadagoló egységet is tartalmazott, a meghatározásokat teljes ionszámra (TIC) vagy szelektív ionmonitorozási (SIM) módszerrel végezhetjük. GC-oszlopként nem poláris kapilláris oszlopot (5% difenil-polisziloxán / 95% dimetil-polisziloxán, CP-Sil 8 CB, 30 m, 0,25 mm, 0,25 μ m

filmvastagság; Chrompack, Middelburg, Hollandia), vivőgázként héliumot (5.0) alkalmaztunk (áramlási sebesség 1,0 ml/perc).

A vízmintákat MN 640W szűrőpapíron leszűrtük a lebegő szennyezések eltávolítására, majd szilárd fázisú extrakciós (SPE) eljárásban készítettük elő. Az SPE eljáráshoz az oszlopokat (CarboPrep-90, 500 mg, 6 ml) vákuumos szívás mellett 5 ml diklór-metán/metanol (8:2), 2 ml metanol, majd 10 ml 10 mg/ml aszkorbinsavat tartalmazó desztillált vízzel kondicionáltuk. Ezután 1000 ml vízmintát eresztettünk át az oszlopon 10-15 ml/perc áramlási sebesség mellett, az oszlopot 7 ml desztillált vízzel öblítettük, levegő átszívásával 10 percig szárítottuk, 1 ml metanol/desztillált víz (1:1) oldattal mostuk, majd újra légszárazra szárítottuk. A semleges és bázikus mikroszennyezőket 1 ml metanol, majd 6 ml diklór-metán/metanol (8:2) eluens lassú átfolytatásával oldottuk le. Az egyesített szerves fázist nitrogéngáz alatt mintegy 0,1 ml térfogatra betöményítettük, a tömény oldathoz 2 ml izooktánt adtunk, majd 1 ml végtérfogatra töményítettük, s a műszeres analitikai eljárás elvégzéséig 4 °C-on tároltuk. A savas komponenseket 6 ml kálium-hidroxidos diklór-metán/metanol (6:4) segítségével távolítottuk el az oszlopról (2. frakció), majd ezt is az 1. frakcióhoz hasonlóan nitrogénáramban betöményítettük, majd származékképzés, valamint oldószercserét (izooktán) hajtottunk végre.

A vizsgálat során alkalmazott GC-MS körülmények:

- injektor: 60 °C (0,5 min) → 200 °C/min → 260 °C (5 min) -200 °C/min → 60 °C (20 min), splitless (izooktános oldatot injektálva)
- oszlop: CP Sil8CB/MS 30 m x 0.25 mm x 0.25 um, hőmérsékletprogram 70 °C (0,5 min) → 60 °C/min → 100 °C → 10 °C/min → 240 °C (20 min), 1 ml/min állandó vivőgázáram (He 6.0)
- detektor (ioncsapda): 250 °C, MS transfer line: 150 °C.

A meghatározáshoz három párhuzamos mérésben 5-5 µl mintát injektáltunk. Futtatási idő: 26 perc.

A választott célvegyületek fizikai-kémiai tulajdonságaikat nézve sokfélék és olykor igen különbözők.

– Szermaradék-vizsgálatok talajvizekben, öntöző- és felszíni vizekben: talajfertőtlenítőszer-hatóanyagok (*carbofuran*, *diazinon*, *phorate*); gyomirtószer-hatóanyagok: triazinok (*atrazine*, *simazine*, *prometryn*, *terbutryn*, *metribuzine*), acetanilidszármazékok (*acetochlor*, *propachlor*, *alachlor*, *dimetachlor*, *propisochlor*), dintiro-anilin (*trifluralin*), fenoxi-ecetsav típusú hatóanyagok (*2,4-D*, *MCPA*, *2,4-DB*, *MCPB*, *dichlorprop*, *mecoprop*); rovarölőszer-hatóanyagok: *fenoxycarb*.

A környezeti víz- és talajmintákban általunk leggyakrabban kimutatott vegyületek fontosabb analitikai jellemzőit kísérletileg határoztuk meg, illetve a szakirodalomból gyűjtöttük össze. Az azonosításhoz rendelkezésünkre állt az egyesült államokbeli Nemzeti Szabványügyi és Technológiai Intézet (*National Institute of Standards and Technology*, NIST) szoftveres NIST'98 tömegspektrometriás adatbázisa és a Wiley 5 tömegspektrometriás adatbázis. További segítségünkre volt a szerkezeti információk (tömegspektrumok) mellett kromatográfias adatokat (lineáris retenciós indexeket (vagy Kováts-indexeket, RI) is sűrítő NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>), a NIST on-line adatbázisa. Ezek alapján a növényvédőszer-maradékok meghatározása két lépésben zajlott: (1) „kereső” módban a kromatogramokat az adott célvegyületekre vonatkozó jellemző molekulaionok szerint értékeltük, majd amennyiben e molekulaion-kombinációkra kromatográfias csúcsot találtunk, úgy (2) az azonosított szennyezők mennyiségi meghatározását végeztük el. A „kereső” módban a fenti adatbázisokban szereplő, illetve az általunk korábban kimutatott, összesen több száz vegyület minőségi azonosítása végezhető el. A fenoxi-alkánsav típusú

gyomirtószer mérése a GC-MS-meghatározás előtt származékképzést igényel, amit e vizsgálatban a minták mindegyikénél elvégeztünk. Az ezt követő mennyiségi meghatározásra az adott célvegyület analitikai standardjai segítségével történik.

Vizek növényvédő szeres szennyezettsége

A 2011. téli mintavételezésekben vizsgált mintákból meghatározott növényvédőszermaradék-értékeket a *Függelék I. táblázatában* adjuk meg. A vizsgálatra kapott 11 db vízminta mindegyike tartalmazott egy vagy több növényvédőszer-hatóanyagot. Ez a találati arány meglepő, mivel az előző évi kezelések nyomán a felszíni vizekbe jutott szermaradékok a téli időszakra rendszerint már kihígulnak. A detektált hatóanyagok közül a *trifluralin* és az *alachlor* a 2011-ben engedélyezett készítményekben nem szerepel. Előfordulásuk engedély nélküli szerhasználat vagy kisebb fokú perzisztencia eredménye lehet. A korábban kijuttatott hatóanyagok Dunavízbe kerülését a legutóbbi időszak szélsőséges időjárási körülményei – belvízzel elárasztott hatalmas területek, február eleji olvadás – is számottevően befolyásolhatták.

Korábbi vizsgálatainkkal összhangban áll, hogy a környezeti mintákban – akár talaj-, akár vízmintákban – gyakori a kén előfordulása. Ennek forrása egyfelől a környezeti minták természetes kén- illetve szulfidtartalmában keresendő, másfelől antropogén forrásként említhető a mezőgazdasági gyakorlatban gombaölőszerként használt készítmények egy nagyobb csoportja (Agrokén, Cosavet, bordóilé, Critox, Kumulus, Microthiol, Necator, Nevikén, Rézkén, Solfo, Thiovit, Tiosol, Vegesol, Vektafid).

A nagyvárosok permanens civilizációs szennyezői közé sorolhatók a különböző gyógyszerkészítmények aktív hatóanyagai és metabolitjai mellett a különböző kozmetikai és tisztítószeres alkotó vegyületek is. A városi szennyvízhálózatba, majd végül folyóinkba kerülő vegyületek között találunk több olyat is, melyek kedvezőtlen élettani hatásaikkal – például hormonálisan aktívak, endokrin zavaró hatásúak - válnak valódi xenobiotikumokká. A PCP-k (*Personal Care Products*) vagy PHCP (*Personal Health-Care Products*) közé tartozik több rokon vegyület (Fixolide, Celestolide, Tonalide, Versalide) mellett a Dunából kimutatható Galaxolide is.

A 2011. tavaszi–nyári mintavételezésekben növényvédő szeres szennyezettségi vizsgálatra kapott 31 db vízminta esetén is mindegyik tartalmazott egy vagy több hatóanyagot. A kimutatott növényvédőszermaradék-értékeket a *Függelék II. és III. táblázataiban* adjuk meg. A találati arányt magyarázza – a már a téli időszakban megfigyelt magas találati arány mellett – az, hogy a mintavételezés a tavaszi permetezések után (május–június) történt. Ez a magas találati arány elsősorban az *acetochlor* széleskörű alkalmazásának következménye, amely bizonyos mennyiségben egy kivételtől eltekintve az összes nyári mintában kimutatható volt viszonylag magas koncentrációban. Az összes minta 20%-ában állapítottunk meg kisebb mértékű (50 ng/l alatti) szennyezettségi szintet. A mért koncentrációk *acetochlor* esetében viszonylag magasak, a többi hatóanyagra lényegében a korábban más mezőgazdasági területeken végzett monitorozási vizsgálataink során meghatározott értékekhez hasonlóak.

A leggyakoribb vízszennyező *acetochlor* (13–711 ng/l) mellett viszonylag gyakran detektáltunk *metolachlor*-t (13–241 ng/l), továbbá néhány esetben *atrazine*-t (19–70 ng/l) és *trifluralin*-t (6–73 ng/l). Az *atrazine* 2007 óta nem használható gyomirtószer-hatóanyag, de ennek ellenére kis koncentrációban szórványosan még detektálható. Ez a vegyület a talaj mélyebb, anaerob rétegeiben rövid távú perzisztenciát, s ennek nyomán felszínvíz-szennyező tulajdonságot mutat. Visszavonása után viszonylag gyorsan megszűnt – legalábbis a vizsgált

térségben – folyamatos környezetszennyezőként hatni. A *ethofumesate*-ot is kimutattunk 7 esetben. Emellett pár esetben néhány egyéb hatóanyagot is találtunk: (*prometryn* 7-40 ng/l, *diazinon* 6-10 ng/l). A növényvédőszer-maradékok hatóanyag szerinti megoszlása a korábbi tapasztalatainkhoz hasonlóan alakult azzal a különbséggel, hogy a *metolachlor* nagyobb gyakorisággal mértük.

Az eredményekből látható, a projekt keretében vizsgált vizek növényvédő szerek szennyezettsége szempontjából figyelemre méltóak a ivóvízrendszerekből származó minták. Ezek is tartalmaztak *acetochlor*, szerencsére a felszíni vizeknél kisebb koncentrációban és néhány esetben kis mennyiségű *metolachlor* szennyezést is mértünk. A 8. számú mintát (V1003) kétfajta abszorpciós szűrőn tisztítva (V1010, V1011) azt tapasztaltuk, hogy a szennyezettség jelentősen csökken, de nem szűnik meg teljesen.

A fenoxi-alkánsav típusú herbicidek mérésére kidolgozott eljárásunkat is alkalmaztuk rutinszerűen vízminták analízisére. Származékképzés után mind a sav, mind az ammóniumsó formájában kijuttatott hatóanyagokat mérjük *tercier*-butil-dimetil-szilil-észterként. Megállapítható, hogy ebből a vegyületcsoportból a *2,4-D* a leggyakoribb vízszennyező, a vizsgált minták több mint feléből volt kimutatható, 30%-ában pedig a mennyiségi meghatározásra is alkalmas koncentrációban volt jelen. Szinte az összes pozitív minta tartalmazott kisebb (LOQ alatti) vagy nagyobb (56-451 ng/L) mennyiségben *2,4-D*-t, főleg a júniusi mintákban volt viszonylag magas szint mérhető. Több hatóanyagot (*mecoprop*, *MCPA*, *dichlorprop*) is ki tudtunk mutatni 13 esetben, úgy a Duna, mind a Tisza folyóból gyűjtött mintákból, de csupán két esetben (V1018, V1033) volt a *dichlorprop*, illetve a *mecoprop* mennyiségi meghatározásra alkalmas koncentrációban jelen. Sajnálatos, hogy a V1017 (Tiszafüred, ivóvíz) mintában is jelentős mennyiségű *2,4-D* volt kimutatható, ami arra utal, hogy az ivóvízbázis felszíni vizeiben jelen levő növényvédőszer-maradékokat nem (vagy nem teljesen) távolítják el az ivóvíztisztítási technológiák.

A téli időszakhoz hasonlóan több esetben detektáltuk kén jelenlétét, valamint a kozmetikai eredetű Galaxolide nevű vegyületet is.

Szennyezettség, visszavont szerek

Leggyakoribb vízszennyezőként az *acetochlor*, és a *metolachlor* volt detektálható, az *atrazine*, a *trifluralin* és a *diazinon* jóval ritkábban és kisebb koncentrációban fordultak elő. Az *acetochlor* májusi mintákban mérhető magas koncentrációja júniusban kissé lecsökkent, de még így is ez a hatóanyag a legnagyobb koncentrációjú szennyező. Pontszennyezésre utaló kiemelkedő szennyezettséget, illetve nem engedélyezett hatóanyagot nem detektáltunk. A szerhasználat változása következtében az *ethofumesate* több esetben is kimutatható, az *atrazine* visszavonását követően már csak lokálisan fordul elő, míg korábban az egyik leggyakoribb szennyező volt ez a főleg kukoricában gyomirtószerként használt hatóanyag. A *trifluralin* azonban (amely 2009. márc. 31. óta nem használható) az előző évekhez hasonlóan ritkán, de megjelent a 2011-es vízmintákban is. Ez a gyakori talajszennyező vegyület viszonylag csekély vízóldhatósága (0,22 µg/mL) miatt csak lassan tűnik el környezetünkben, ezért a szer további monitorozása mindenképp indokolt. A *diazinon* előfordulása 2007-es visszavonását követően mára már jelentéktelenné vált. A fenoxi-alkánsav típusú gyomirtók közül a *2,4-D* a leggyakoribb szennyező. Viszonylag jó vízóldhatósága miatt a talajból könnyen kioldódik, a folyóvizekben nagyobb távolságokra eljut. A lebomlása során keletkező *2,4-diklór-fenol* toxikus vegyület. Bár felezési ideje a körülményektől függően néhány hét, de mint az a téli mérésekből látható volt, kijuttatása után több mint fél évvel is kimutatható a vizekből. A korábbi vizsgálataink során is tapasztaltuk, háttérszennyezőként állandóan jelen van.

Mint a fentiekből is látható, az ilyen monitorozási tevékenység elengedhetetlenül fontos a változó szerhasználat víz- illetve talajszennyezésekre gyakorolt hatásának követésére, az illegális szerhasználat detektálására, valamint korábban kijuttatott, mára azonban kivont szerek anyagi átalakulásainak (felhalmozódás, lebomlás), lehetséges környezeti hatásainak követése szempontjából. Egy teljeskörű környezeti állapotfelmérés a szennyező források felderítése, illetve a kármentesített területek állapotának utólagos követése szempontjából is hasznos eredményekkel szolgálhat.

Következtetések

Vizsgálataink szerint a begyűjtött felszíni vizek mindegyike tartalmazott szermaradékot, sőt az ivóvizek egy része is. Riasztó adat, hogy a 2011. **téli időszakban**, a mezőgazdasági vegyszeres kezelések előtt mért felszínivíz-szennyezettségi mérések **számottevő szermaradék-koncentrációkat jeleztek**, ami egyértelműen az előző év(ek) kezeléseinek maradványai. A tavaszi növényvédő szeres kezeléseket követően a **tavaszi–nyári időszakban** végzett mérések eredményei – értelemszerűen a szerengedélyezésben és -használatban bekövetkezett változások figyelembe vételével – nagyjából **megfeleltek az elmúlt évtizedben tapasztalt szennyezettségi szinteknek**. Ennek megfelelően a leggyakoribb vízszennyező a klóracetanilid típusú *acetochlor* volt, 13-711 ng/L koncentrációban. Ez a viszonylag jó vízdoldhatóságú gyomirtó a 2007 óta nem használható *atrazin* hatóanyag helyettesítője. Sajnos ez utóbbi sem tűnt el teljesen: a nyári mintákban kimutatható volt 7 esetben 12-70 ng/L koncentrációban. A második leggyakrabban detektált szennyező a szintén klóracetanilid *metolachlor*. Szórványosan előfordult a 2009. óta nem használható *trifluralin*, valamint a 2007-ben visszavont szisztémikus organofoszfát rovarirtó szer, a *diazinon* is. A forgalomból szintén visszavont *alachlor* csak a téli Dunavízmintákból volt kimutatható 0,7-10,3 ng/L koncentrációban, ami valószínűleg a korábban kijuttatott szer maradványa.

Az ivóvízhálózatból nyári időszakban nyert mintáknál több esetben is kimutatható volt *acetochlor* a EU határérték (0,1 µg/L) alatti vagy azt csekély mértékben meghaladó mennyiségben. A fenoxi-alkánsavak közül a korábban tapasztaltakkal összhangban a *2,4-D* igen gyakori vízszennyező, a minták 55-80%-ában mértük még a téli időszakban is 0,24-3,81 ng/L koncentrációban. A többi származék közül a *mecoprop*, *dichlorprop* és az *MCPA* hatóanyagokat detektáltuk.

Az mérési eredmények alapján levonható következtetések tekintetében azonban le kell szögezni, hogy

- Sem a mintavételezések, sem a mérések nem minősített (akkreditált) módon történtek. Ennek megfelelően a mérési eredmények nem tekinthetők hatósági vagy jogi eljárásokban bizonyító erejű adatoknak.
- Az adott mintavételi helyeken mintavétel idényenként egyetlen alkalommal történt, vagyis a mérések a térségre vonatkozó szennyezettségi adat időbeli reprodukálhatóságára nézve nem nyújtanak információt.
- A szennyezők azonosítása spektrumkönyvtár alapján történt. A származékképzéssel detektált hatóanyagok (fenoxi-alkánsavak) mennyiségi meghatározása – kis hidrolitikus stabilitásuk és a magas háttér miatt – nagyobb hibával terhelt.

A fentiek alapján a közölt mérési adatok – bár érvényes mérési eredmények és az adott mintákban mérhető szennyezettségi szintet híven tükrözik – **tájékoztató jellegűek**, és bírósági eljárásban nem használhatók. A vizsgálatok célja nem adott határérték-túllépések megállapítása, hanem **környezeti állapotfelmérés/monitorozás** volt.

Amennyiben a fenti vizsgálatnál nagyobb bizonyító erejű mérésekre lenne szükség, javasoljuk a (a) szennyezettnek bizonyult térségekben szisztematikus mintavételezést; (b) minősített (akkreditált) mintavételezést és mérést; (c) a mennyiségi meghatározás belső standard vagy standard addíciós módszerrel történő megerősítését.

Irodalomjegyzék

- [1] Carson R 1962. *The Silent Spring*. Houghton Mifflin Co, Boston.
- [2] Colborn T, Dumanoski D, Myers JP 1996. *Our Stolen Future*. Dutton, New York.
- [3] Keith LH 1997. *Environmental Endocrine Disruptors*. Wiley, New York.
- [4] Repetto R, Baliga S 1996. *Pesticides and the immune system*. World Resources Institute, Washington DC.
- [5] Darvas B, Székács A (szerk.) 2006. *Mezőgazdasági ökotoxikológia*. L'Harmattan Kiadó, Budapest.
- [6] Majzik-Solymos E, Visi É, Károly G, Bercziné BB, Györfi L 2001. Comparison of extraction methods to monitor pesticide residues in surface water. *J. Chrom. Sci.* **39**: 325-331.
- [7] Mörtl M., Maloschik E., Juracsekné N. J., Székács A. (2009) Gázkromatográfiás módszerek a környezetanalitikai vizsgálatokban. In (Székács A., Illés Z. szerk.), *Montabio-füzetek I. Környezetanalitikai és toxikológiai indikációkon alapuló rendszer a fenntartható talajminőségért*, MTA Növényvédelmi Kutatóintézete, Budapest, pp. 43-51.
- [8] E. Maloschik, A. Ernst, Gy. Hegedűs, B. Darvas, A. Székács (2007) Monitoring water-polluting pesticides in Hungary, *Microchemical Journal* **85** 88–97.
- [9] E. Maloschik, M. Mörtl, A. Székács (2010) Novel derivatisation technique for the determination of chlorophenoxy acid type herbicides by gas chromatography-mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* **397** 537-548.
- [10] M. Motojyuku, T. Saito, K. Akieda, H. Otsuka, I. Yamamoto, S. Inokuchi (2008) Determination of glyphosate, glyphosate metabolites, and glufosinate in human serum by gas chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr. B*, **875** 509–514
- [11] Oldal B, Maloschik E, Uzinger N, Anton A, Székács A 2006. Pesticide residues in Hungarian soils. *Geoderma* **135**: 163-178.

Függelék

I. táblázat – Növényvédő szer hatóanyagok szintje [ng/L] a vizsgált téli vízmintákban

Laborkód	<i>mecoprop</i>	<i>MCPA</i>	<i>dichlorprop</i>	<i>2,4-D</i>	<i>trifluralin</i>	<i>alachlor</i>	<i>metolachlor</i>	elemi kén (S8)	<i>Galaxolide</i>
	<i>Ion (m/z) 271</i>	<i>Ion (m/z) 229+211</i>	<i>Ion (m/z) 247</i>	<i>Ion (m/z) 276</i>	<i>Ion (m/z) 306</i>	<i>Ion (m/z) 188+238</i>	<i>Ion (m/z) 162</i>	<i>Ion (m/z) 256</i>	<i>Ion (m/z) 243+213</i>
V975	0,4	-	0,05	0,6	-	-		-	+
V976	0,2	-	-	0,4	-	-		+	++
V977	-	-	0,03	0,7	-	-		-	+
V978	0,2	-	-	0,6	-	-		+	+
V979	-	-	-	0,6	-	-		+	+
V980	-	-	-	0,2	-	-		+++	-
V982	-	-	-	0,5	-	0,7		+++	+
V983	1,3	0,2	0,3	2,8	1,4	3,5		++	++
V984	0,6	0,2	0,4	3,8	-	3,3		++	-
V987	-	-	-	-	2,5	0,7	4,8	+	++
V988	-	-	-	-	8,6	10,3		+++	++

II. táblázat – Növényvédő szer hatóanyagok szintje [ng/L] a vizsgált tavaszi–nyári vízmintákban

Laborkód		<i>ethofumesate</i>	<i>trifluralin</i>	<i>atrazine</i>	<i>acetochlor</i>	<i>prometryn</i>	<i>metolachlor</i>	<i>diazinon</i>
	<i>Ret. idő (perc)</i>	10,08	7,52	8,15	9,49	9,80	10,29	8,68
	<i>Ion^b (m/z)</i>	207+161	306	200	146+174	241	162	304
V996		-	73	23	655	-	-	-
V997		12	-	-	501	-	31	-
V998		-	-	-	55	-	-	-
V999		+	-	-	416	-	94	-
V1000		18	-	22	299	-	-	-
V1001		29	62	-	441	-	-	-
V1002		-	16	15	221	-	-	-
V1003		-	-	18	80	-	13	-
V1004		-	-	-	173	-	-	-
V1005		13	-	-	75	-	198	-
V1006		+	-	-	241	-	-	-
V1007		-	-	-	711	-	241	-
V1008		+	-	-	634	40	176	-
V1009		-	22	70	347	-	182	-
V1010		-	-	12	40	+	-	-
V1011		-	-	19	59	-	-	-
V1012		-	46	-	308	7	-	-
V1013		-	-	-	149	-	-	-
V1014		-	-	-	23	-	19	-
V1015		-	-	-	32	-	24	-
V1016		-	+	-	53	-	29	-
V1017		-	-	-	-	-	21	-
V1018		-	+	-	162	-	39	10
V1019		-	+	-	133	-	44	-
V1020		-	12	-	101	-	50	6
V1021		-	-	-	125	-	89	5
V1022		-	6	-	84	-	89	6
V1023		-	-	-	38	-	45	-
V1024		-	-	-	76	-	34	-
V1025		-	-	-	86	-	38	6
V1033		-	-	-	13	-	+	-

III. táblázat – Klórfenoxi-alkánsav típusú herbicidek szintje [ng/L] a vizsgált 2011. tavaszi–nyári vízmintákban

Laborkód		<i>mecoprop</i>	<i>MCPA</i>	<i>dichlorprop</i>	<i>2,4-D</i>
	<i>Ret. idő (perc)</i>	7,12	7,36	7, 64	7,70
	<i>Ion^b (m/z)</i>	271	211+229	247	276
V996		+	+	-	+
V997		+	-	-	+
V998		-	-	-	+
V999		+	-	-	+
V1000		-	-	-	+
V1001		-	-	-	-
V1002		-	-	-	-
V1003		-	-	-	-
V1004		-	-	-	-
V1005		-	-	-	+
V1006		+	-	-	-
V1007		-	-	-	-
V1008		-	-	-	-
V1009		-	-	-	-
V1010		-	-	-	-
V1011		-	-	-	-
V1012		-	-	-	-
V1013		-	-	-	-
V1014		-	+	-	156
V1015		-	-	-	71
V1016		-	-	-	186
V1017		-	-	-	+++
V1018		+	-	193	128
V1019		-	+	-	62
V1020		-	-	-	117
V1021		+	-	-	183
V1022		-	-	-	+
V1023		+	+	-	-
V1024		-	-	-	56
V1025		-	-	-	73
V1033		12	-	-	-

+ A detektálási határ fölötti, de a mennyiségi meghatározás határa (LOQ) alatti koncentrációk

A vizsgálati eredményekből a **X. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferenciára** (Sümege, 2011. október 5-7; <http://www.kat2011.mke.org.hu>) bejelentett előadás összefoglalója

A Duna és vízgyűjtő területének növényvédőszer-szennyezettsége a 2011. évi mérések alapján

Mörötl Mária,¹ Juracsek Judit,¹ Simon Gergely,² Pál János,² Milos Veverka,³ Daniel Lesinsky,³ Béla Darvas,¹ Székács András¹

¹ MTA Növényvédelmi Kutatóintézet, 1525 Budapest, Pf. 102.

² Levegő Munkacsoport, Országos Környezetvédő Szövetség, 1075 Budapest, Károlyi krt. 3/a

³ Centre for Sustainable Alternatives, Nogradyho 39, Zvolen, Slovakia

E-mail: mortl@julia-nki.hu

A Duna mentén Ausztriától (Hainburg) Szlovákián (Pozsony, Komárom) át a hazai szakaszon (Budapest, Mohács, stb.), valamint vízgyűjtő területén (Tisza, Balaton, Vág), és az ivóvízhálózatból vett mintákból határoztuk meg a növényvédőszer-szennyezettséget 2011-ben. Mintavételezések februárban, illetve május-június során voltak. A mintákat szilárd fázisú extrakcióval (SPE) történő előkészítést követően tömegspektrométerrel kapcsolt gázkromatográfiás (GC-MS) módszerrel analizáltuk.¹ Fenoxi-alkánsav típusú gyomirtószer-hatóanyagok kimutatására a korábban kidolgozott származékképzési eljárásunkat alkalmaztuk.²

A begyűjtött felszíni vizek mindegyike tartalmazott szermaradékot és az ivóvizek egy része is. A felszíni vizekben mért eddigi eredmények összhangban vannak a Békés megyében korábban végzett monitorozási vizsgálatainkkal.³ Leggyakoribb vízszennyező a klóracetanilid típusú *acetochlor*, ami a nyári minták mindegyikében jelen volt 4-132 ng/L koncentrációban. Ez a viszonylag jó vízoldhatóságú gyomirtó a 2007 óta nem használható *atrazin* hatóanyag helyettesítője. Sajnos ez utóbbi sem tűnt el teljesen: a nyári mintákban kimutatható volt 7 esetben 1,5-13,7 ng/L koncentrációban. A második leggyakrabban detektált szennyező a szintén klóracetanilid *metolachlor*. Szórványosan előfordult a 2009. óta nem használható *trifluralin*, valamint a 2007-ben visszavont szisztémikus organofoszfát rovarirtó szer, a *diazinon* is. A forgalomból szintén visszavont *alachlor* csak a téli Dunavízmintákból volt kimutatható 0,7-10,3 ng/L koncentrációban, ami valószínűleg a korábban kijuttatott szer maradéka. Az ivóvízhálózatból nyári időszakban nyert mintáknál több esetben is kimutatható volt *acetochlor* a EU határérték (0,1 µg/L) alatti mennyiségben. A fenoxi-alkánsavak közül a korábban tapasztaltakkal összhangban a 2,4-D igen gyakori vízszennyező, a minták 80%-ában mértük még a téli időszakban is 0,24-3,81 ng/L koncentrációban. A többi származék közül a *mecoprop*, *dichlorprop* és az *MCPA* hatóanyagokat detektáltuk.

A tavaszi növényvédő szeres kezeléseket követően az elmúlt években tapasztalt szennyezettségi mintákat mértük. Riasztó adat azonban, hogy a kezelésekké előtt mért felszínivíz-szennyezettségi mérések számottevő szermaradék-koncentrációkat jeleztek a már visszavont hatóanyagokra. Kérdéses az is, hogy a téli időszakban mért háttér-vízszennyezések a természetes folyamatokban kellő tisztulást érhetnek-e el.

A vizsgálatot a nemzetközi AGROWATER projekt finanszírozta.

[1] E. Maloschik, A. Ernst, Gy. Hegedűs, B. Darvas, A. Székács (2007) *Microchem. J.*, **85**: 88-97.

[2] E. Maloschik, M. Mörötl, A. Székács (2010) *Anal. Bioanal. Chem.*, **397**: 537-548.

[3] Mörötl M., Maloschik E., Juracsek N. J., Székács A. (2010) Növényvédőszer-maradékok gázkromatográfiás és immunanalitikai meghatározásának eredményei vizekben és talajokban. In: (Székács A., szerk.), *MONTABIO-füzetek IV*. MTA Növényvédelmi Kutatóintézete, Budapest, pp. 30-37.