

Doktori értekezés Ph.D. fokozat elnyerésére



---

**Élelmiszertudományi Kar**

NÖVÉNYVÉDŐ SZEREK ÉS AZOK BOMLÁSTERMÉKEINEK  
VIZSGÁLATI LEHETŐSÉGEI ÉLELMISZEREK BEN LC-(ESI+)MS  
TECHNIKÁKKAL

**POLGÁR LÁSZLÓ**

Doktori (Ph.D.) értekezése

**Témavezető:**

Dr. Fodor Péter

**Készült:**

Budapesti Corvinus Egyetem

Alkalmazott Kémia Tanszék

## A doktori iskola

**megnevezése:** Élelmiszertudományi Doktori Iskola

**tudományága:** Élelmiszertudományok

**vezetője:** Dr. Felföldi József,  
egyetemi tanár, DSc  
Budapesti Corvinus Egyetem

**Témavezető:** Dr. Fodor Péter  
egyetemi tanár, DSc  
Alkalmazott Kémia Tanszék  
Élelmiszertudományi Kar  
Budapesti Corvinus Egyetem

### A doktori iskola- és a témavezető jóváhagyó aláírása:

A jelölt a Budapesti Corvinus Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, a műhelyvita során elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, ezért az értekezés védési eljárásra bocsátható.

.....  
Az iskolavezető jóváhagyása

.....  
A témavezető jóváhagyása

# BEVEZETÉS

A mezőgazdasági termelés egyik elengedhetetlen eleme a növények és termények különböző kártevőkkel szembeni védelme. Ennek a védelemnek egyik fontos alapköve a vegyszeres növényvédelem, melynek születése kb. a II. világháború időszakára tehető. Ekkor fedezte fel Paul Hermann Müller a DDT rovarölő hatását (1939), mely felfedezést annak hatalmas mennyiségben történő felhasználása követte. Köszönhetően nagy hatékonyságának – melyet különösen a malária elleni harcban alkalmaztak sikerrel – a DDT nagy népszerűségnek örvendett, Paul Hermann Müller 1948-ban Nobel-díjat kapott felfedezéséért.

Ebben a korszakban a vegyszerek használatának egyedüli célja a kártevők elpusztítása volt, figyelmen kívül hagyva minden egyéb szempontot, mint például a szer nem célszervezetekre gyakorolt hatását, lebomlási idejét, bioakkumulációs képességét stb. Az első ellenvélemények egyike Rachel Carson íróé volt, aki *Néma tavasz* c. nagysikerű könyvével (1962) felhívta a figyelmet a növényvédő szerek által hordozott hatalmas veszélyekre. Többek között e nagy horderejű mű hatására alakult meg számos környezetvédelmi szervezet, illetve kezdődött el a növényvédő szerek használatának törvényi szabályozása, mely végül a DDT betiltásához vezetett (elsőként hazánkban, 1968-ban).

A DDT-t számos újabb növényvédő szer követte, ma már kb. 1000 engedélyezett szer található meg a piacon, melyek forgalmazása és használata azonban szigorú szabályozás alatt áll. Ezen szabályozás egyik fontos mozzanata a növényvédő szerek maradványainak és azok bomlástermékeinek élelmiszerláncban történő kimutatása, az ún. szermaradvány analízis.

Ahhoz, hogy a szermaradványok koncentrációját meghatározhassuk, az analitikusoknak szelektív és – figyelembe véve a nagyszámú engedélyezett szert – sok komponens mérésére alkalmas (ún. multikomponenses) módszereket kell kidolgozniuk. Erre a célra manapság a gáz-, illetve folyadékkromatográfiás elválasztáson alapuló (GC; LC), tömegspektrometriás (MS) detektálást alkalmazó kapcsolt analitikai technikákat alkalmaznak leggyakrabban.

PhD munkám során igyekeztem a fenti céloknak megfelelő, a gyakorlatban jól alkalmazható LC-MS mérési módszereket kidolgozni, validálni és (gyakorlati alkalmazhatóságukat bizonyítandó) valódi mintákon alkalmazni.

# CÉLKITŰZÉSEK

A dolgozatban bemutatott vizsgálatok alapvetően három fő témakörre oszthatók. Az egyes témakörökben az alábbi célokat tűztem ki:

1. Multikomponenses módszer fejlesztése növényi olajok növényvédő szer tartalmának meghatározására LC-MS/MS technikával. Ebben a témakörben az alábbi célokat tűztem ki:

- mérendő komponensek kiválasztása és az MS/MS detektálás optimalálása
- kromatográfiás elválasztás optimalálása
- a „módosított QuEChERS” minta-előkészítési eljárás alkalmazhatóságának vizsgálata növényi olaj mintákon
- különböző d-SPE szorbenskombinációk a módszer teljesítmény-jellemzőire gyakorolt hatásának vizsgálata
- a kifejlesztett módszer validálása

2. Automatizált, adatbázis alapú kereső módszer fejlesztése élelmiszerek növényvédő szer tartalmának meghatározására nem célkomponenses módon LC-TOFMS technikával. Ebben a témakörben az alábbi célokat tűztem ki:

- nagyszámú komponenst tartalmazó teoretikus pontos tömeg adatbázis létrehozása, mely lehetőség szerint tartalmazza a célkomponensek fragmenseit is
- keresési feltételek kiválasztása irodalmi adatok alapján
- a kifejlesztett kereső módszer alkalmazása valódi élelmiszermintákon
- az automatizált keresés hatékonyságának értékelése ugyanazon minták LC-MS/MS és LC-TOFMS módszerrel kapott eredményeinek összevetésével

3. Szisztematikus, adatbázis alapú növényvédő szer bomlástermék-kereső módszer fejlesztése LC-TOFMS technikával. Ebben a témakörben az alábbi célokat tűztem ki:

- az előző pontban létrehozott adatbázist felhasználva szisztematikusan, gyorsan és egyszerűen használható bomlástermék-kereső eljárás fejlesztése fragmensionok monitorozása révén
- a kifejlesztett módszer alkalmazása valódi élelmiszermintákon
- növényvédő szer bomlástermékek keresése nem célkomponenses módon
- az esetlegesen detektált (lehetséges) bomlástermékek azonosítása

## ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

A tandem-MS mérések során egy hibrid lineáris ioncsapdás hármaskvadrupól elrendezésű MS/MS készüléket alkalmaztam (Applied Biosystems 3200 QTRAP), mely egy TurboV IonSpray ESI ionforrást tartalmazott, melyet pozitív ionizációs módban üzemeltettem. A tömegspektrométer egy Agilent 1100 HPLC rendszerhez volt kapcsolva (Agilent Technologies, Santa Clara, USA), mely tartalmazott egy az eluensek gáztalanítására szolgáló ún. vákuum degasser-t, egy kétcsatornás pumpát, egy automata mintaadagolót és egy az analitikai oszlop fűtését szolgáló termosztátot. Az ionforrásban, illetve az ütközési cellában inert nitrogén gázt alkalmaztam. A mérési adatok rögzítését és feldolgozását az Analyst szoftver 1.4.2. sz. verziójával végeztem.

Az LC-TOFMS méréseket a spanyolországi Jaen egyetemén végeztem. A kromatográfiás elválasztáshoz egy Agilent 1200 HPLC rendszert használtam, mely egy vákuum degasser-t, egy automata mintaadagolót és egy kétcsatornás pumpát tartalmazott. A tömegspektrometriás detektálást egy Agilent 6220 TOF tömegspektrométeren végeztem, mely egy ESI ionforrással volt felszerelve. Méréseimet pozitív ion módban végeztem. A műszer a tömegkorrekciót automatikusan, a folyamatosan bejuttatott kalibráló oldat segítségével végezte el. A kalibráló oldatot a dupla porlasztófejes ESI forrással juttattam a műszerbe, melynek egyik kapillárisán a minta, másikon pedig a kalibráló oldat áramlott kis térfogatárammal (kb. 10  $\mu\text{l}$   $\text{perc}^{-1}$ ). A tömegspektrumok felvételét és az adatok feldolgozását az Agilent MassHunter Software B.04.00 Build 4.0.497.0 sz. verziójával végeztem.

A növényi olaj minták előkészítésére a QuEChERS eljárás három módosított változatát alkalmaztam. A három módszer a tisztítási lépésben hozzáadott d-SPE szorbensekben különböztek egymástól. Három különböző d-SPE szorbenst használtam: PSA, GCB és  $\text{C}_{18}$  szorbenseket, különböző kombinációkban ( $\text{PSA}+\text{C}_{18}+\text{GCB}$ ,  $\text{PSA}+\text{C}_{18}$ , illetve PSA). Az LC-MS/MS méréseket MRM módban végeztem, minden komponensre két átmenetet vizsgálva. A pásztázott MRM átmenetekre beállított MS/MS paraméterek optimalizálását egyedi sztenderd oldatokkal végeztem el.

Az LC-TOFMS mérések során vizsgált zöldség- és gyümölcsminták előkészítésére az acetát-pufferelt QuEChERS minta-előkészítést alkalmaztam. Az eredmények összehasonlítása céljából ugyanazon mintákat megvizsgáltam a tandem-MS és a TOFMS készülékkel is. Az MS/MS mérések során kétlépcsős vizsgálatot végeztem el, melynek első lépése a célkomponensek minőségi azonosítása. Ehhez egy EPI és egy MRM mód kombinációján alapuló mérési módszert használtam. Második lépésként az azonosított komponensek mennyiségi meghatározását végeztem el MRM módban. A TOFMS mérések során teljes pásztázási módban rögzítettem a teljes tömegspektrumot, 190V-os fragmentor feszültséget alkalmazva. A komponensek tömegspektrumban történő keresését

és azonosítását, a szoftver nyújtotta lehetőséget kihasználva, automatizált, adatbázis alapú módon végeztem el.

A pozitív minták újravizsgálata során az ún. „fragmentáció-degradáció” technikát alkalmazva kerestem bomlástermék molekulákat. A módszer a fragmensionok monitorozásán alapul: amennyiben egy fragmension (vagy akár az alapmolekula) kromatogramján több csúcs figyelhető meg, az egy az alapmolekulához hasonló szerkezetű (tehát feltételezett bomlástermék) molekula jelenlétére utal. Ezeknél a retenciós időknél a tömegspektrumot megvizsgálva kereshetők a bomlástermék molekulák, melyet jelentősen megkönnyíthet a jellegzetes izotópmintázat (pl. klór- vagy kéntartalmú vegyületek).

## EREDMÉNYEK

A növényi olaj minták vizsgálata során elsőként a kiválasztott komponensek MS/MS detektálásának optimalizálását végeztem el. Az előzetesen kiválasztott 50 komponensből 44-re sikerült optimális paramétereket meghatároznom, hat komponens érzékenységi probléma miatt el kellett hagyni a módszertől. A kromatográfiás elválasztás optimalizálása során a kiindulási 45 perces, lineáris felfutású gradiens programhoz képest sikerült 35 perces futtatási időt elérnem, továbbá lépcsős gradiens alkalmazásával jobban el tudtam választani a vizsgált komponenseket.

A mátrixhatások vizsgálata során – ahogy az várható volt – a legmérsékeltőbb mátrixhatás értékeit a legnagyobb hatásfokú tisztítás eredményezte (PSA+C<sub>18</sub>+GCB). Ezzel a módszerrel olajmintától függetlenül mérsékelt mátrixhatásokat figyelhettünk meg. Csökkentve a tisztítás mértékét jelentősebb hatások érvényesültek, különösen a napraforgó és olíva olaj esetében, míg repce és pálmaolaj esetében ekkora különbség nem volt megfigyelhető a különböző módszerek között.

Kimutatási határok (LOD) tekintetében is a PSA+C<sub>18</sub>+GCB szorbenskombináció bizonyult a legalkalmasabbnak. Ezzel a módszerrel az LOD értékek az esetek 95%-ában 5 ppb-nél kisebbnek adódtak. A GCB, illetve a C<sub>18</sub> szorbens elhagyásával valamelyest romlottak a kimutatási határok, de az esetek 77%-ában még így is 10 ppb alattinak adódtak. A kapott kimutatási határokat összevetettem az EU által a releváns olajnövényekre meghatározott MRL értékekkel. Hat komponens esetében találtam azt, hogy a kimutatási határ magasabb volt, mint az adott komponensre meghatározott határérték. Ezekre a komponensekre tehát a módszer nem volt kellőképpen érzékeny, bár kiemelendő, hogy az összehasonlítást az olajnövényekre meghatározott határértékekkel végeztem, mivel növényi olajokra nincsenek kiadott MRL értékek.

A kinyerési hatásfokok vizsgálata során kapott eredményeim eltértek a korábbi, irodalomban fellelhetőektől. Szemben a korábban publikált eredményekkel, nem sikerült jó kinyerési

hatásfokokat elérnem a PSA+GCB+C<sub>18</sub> szorbenskombinációval, mivel a GCB szorbens nemcsak a mátrixkomponenseket, hanem a vizsgálandó növényvédő szer molekulákat is megkötötte, így rendkívül alacsony visszanyerési hatásfokokat értem el. Elhagyva a GCB szorbent jelentősen magasabb értékeket kaptam, míg a C<sub>18</sub> szorbens további elhagyása ismét rontott a módszer teljesítményén. Az eredményekből leszűrhető volt, hogy adott esetben szükséges lehet a minta-előkészítés tisztítási lépésének egyszerűsítése, vállalva ezzel a kevésbé tiszta minta-extraktumot, ezzel viszont elkerülve annak a veszélyét, hogy a mérni kívánt komponensek is elvesznek a minta-előkészítés során.

Összefoglalva elmondható, hogy a PSA+C<sub>18</sub> szorbens-kombinációt alkalmazva sikerült egy olyan multikomponenses módszert fejlesztenem, mely megfelelő teljesítményjellemzők mellett képes 44 növényvédő szer vizsgálatára növényi olaj mintákból. Figyelemre adhat továbbá okot a GCB szorbens jelentős adszorpciós képessége is, mely egyes esetekben hátrányosan befolyásolhatja a kinyerési hatásfokokat, így mindenképpen érdemes a GCB szorbens alkalmazásának szükségességét, illetve – felhasználása esetén – az alkalmazott szorbens mennyiségét megfontolni.

Az adatbázis alapú keresőmódszer fejlesztésének első lépéseként létrehoztam a mérendő komponensek listáját. Kiaknázandó a TOFMS műszer egyik legnagyobb előnyét, az elméletileg korlátlan számú mérhető komponens, a lehető legszélesebb körű listát kívántam létrehozni. Erre a célra már meglévő növényvédő szer adatbázisokat használtam fel, illetve internetes keresést végeztem, mely során létrehoztam a célkomponensek listáját, mely jelen állapotában kb. 1400 komponenset tartalmaz. Ezt követően a listát kiegészítettem a komponensekhez tartozó összegképletekkel és teoretikus tömeg/töltés értékükkel, s így létrehoztam a pontos tömeg adatbázist a szoftver által kezelhető kiterjesztésben. Az adatbázisban szereplő kb. 1400 komponensből 850 anya-, 447 fragmens-, 99 pedig bomlástermék molekula, mely szám a későbbiekben bármikor tovább bővíthető újabb komponensekkel.

A keresés során használt szűrési paramétereket korábbi irodalmi adatokra támaszkodva választottam ki: minimális csúcs alatti területnek 300 beütésszámot, relatív tömegeltérésnek  $\pm 5$  ppm értéket választottam.

A TOFMS keresőmódszer alkalmazhatóságát 29 zöldség- és gyümölcsmintán vizsgáltam. A kapott eredményeket korábbi, ugyanazon minták hármaskvadrupól készüléssel végzett vizsgálatából származó eredményekkel vettem össze. A tandem-MS készüléket alkalmazva a 29 vizsgált mintában összesen 130 esetben találtam növényvédő szermaradványt. Ezen komponensek mintegy 81%-át (130-ból 105-t) a TOF készüléssel is sikerült detektálnom és azonosítanom. 25 esetben fordult elő, hogy egy komponens csak a tandem-MS készüléssel sikerült kimutatnom. Erre a különbségre több magyarázat lehet: (i) a tandem-MS technika valamelyest nagyobb érzékenysége;

(ii) a két mérés között eltelt idő: elsőként a tandem-MS méréseket végeztem el, majd néhány hónap múlva a TOFMS méréseket, mely idő alatt (a hűtött tárolás ellenére) bomolhattak a komponensek;

(iii) különböző szűrők használata: a tandem-MS mérésekhez a minta törzsoldatokat PTFE szűrőn szűrtem le, míg a TOFMS mérésekhez a spanyolországi laboratóriumban használt nylon szűrőt használtam. Kis koncentrációsinteknél egy ilyen különbség már könnyen befolyásolhat egy igen/nem döntést.

Érdemes kiemelni, hogy a 25 esetből 20-nál a komponensek koncentrációja kisebb volt, mint  $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ . Öt esetben fordult csak elő, hogy ennél nagyobb koncentrációban jelen lévő szermaradványt nem sikerült kimutatni a TOFMS műszerrel. Ezek közül kettő a két szőlő mintában jelenlevő chlormequat chloride, mely eltérés szintén a fentebb említett okok valamelyikére vezethető vissza. Ezen kívül három esetben fordult elő, hogy nagy koncentrációban jelen lévő komponenst nem sikerült detektálnom az automatikus kereséssel (0,65, 1,18 és 3,52 ppm; cyprodinil, propamocarb és azoxystrobin). Ennek oka, hogy a TOFMS technika korlátozottabb lineáris tartománnyal rendelkezik, mint az MS/MS készülékek. A nagy koncentrációban jelen lévő komponensek telítik a detektort, melynek következtében romlik a tömegpontosság, így a komponensek kívül esnek a  $\pm 5$  ppm-es toleranciaszinten.

Az összehasonlítás során 15 komponensnél összesen 24 esetben fordult elő, hogy egy komponenst csak az automatizált kereső módszerrel fedeztem fel, a tandem-MS készülékkel nem. Ebből három komponens növényvédő szer alpmolekula volt (cyproconazole, chlorantraniliprole és fluopicolide), melyek nem szerepeltek az MRM módszerben, így értelemszerűen nem is lettek detektálva. Kiemelendő, hogy a cyproconazole szert fejes salátában találtam, melynek nem szabadna ebből a szorból kimutatható mennyiséget tartalmaznia. További négy komponens már korábban azonosított bomlástermék volt, melyeket az MRM módszer szintén nem vizsgált. Érdekes módon nyolc komponens csak a TOFMS műszerrel lett detektálva, annak ellenére, hogy azok szerepeltek az MRM módszer által vizsgált szerek listáján. Utóbbira magyarázat lehet a TOFMS műszerrel full-scan módban elérhető nagy érzékenység, mellyel szemben a másik oldalon, az MRM-EPI módszerben (a pásztázott több mint 300 átmenet miatt) valamelyest csökkent érzékenységű detektálás áll. Leellenőrizve továbbá az MRM módszerben található átmeneteket, a nyolc komponensből kettőnél (iprodione és penconazole; mindkét komponens két klór atomot tartalmaz) találtam, hogy az MS/MS optimalálás a kevésbé intenzív M+2 ionra lett elvégezve.

Az összehasonlítás során kapott eredmények alapján levonható a következtetés, miszerint az automatizált, adatbázis alapú keresés sikeresen alkalmazható a széleskörű kereső módszerek esetében, jó egyezést mutatva a célkomponenses módszerekkel kapott eredményekkel. Látható továbbá, hogy a nagyfelbontású TOFMS készülékek MS/MS készülékekhez viszonyított kisebb



érzékenységét ellensúlyozza a nem célkomponenses (*post-target*) mérési lehetőség, mellyel nem várt szennyezőket is ki tudunk mutatni (ld. cyproconazole példája).

Bomlástermékek keresését az előző pontban is vizsgált 29, előzőleg tandem-MS készülékkel is megvizsgált zöldség- és gyümölcsmintán végeztem, keresve a bennük felfedezett növényvédő szerek degradációs termékeit. Értelemszerűen, a tandem-MS készülékkel vizsgálva (a mérés célkomponenses mivolta miatt) nem találtam ilyen komponenseket a mintákban. Azonban TOF-MS készülékkel újravizsgálva bennük összesen 29 esetben fedeztem fel bomlásterméket. Ez a magas szám egyrészt az általam bemutatott módszer gyakorlati alkalmazhatóságát mutatja, másrészt rávilágít az élelmiszermintákban fellelhető bomlástermékek gyakoriságára, igazolva ezzel a bomlástermék-keresés fontosságát, illetve az ilyen és ehhez hasonló kereső módszerek fejlesztésének szükségességét.

Az általam felfedezett bomlástermékek nagyrészt már korábban is ismert molekulák voltak, érdemes viszont hangsúlyozni, hogy a bemutatott keresési metodika értelmében az irodalmi adatokra való támaszkodás minden esetben a detektálást követte, a felfedezett bomlástermék azonosítása céljából (nem pedig fordítva, szintén működőképes, ám ezzel ellentétes megközelítésű keresési technikaként célkomponenses módon keresve az irodalomban fellelhető bomlástermékeket).

A mintában talált bomlástermékek egyik jellegzetes csoportja a glikozid-származékok voltak, melyek egyes esetekben jelentős koncentrációban jelentek meg (még az alampolekulánál is nagyobb arányban). Általánosságban a glikozid-származékokat kevésbé toxikus vegyületeknek tekintik azok nagyobb polaritása miatt. Azonban e tulajdonságuk miatt hagyományos minta-előkészítési technikákat alkalmazva kisebb kinyerési hatásfokokat érhetünk el, melynek köszönhetően fennáll a veszélye koncentrációjuk, így a fogyasztók ezen szereknek való kitettségének az alábecslésére. Ez a lehetőség, továbbá a glikozid-származékok toxikológiai vizsgálatainak hiánya felhívja a figyelmet az ilyen típusú bomlástermékek monitorozásának fontosságára.

A módszer kihangsúlyozandó előnye, hogy segítségével egyszerűen és gyorsan tudjuk kimutatni akár ismeretlen bomlástermékek jelenlétét is, melyhez elegendő a növényvédő szerek fragmentumjait monitorozni. Ez azonban egyben a módszer gyengéje is, mivel (néhány kivételtől eltekintve) nagyban rá vagyunk utalva a fragmentumok vizsgálatára. Az ebből következő hátrányokat részben kiküszöbölhetjük, ha a pontos tömeg adatbázisban minél több fragmentum szerepel, elősegítve ezzel a fragmentumok alapú keresést.

Eredményeim közül kiemelendő újdonságként tartom számon az iprodione szer II. fázisú bomlástermékeinek azonosítását, melyekről nem találtam irodalmi feljegyzést, továbbá a „házilag”

szintetizált fenhexamid-glikozid sztenderd kvantitatív meghatározás célú felhasználását, melyhez hasonló eredményeket, tudomásom szerint, ez idáig szintén nem publikáltak.

A vizsgálataim során felfedezett bomlástermékek nagy száma egyértelműen mutatja, hogy mindenképpen szükséges a növényvédő szer analitika határait tovább bővíteni. Szükség van olyan széleskörű kereső módszerekre, melyekkel a szokványos, célkomponenses módszereket kiegészítve jóval átfogóbb és valóságosabb képet adhatunk egy élelmiszermintán növényvédő szer tartalmáról és így a fogyasztókra jelentett veszélyekről. Úgy gondolom, munkám során sikerült egy ilyen módszert kifejlesztenem, mely véleményem szerint jól megállja a helyét a már korábban bemutatott kereső módszerek között.

# ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

## 1. Multikomponenses LC-MS/MS módszert dolgoztam ki növényi olajok növényvédő szer tartalmának meghatározására. A módszerfejlesztés során megállapítottam, hogy:

- több tisztító szorbens alkalmazása csökkenti a mátrixkomponensek által okozott jelváltozást, valamint a szorbensek tisztító hatása mintafüggő.
- a 44 hatóanyag kvantitatív meghatározása ilyen mintákból csak mátrix-illesztett kalibrációval lehetséges.
- a kidolgozott módszer kimutatási határa függ az alkalmazott tisztítási módszertől, és legtöbb esetben megfelel az EU által a releváns olajnövényekre meghatározott követelményeknek.
- az irodalomban fellelhető eredményekkel szemben kimutattam, hogy a PSA+C<sub>18</sub>+GCB szorbens kombináció rossz kinyerési hatásfokokat eredményez, melynek oka a GCB szorbens egyes (különösen a planáris szerkezetű) hatóanyagokkal szembeni túlzott adszorpciós képessége.
- az egyszerűsített minta-előkészítés ugyan kevésbé tiszta mintát, azonban jelentősen jobb kinyerési hatásfokokat eredményez.

## 2. Kidolgoztam egy széleskörű, adatbázis alapú LC-TOFMS kereső módszert.

- a módszerfejlesztés során létrehoztam egy jelen állapotában kb. 1400 komponenst tartalmazó pontos tömeg adatbázist, mely az alapmolekulák mellett azok fragmensionjait is tartalmazza.
- az automatizált keresés alkalmazhatóságát 29 zöldség és gyümölcs minta vizsgálatával igazoltam. A vizsgált mintákban összesen 105 esetben találtam növényvédő szermaradványt.
- az automatizált keresés eredményeit összevettem egy célkomponenses LC-MS/MS módszer eredményeivel. Megállapítottam, hogy a két módszerrel közel azonos eredményeket lehet elérni, továbbá a nem célkomponenses mérés hozadékaként nem várt vagy ismeretlen komponensek is kimutathatók, igazolva ezzel az LC-TOFMS technika széleskörű kereső módszerekben történő alkalmazhatóságát.

**3. Új LC-TOFMS módszert dolgoztam ki ismeretlen növényvédő szer bomlástermékek azonosítására a fragmensionok adatbázis alapú monitorozása alapján.**

- a módszer alkalmazhatóságát 29 zöldség és gyümölcs minta elemzése alapján igazoltam.
- a módszer, ellentétben a célkomponenses keresési technikákkal, eredményre vezet akár ismeretlen bomlástermékek nem célkomponenses vizsgálata során is.
- a módszerfejlesztés során elsőként azonosítottam az iprodione hatóanyag II. fázisú konjugációs bomlástermékét
- azonosítási és kvantitatív meghatározás céljából először használtam egy detoxikációs bomlástermék, a fenhexamid-*O*-glikozid házilag készített sztenderdjét.

# PUBLIKÁCIÓS TEVÉKENYSÉG

## Magyar és angol nyelvű konferencia kiadványok:

**Polgár László:** Módszerfejlesztés növényvédő szerek meghatározására növényi olajokból HPLC-(ESI+)MS/MS technikával

(XXIX. OTDK Konferencia, Élelmiszertudomány szekció, 2009. április 6-8., Gödöllő)

**Polgár László,** Fodor Péter, Juan F. García-Reyes: Tömeg-spektrometriás keresőmódszer fejlesztése növényvédő szerek és bomlástermékeik kimutatására zöldség- és gyümölcsmintákból pontos-tömeg adatbázis felhasználásával

(TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0005 "Kihívások és megoldások a XXI. század élelmiszertudományában" alprojekt záró konferencia, 2012. január 18-19., Budapest)

Kmellár Béla, **Polgár László,** Abrankó László, Fodor Péter: Mátrixhatások zöldség-gyümölcs termékek növényvédőszer maradékainak HPLC-ESI-(QQQ)-MS/MS technikával történő meghatározása során

(Hungalimentaria konferencia, 2011. április 19-20., Budapest)

Kmellár Béla, **Polgár László,** Abrankó László, Fodor Péter: Combination of screening and quantitation method for the determination of 300 target pesticides by HPLC-MS/MS: achievements and pitfalls

(2<sup>nd</sup> Latin American Pesticide Residue Workshop konferencia, 2009. június 8-11., Santa Fé, Argentína)

**Polgár László,** Kmellár Béla, Fodor Péter: Comparison of three QuChERS-based methods for the determination of multiclass pesticides from vegetable oils by HPLC-(ESI+)MS/MS

(8<sup>th</sup> European Pesticide Residue Workshop konferencia, 2010. június 20-24., Strasbourg, Franciaország)

**Polgár László,** Kmellár Béla, Fodor Péter: Evaluation of the effect of pear stone cells on the recovery of multi-class pesticides

(7<sup>th</sup> Aegean Analytical Chemistry Days konferencia, 2010. szeptember 29. – október 3., Lesvos, Görögország)

**Polgár László,** Juan F. García-Reyes, Juan C. Dominguez-Romero, Abrankó László, Dernovics Mihály, Fodor Péter: Systematic screening of multiclass pesticides and their metabolites in food samples using accurate-mass database combined search of parent molecules and diagnostic fragment ions

(13<sup>as</sup> Jornadas de Análisis Instrumental konferencia, 2011. november 14-16., Barcelona, Spanyolország)

**Angol nyelvű folyóirat cikk:**

**Polgár László**, Kmellár Béla, Fodor Péter (2012): *Evaluation of the effect of pear stone cells on the recovery of multi-class pesticides.*

Analytical Letters, 45 (5-6) 563-569

(IF<sub>2012</sub>: **0,965**)

**Polgár László**, Kmellár Béla, Juan F. García-Reyes, Fodor Péter (2012): *Comprehensive evaluation of the clean-up step in QuEChERS procedure for the multi-residue determination of pesticides in different vegetable oils using LC-MS/MS.*

Analytical Methods, 4 (4) 1142-1148

(IF<sub>2012</sub>: **1,547**)

Bienvenida Gilbert-López, Lucía Jaén-Martos, Juan F. García-Reyes, Marina Villar-Pulido, **Polgár László**, Natividad Ramos-Martos, Antonio Molina-Díaz (2012): *Monitoring of pesticide residues in fruit-based soft drinks from the EU market using liquid chromatography-mass spectrometry*

Food Control, 26 (2) 341-346

(IF<sub>2012</sub>: **2,656**)

**Polgár László**, Fodor Péter, Gyepes Attila, Dernovics Mihály László Abrankó, Bienvenida Gilbert-López, Juan F. García-Reyes, Antonio Molina-Díaz (2012): *Systematic screening of relevant pesticide metabolites in food using accurate-mass database of parent molecules and diagnostic fragment ions.*

Journal of Chromatography A, 1249 83-91

(IF<sub>2012</sub>: **4,531**)