

Lurzoruetako kutsagarri organikoen erauzketaren auzia

*Olatz Zuloaga
Nestor Etxebarria
Luis Angel Fernández
Juan Manuel Madariaga*

Kimika Analitikoaren Saila
Euskal Herriko Unibertsitatea
644 P.K., E-48080 BILBO

Laburpena: Egun lurzoruetako kutsagarri organikoen determinazio analitikoan arazo gehiendakarren etapa erauzketa da. Etapa honi dagozkion auziak bi dira: erauzketa-prozesuaren etekinaren kalkulua, hots, nola jakin zenbatekoa den berreskuratutako kutsagarrien etekina lurzoruan dagoen kontzentrazioa ezezaguna izanik, eta erauzketa-teknika berrien egokiera, batez ere, teknika horiek dakartzaten prozedura erosoagoak eta ziurragoak baitira eta aurreko auziaren argibide izan baitaitezke. Kontuan izan behar da ohiko erauzketa-teknikek erabiltzen dituztela disolbatzailearen bolumen altuak, erauzketa-denbora luzeak eta prozedura gogaikarriak. Honenbestez, azken hamarkadetan konposatu organikoen erauzketarako metodo berrien garapena eta optimizazioa nabarmenki ugartu da.

1. SARRERA

Gizakiok zenbat eta hiritarrago bihurtu, orduan eta harreman ahulagoa dugu naturarekin. Harreman-galtze honekin, gure oparotasunak eta bizirau-penak lurzoruarekiko duen menpekotasunaren antzematea ere galdu dugu [1]. Beraz, lurzoruaren egoerak, bertan gerta daitezkeen ondorioak baldintzatuko ditu. Azken 100 urteetan, gizarteak ohiko zereginetan erabiltzen dituen konposatu kimiko sintetikoaren eremua zabaldu egin da, 1. taulan ikus daitekeenez [2]. Produktu hauen sintesiaren eta erabilpenaren ondorioz, produktuak eta euren hondakinak ibaietara, lurzoruetara eta atmosferara heltzen dira. Gizakion osasun- eta bizitza-maila hobetzeko ekoizten ditugun substantzien hondakin batzuk ingurugiroaren amets gaizto bihurtu dira eta gure osasuna eta baita landareena eta animaliena ere degradatu dute [3].

Lurzoruen hondakinen bidezko kutsadura ez da garai berrien arazoa soilik. Erromatarrek euren garaian, mineralen meak minatu, galdatu eta ondorioz inguruko landazabalak mehategietako hondakinez kutsatu zituzten. Hala ere, igorritako kutsaduraren eta honen arazoaren zabalkuntza nagusia XX. mendean zehar gertatu da, batez ere Munduko bigarren gerrateaz geroztik [1].

1. taula. Konposatu kimiko sintetikoaren erabilpena gizartean.

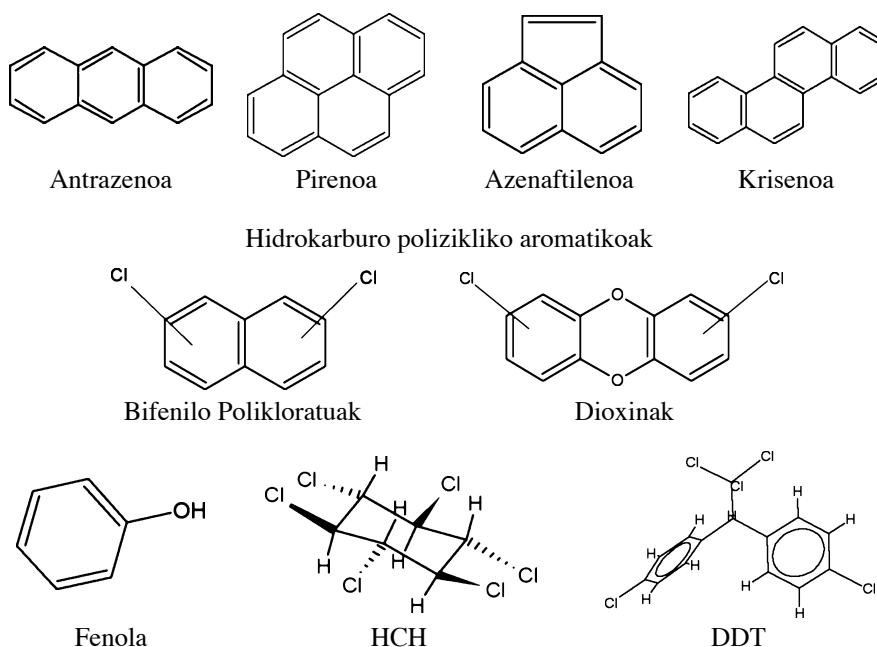
Substantzia	Sailkapen kimikoaren adibideak	Erabilpenak
Plastikoak	Poliestirenoa, polibinil klorurua, nylona	Zuntzak, kotxeen pneumatikoak, altzariak, etab.
Pestizidak	DDT, 2,4-D, malation, glifosfatoa	Belar gaiztoen, intsektuen eta beste izurriteen kontrola
Sendagaiak	Aspirina, penizilina, sulfamidak, barbiturikoak	Medikuntza
Petrolioaren produktuak	Hidrokarburoak	Motorren erregaiak, lubrifikatzaileak
Ongarriak	Amoniakoa, amonioa sulfatoa, amonio nitratoa, amonio fosfatoa	Uztiaketaren suspertzea

Lurzoruen kutsaduraren iturriak hiru jarduera nagusi dira: (i) industria-jarduerak, (ii) nekazaritza-jarduerak eta (iii) etxe- eta hiri-jarduerak. 2. taulan jarduera horien zenbait adibide bildu ditugu.

2. taula. Konposatu kimiko sintetikoaren erabilpena gizartean.

Jarduera	Adibideak
Industria-jarduera	<ul style="list-style-type: none"> Industria kimikoak Gas- eta elektrizitate-hornitzaileak Errefinategiak Gasolindegiak Galdategiak Mehategiak Zurrategiak Armategiak Zabortegiak
Nekazaritza jarduera	<ul style="list-style-type: none"> Uzta-trataerak Nekazal konposatu kimikoaren erabilpenak eta biltegiak Abereen bainuen erabilpenak
Etxe- eta hiri-jarduera	<ul style="list-style-type: none"> Hondakin solidoen pilaketa Hondakin-uren pilaketa Ibilgailuen motorren deskargak Konposatu kimikoaren erabilpenak

Lurzoruetan aurki ditzakegun kutsagarriak zazpi talde nagusitan sailka daitezke: (1) metalak, (2) konposatu ez-organikoak, (3) konposatu aromati-koak, (4) hidrokarbuo aromatiko poliziklikoak, (5) klorodun hidrokarbuo-ak, (6) pestizidak eta (7) beste batzuk. Zazpi talde hauetatik bost konposatu organikoek osatzen dituzte eta honela, lurzoruetan aurki ditzakegun kutsaga-rrien %80, gutxi gorabehera, konposatu organikoak direla esan dezakegu [4]. Kutsagarrien multzo honetan kezagarrienak dioxinak (DDPKak), furanoak (DFPKak), hidrokarbuo aromatiko poliziklikoak (HAPak), bifenilo poli-kloratuak (BPKak), fenolak eta haren eratorriak eta pestizidak ditugu [5]. 1. irudian zenbait konposaturen egitura kimikoak ikus daitezke.



1. irudia. Zenbait konposatu organikoren egitura kimikoa.

Edozein laginen analisisian eman behar diren urratsen artean (laginaren azterketa historikoa, laginketa, aurretratamendua, erauzketa eta purifikazioa, determinazioa eta koantifikazioa eta emaitzen interpretazioa), erauzketa da lurzoruetako kutsagarri organikoen determinazioan egun arazo gehien ematen duen pausoa [6]. Lurzoruetako kutsagarrien erauzketak hainbat erronka ditu. Beharrezkoa da, alde batetik, ohiko erauzketa-teknikak (Soxhlet erauzketa edota sonikazioa) baino azkarragoak, ziurragoak eta ingurugirorako kaltegabeak diren erauzketa-prozedurak garatzea [7].

Bestalde, erauzketaren eraginkortasunaren auzia dugu. Etekin altuko erauzketateknikak garatu eta optimizatu behar ditugu baina gakoa kutsagarriak lurzoruan duen benetako kontzentrazioa ematean datza.

2. ERAUZKETA-PROZESUAREN ERAGINKORTASUNAREN NEURKETA

Kutsagarria lurzorura heldu eta bertako lagina hartu egiten dugunerako denbora-tarte bat igaro da. Denbora-tarte horretan analitoaren eta matrizearen arteko zenbait elkarrekintza direla eta, atxikimendu-maila desberdinetan aurki ditzakegu, edo bestela, analitoaren degradazioaren bidez aldaketak gerta daitezke. Honela, lagina analizatzean zaila izaten da zehaztea zenbatekoa den benetako edukia edo aldaketa horiek esanguratsuak diren [8].

Erauzketaren urratsean, lagina (lurzorua) eta disolbatzaile organikoa (azetona, hexanoa, metanola, diklorometanoa, etab.) edo disolbatzaileen nahastea (azetona:hexanoa, azetona:diklorometanoa, etab.) elkarrekin jarriz gero, analitoaren lixibiazioa edo erauzketa gertatuko da. Erauzketaren eraginkortasunaren ebaluazioa egiteko hurbilketak erabili behar ditugu [8, 9]. Besteak beste:

- (1) Erauzketa-prozedura desberdinen arteko erkaketa.
- (2) Saiaturiko erauzketa-teknika Erreferentziazko Material Egiaztatuen (EMEn) gainean aplikatu eta lortutako emaitzak egiaztaturiko balioekin erkatu.
- (3) Erauzketa-prozedurari behin eta berriro ekin analitoak agortu gertatu arte.
- (4) Kutsadura gabeko laginak kontzentrazio ezagunetan dopatu.

Lehenengo hurbilketaren arabera, laginaren erauzketa hainbat prozeduraren bidez egin badugu eta bide anitzetik emaitza berberak lortu baditugu, determinatutako kutsagarriaren kontzentrazioa benetakoa dela pentsa daiteke. Prozedura hau, luzeaz gain, ez du zertan behin betikoa izan behar. Irtenbide bat, erreferentziazko materialen egiaztapena erabiltzean datza eta honek bigarren hurbilketara garamatza [8].

EMEak erabiltzen direnean, erabilitako erauzketa prozedurarekin lortutako emaitzak erreferentziazko balioekin erkatu ondoren, erauzketaren etekinak emango ditugu. Horrela lortutako etekinak beste edozein laginaren erauzketari luzatuko genizkioke. Hurbilketa hori erabiltzean, gure laginean dauden analito/matrize ekintzak eta erreferentziazko materialean daudenak berdinak direla onartu behar dugu eta hori ez da egia izan behar [8, 9].

Askotan ezin aurki ditzakegu aztertu nahi diren laginen antzeko erreferentziazko materialak. Kasu hauetan, analitorik ez duen lagina analitoen

kontzentrazio ezagunean dopatu behar da. Laginen dopaketak egiten direnean, arazoa haxe izaten da: berriro ere dopatutako laginean dauden analito/matrize ekintzak eta benetako laginean daudenak ez dira berdinak eta ondorioz dopatutako laginetatik kalkulaturako etekinak ez dira beti aplikagarriak izan behar [8]. Bestalde, EMAak analisi-prozedura osoa baliatatzeko erabil daitezke eta ez soilik erauzketaren etapa balioztatzeko.

Azkenik, Hawthorne-k eta haren laguntzaileek proposatutako beste hurbilketa lurzoruaren erauzketa-segida egitean datza. Erauzketa behin eta berriro errepikatu eta azkenean kutsagarriaren aztarnarik somatzen ez badugu, analitoa guztiz erauzi dugula pentsa dezakegu. Hurbilketa hau luzea izateaz gain, bi eragozpen ditu: batetik, erauzketa-teknikaren mugak analitoak erauzteko eta bestetik, analitoen agortzearen ondoko emaitza analitikoaren adierazgarritasuna [9].

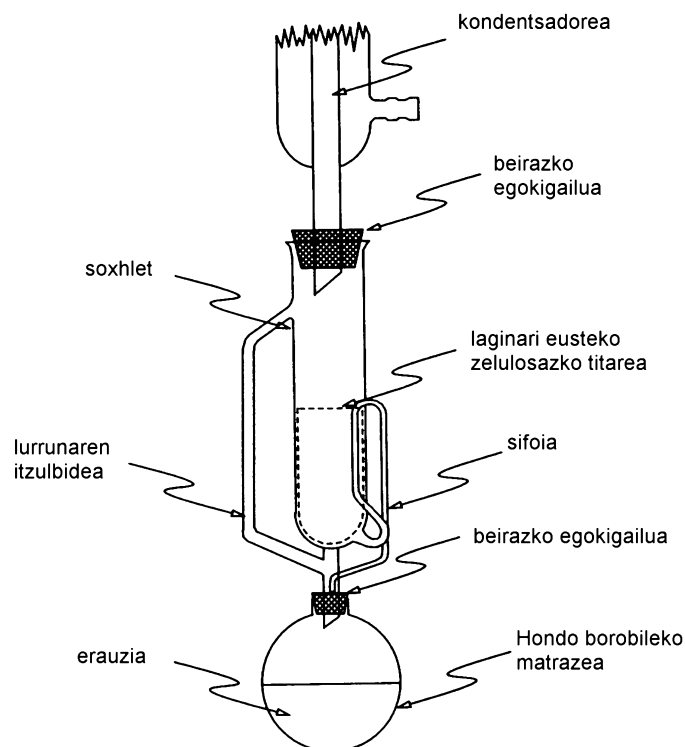
Erakutsi denez, erauzketa-prozesuaren eraginkortasuna neurtzea sorgin-gurpila dirudi. Hau da, hainbat prozedura erabili behar dira emaitzak erkatzeko; prozedura horiek optimizatu eta egiaztatu behar dira EMEen edo lagin dopatuen bitartez; benetako laginen erauzketan egiaztatutako prozedurak ez dira beti bat etorri behar eta adosturiko benetako kontzentrazioak erkaketaren bitartez eman beharko da. Honen guztiaren ondorioz, besteak beste, erauzketa metodo berriak garatu izan dira.

3. ERAUZKETA-TEKNIKA BERRIEN GARAPENA

3.1. Ohiko Erauzketa-teknikak

Lurzoruetako kutsagarri organikoen erauzketarako ohiko tekniken artean arruntena Soxhlet erauzketa dugu. Soxhlet erauzketa behin eta berriro errepikatzen den distilazio-prozesuan datza [10]. 2. irudian erakutsi den bezala, lagina erauzketarako kartutxoan sartu eta analitoak behin eta berriro zirkulatzen ari den disolbatzaile garbiarekin erauzten dira [6]. Teknika honek bere abantailak baditu ere (merkea da, laginaren kantitate handiak erabil daitezke, metodo estandarra da, etab.), bi desabantaila nagusi ditu: erauzketa-denbora luzeak (24-48 ordu lagineko) eta disolbatzailearen bolumen handiak (300-500 mL lagineko) behar ditu [6]. Kontuan izan behar dugu erauzketan erabilitako disolbatzaile organikoak hondakin bihurtzen direla.

Ohiko erauzketa-tekniken artean sonikazioa ere badugu. Kasu honetan, erauzketa-denborak laburragoak badira ere (30-60 min), erabili beharreko disolbatzailearen bolumenak handiak (300-500 mL) izaten dira [6]. Horrenbestez, azken hamarkadetan ohiko erauzketa-teknikek baino disolbatzaile kantitate txikiagoak eta erauzketa-denbora laburragoak behar dituzten



2. irudia. Soxhlet-aren eskema.

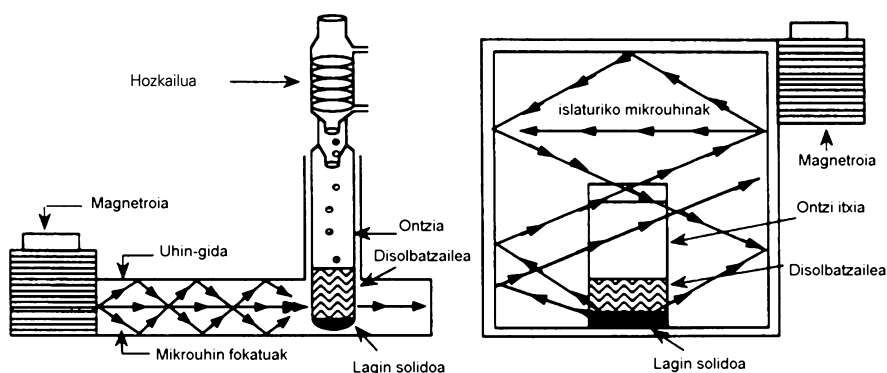
erauzketa-teknikak garatu eta optimizatu dira, besteak beste mikrouhinen bidezko erauzketa (MBE), jariakin superkritikoen bidezko erauzketa (JSBE) eta presiopeko jariakinen bidezko erauzketa (PJBE).

3.2. Mikrouhinen bidezko Erauzketa

Espektro elektromagnetikoaren irrati-maiztasunen eta infragorri eremuaren artean kokatuta dauden maiztasun altuko (0,3-300 GHz) uhin elektromagnetikoak dira mikrouhinak [6]. Mikrouhin-energiak ioien eta dipolo biraketaren bidez energia elektromagnetikoa bero-energia bihurtzeko erabilgarria da. Energia honen laguntzaz lurzoruan dauden analitoak disolbatzailearen fase organikora pasatuko dira [11-12].

Mikrouhinen bidezko erauzketak ontzi itxian eta ontzi irekian egin daitezke. Lehenengoaren kasuan erauzketak presiopean aurrera eramaten dira eta bigarrenean, aldiz, mikrouhin fokatuak erabiliz atmosferako presioaren

pean lan egiten da [6]. 3. irudian ontzi itxiko eta ontzi irekiko mikrouhin-labeak ikus daitezke. Ontzi itxiko mikrouhin-labeak etxeetan erabiltzen direnak izan daitezkeen arren, ontzi bereziak eta presioa edota temperatura neurtzeko gailuak erabiltzen dira sarri askotan [13].



3. irudia. Ontzi irekiko eta itxiko mikrouhin-labeen eskemak.

Mikrouhin bidezko erauzketak zenbait abantaila erakusten ditu: erauzketak azkarrak da (15-30 min), disolbatzailearen bolumena txikia (15-30 mL) eta parametroen (presioaren, tenperaturaren, denboraren eta potentziaren) kontrola osoa izaten da. Gainera, ontzi itxiko mikrouhin bidezko erauzketarako zenbait labetan 12 lagin aldi berean erauz daitezke [6]. Mikrouhin bidezko erauzketaren berezitasun bat disolbatzailearen hautaketa da. Erauzketa hauetan mikrouhin-energia xurga dezakeen disolbatzaile polarrrak nahitaez gehitu behar dira, soilik dipoloak dituzten molekulek xurgatzen baitute mikrouhin-energia [12].

MBE lurzoruetako kutsagarri organiko desberdinak erauztekotan erabili dira, besteak beste, hidrokarburo aromatiko poliziklikoak (HAPak) [14-15], pestizidak [16-18], bifenilo polikloratuak [19-20] eta fenolak [21-22].

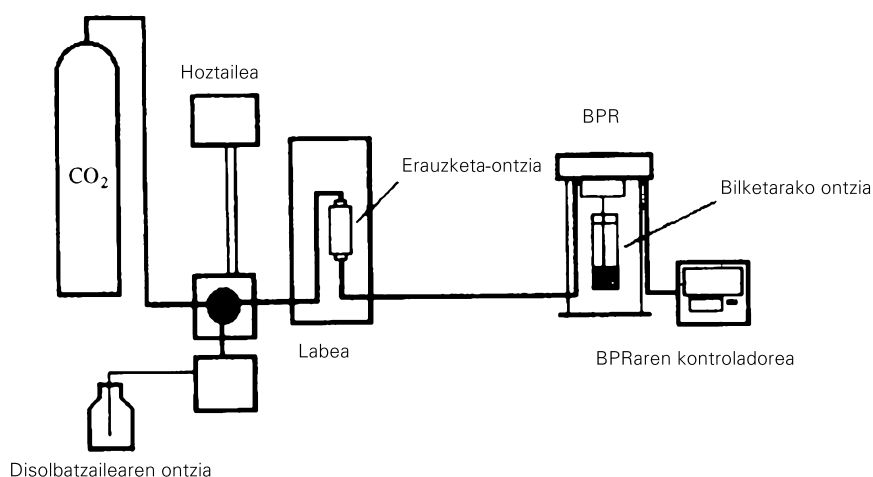
3.3. Presiopeko Jariakinen bidezko Erauzketa

Presiopeko jariakinen bidezko erauzketan (PJBEn) konposatu organikoak tenperatura (50-200 °C) eta presio (1.500-200 psi) altuetan erauz ditzakegu [6]. Tenperatura altuetan disolbatzailearen analitoa disolbatzeko ahalmena handitu egiten da eta presio altuetan disolbatzailea errazago sar daiteke matrize solidoaren poroetan [8]. Horrela, erauzketa azkarrak (~15 min lagineko) egin daitezke disolbatzailearen bolumen txikiekin (15-40 mL) [6].

Azken urteotan PJBEa erabili da zenbait kutsagarri organikoren erauzketarako. EPAk (Environmental Protection Agency delakoak) badu konposatu hauen PJBErako baldintzak bilduta 3545 metodoan [23]. Bibliografian HAPen [24-27], BPKen [28-29], pestiziden [30] erauzkeratako prozedurak finkatu eta proposatu dira.

3.4. Jariakin Superkritikoen bidezko Erauzketa

Jariakin superkritikoen bidezko erauzketan (PJBEan) presio altuko ganberan (ikus 4. irudia) lagina sartu eta jariakin superkritiko batekin (karbono dioxidoa da erabiliena 150-450 atm-tan eta 40-150 °C-tan) erauzketa egingo da. Presioa askatu ondoren, analitoak disolbatzaile organiko batean edo tranpa batean bilduko dira [6].



4. irudia. JSBErako tresneriaren eskema.

Jariakin superkritikoen ezaugarriak paregabeak dira, likidoen eta gasen bitartekoak hain zuzen. Beraien likatasuna eta gainazal-tentsioa gasaren modukoak badira ere, dentsitatea aldiz, likidoarena da. Horrela, solidoen poroetan likidoak baino errazago sar daitezke eta likidoek bezala, material disolbatuak garraiatzeko ahalmena dute [6]. Kasu honetan baita, lortutako erauzketak azkarrak (30-60 min) izaten dira eta disolbatzailearen bolumena (5-10 mL) txikia izaten da [6].

Hainbat jariakin superkritiko aztertu badira ere (N₂O, SF₆, NH₃), karbono dioxidoarena (CO₂-arena) da erabiliena. Karbono dioxidoak jariakin su-

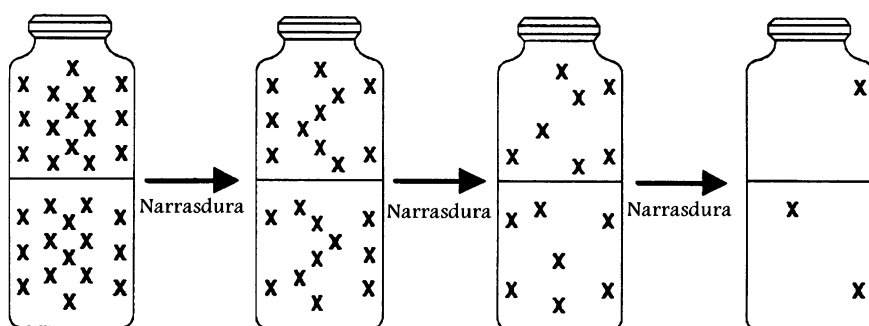
perkritiko moduan zenbait abantaila ditu: (i) egoera superkritikoa tenperatura (31.3 °C) eta presio (72.9 atm) baxu samarretan lor daiteke, (ii) ez da toxikoa, sukoia edo korrosiboa, (iii) inerte da eta (iv) ez da garestiegia [6].

EParen metodoez gain 3560, 3561 eta 3562 [23], beste zenbait erabilera aurki daitezke bibliografian: HAPen [31-33], BPKen [34-35], fenolen [36] eta pestiziden [37] erauzketarako.

3.5. Purga-eta-tranpa

Purga-eta-tranpa (P-eta-T) konposatu lurrunkorren analisirako erabil daitekeen teknika dugu. Purga-eta-tranparen bidezko erauzketa eta determinazio prozesuan honako pauso hauek eman behar dira [38]: purga, desortzioa, eta labekatzeta.

Demagun ontzi itxi batean konposatu lurrunkorrek dituen lagina dagoela eta laginaren eta ontziaren artean hutsunea dagoela (buru-gunea deritzona). Konposatu lurrunkorrek bi fase horien artean banatuko dira Henry-ren konstantearen arabera [39]. Laginarekin orekan dagoen gas-fasea purgatuko bagenu, oreka apurtuko litzateke analitorik gabeko gas-fase garbia sartuz gero. Berrito ere, laginaren eta gas-fasearen arteko kontzentrazio-gradienteak dela eta, analitoek laginetik gas-fasera alde egingo dute eta oreka berrito lortuko da. Behin eta berrito gasa purgatu eta gas garbia sartuko bagenu, analitoaren kontzentrazioa laginean gero eta txikiagoa litzateke (ikus 4. Irudia). Honetan datza purga-eta-tranpa, buru-gune dinamikoak ere esaten zaiona [40].



5. irudia. Laginarekin orekan dagoen gas-fasea purgatuz konposatu lurrunkorrek sistematik alde egiten dute.

Purga-etapan zehar, purgatutako analitoak tenperatura baxuan (-20 °C-25 °C bitarteko tranpa kriogenikoa) edo fase solido bereziko (ikatz aktiboa,

tenax edo silize-gela) tranpa batean pilatzen dira. Pilaketa bukatu ondoren, tranpatik zehar gas inerteak pasarazten den bitartean, tranpa berehala berotu eta analitoak tranpatik desorbatu eta determinazio-gunera bideratuko dira, gas-kromatografora gehienetan. Horretan datza hain zuzen ere desortzio-etapa. Azkenik, tranpan geratutako hondakinak kentzeko tranpa areago berotzen da, hots, labekatzeko-urratsa ematen da [38].

Purga-eta-tranpa erauzketa-teknika sarri erabili da lurzoruetako kutsagarri organikoen analisisian [41-43] eta EPAk baditu bi metodo 8260a eta 8240a kontzentrazio altuetan eta baxuetan dauden analitoetarako, hurrenez hurren [23].

3.6. Beste batzuk

Aurretik aipatu diren prozedurez gain, bibliografian beste zenbait bide proposatzen ari dira, aurrekoetan eraberrikuntzak garatu ondoren gehienetan. Horren lekuko, mikrouhin-energia Soxhlet erauzketaren berotzerako erabil dezakeen sistemarena da [44]. Bestalde, fase solidoko erauzketaren (FSE) eta mikroerauzketaren (FSME) erabilerak aipatu behar ditugu laginaren prestaketarako eta analitoen erauzketarako [45-46].

4. ONDORIOAK

Azken urteotan egindako garapen horiei esker egungo laborategiek ohiko erauzketak egiteko Soxhlet klasikoa baino teknika azkarragoak eta atseginagoak erabiltzeko aukera dute. Hala ere, egoera honek ez du erabat argitu hasieran erakutsi den eraginkortasunaren neurriaren auzia, hots, benetako laginaren kontzentrazioa beti geratuko da ezezagun. Dena den, prozedura sendoaz optimizatutako eta EMEez balioztatutako metodoek eskainiko dute emaitzarik adierazgarrienak oro har.

Esker onak

Lan honek Eusko Jaurlaritzaren PI/1999-108 diru-laguntza izan du.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BRADY, N.C. eta WEIL, R.R. *The nature and properties of soils*, 11. edizioa, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1996.
- [2] CONNELL, D.W. *Basic Concepts of Environmental Chemistry*, CRC Press LLC, Boca Raton, 1997.

- [3] PEPPER, I.L., GERBA, C.P. eta BRUSSEAU, H.L. *Pollution Science*, Academic Press Inc., San Diego, 1996.
- [4] BARGOS, T. *Caracterización de Suelos Contaminados por Hidrocarburos mediante Cromatografía de Gases*, GAIKER, Teknologia-Elkartegia, Zudio, Bizkaia, 1995.
- [5] LARSON, B., MONTONARELLA, L. eta MOUSTY, F., *Technologies for Environmental Cleanup: Soil and Groundwater*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993.
- [6] LÓPEZ-ÁVILA, V. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1999, **29(33)**, 195.
- [7] SNYDER, J., GROB, R., MCNALLU, M. eta OOSTDYK, T. *Anal. Cehm.*, 1992, **64**, 1.940, LETELLIER, M. eta BUDZINSKI, H. *Analisis*, 1999, **27**, 259.
- [8] DEAN, J.R. *Extraction Methods for Environmental Analysis*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1998.
- [9] HAWTHORNE, S. eta MILLER, D. *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 4.005.
- [10] ALONSO, M.C., PUIG, D., SILGONER, I., GRASSERBAUER, M. eta BARCELÓ, D., *Chromatogr. A.*, 1998, **823**, 231.
- [11] LETELLIER, M. eta BUDZINSKI, H. *Analisis*, 1999, **27**, 259.
- [12] BARNABAS, I.J., DEAN, J.R., FOWLIS, I.A. eta OWEN, S.P. *Analyst*, 1995, **120**, 1.897.
- [13] KING, E.E. eta BARCLAY, D. *Int. Lab.*, 1998, **28(1)**, 7.
- [14] LETELLIER, M. eta BUDZINSKI, H. *Analyst*, 1999, **124**, 5.
- [15] CHEE, K.K., WONG, M.K. eta LEE, H.K. *J. Chromatogr. A.*, 1996, **723**, 259.
- [16] ONUSKA, F.I. eta TERRY, K.A. *Chromatographia*, 1993, **36**, 191.
- [17] LÓPEZ-ÁVILA, V., YOUNG, R. eta KIM, R. *J. Chromatogr. Sci.*, 1995, **33**, 481.
- [18] ZULOAGA, O., ETXEBARRIA, N., FERNÁNDEZ, L.A., MADARIAGA, J.M. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 2000, **367**, 733.
- [19] LÓPEZ-ÁVILA, V., BENEDICTO, J., CHARAN, C. eta YOUNG, R. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 2.709.
- [20] ZULOAGA, O., ETXEBARRIA, N., FERNÁNDEZ, L.A., MADARIAGA, J.M. *Talanta*, 1999, **50**, 345.
- [21] LLOMPART, M.P., LORENZO, R.A., CELA, R. eta PARÉ, R.J. *Analyst*, 1997, **122**, 133.
- [22] EGIZABAL, A., ZULOAGA, O., ETXEBARRIA, N., FERNÁNDEZ, L.A., MADARIAGA, J.M. *Analyst*, 1998, **123**, 1.679.
- [23] *Test Methods for Evaluating Solid Waste, EPA SW-843*, 3. edizioa, Update III USE GPO, Washington, DC, 1995.eko uztaila.
- [24] RICHTER, B.E., EZZELL, J.L., FÉLIX, D., ROBERTS, K.A. eta LATER, D.W. *American Lab.*, 1995.eko otsaila, 24.
- [25] SAIM, N., DEAN, J.R., ABDULLAH MD., P. eta ZAKARIA, Z. *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 420.
- [26] BERSSET, J.D., EJEM, M., HOZLER, R. eta LISCHER, P. *Anal. Chim. Acta*, 1999, **383**, 263.
- [27] ZULOAGA, O., FITZPATRICK, L., ETXEBARRIA, N., DEAN, J.R. *J. Environ. Monitor.*, 2000, **2**, 634.
- [28] BJORKLAND, E., BØWADT, S., NILSSON, T. eta MATHIASSEN, L. *J. Chromatogr.*, 1999, **836**, 285.
- [29] ZULOAGA, O., ETXEBARRIA, N., FERNÁNDEZ, L.A., MADARIAGA, J.M. *Trends Anal. Chem.*, 1998, **17**, 642.
- [30] FISHER, J.A., SCARLETT, M.J. eta SCOTT, A.D. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 1.120.

- [31] LÓPEZ-ÁVILA, V., YOUNG, R., TEHRANI, J., DAMIAN, J., HAWTHORNE, S.B., DANKERS, J. eta VEN DER HEIDEN, C. *J. Chromatogr. A.*, 1994, **672**, 167.
- [32] YANG, T., GHARAILBEH, A., HAWTHORNE, S.B. eta MILLER, D. *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 641.
- [33] SAIM, N., DEAN, J.R., ABDULLAH MD., P. eta ZAKARIA, Z. *J. Chromatogr. A.*, 1997, **791**, 361.
- [34] BÖWADT, S., JOHANSSON, B., WUNDERLI, S., ZENNEGG, M., DE ALENCASTRO, L.F. eta GRANDJEAN, D. *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 2.424.
- [35] TONG, P. eta IMAGAWA, T. *Anal. Chim. Acta*, 1995, **310**, 93.
- [36] LLOMPART, M.P., LORENZO, R.A., CELA, R. eta PARÉ, R.J. *Analyst*, 1997, **122**, 133.
- [37] VAN DER VELDE, E.G., DE HAAN, W. eta LIEM, A.K.D. *J. Chromatogr. A.*, 1992, **262**, 135.
- [38] ABEEL, S.M., VICKERS, A.K. eta DECKER, D. *J. Chromatogr. Sci.*, 1994, **32**, 328.
- [39] DE ANDEADE, J.B., DE PAULA PEREIRA, P. eta DA SILVA OLIVEIRA, C. *Energy Sources*, 1998, **20**, 497.
- [40] KURAN, P. eta SOJÁK, P. *J. Chromatogr. A.*, 1996, **733**, 119.
- [41] HEWITT, A.D., MLYARES, P.H., LEGGETT, D.C. eta JENKINS, T.F. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26**, 1.932.
- [42] ASKARI, M.D.F., MASKARINEC, H.P., SMITH, S.M., BEAM, P.M. eta TRAVIS, C.C. *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 3.431.
- [43] SCHUMACHER, B.A. eta WARD, S.E. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 2.287.
- [44] GARCÍA-AYUSO, L.E., SÁNCHEZ, M., FERNÁNDEZ DE ALBA, A. eta LUQUE DE CASTRO, M.D. *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 2.426.
- [45] EISERT, R., LEVSEN, K. eta WÜNSCH, G. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1995, **58**, 103.
- [46] HAWTHORNE, S.B., GRABAUSKI, C.B., HAGEMAN, K.J. eta MILLER, D.J. *J. Chromatogr. A.*, 1998, **814**, 151.