

# **KÖRNYEZETVÉDELMI ANALITIKA**

**Víz-, talaj- és levegőszennyezések vizsgálata**

**Környezeti analitikai elemzések (KM MSc) BMEVESAM207  
Környezetvédelmi analitika (KM BSc) BMEVESAAKM6**

**2019. őszi félév**

## ***Tantárgy felelős: Dr. Horváth Viola***

### Óra vázlat

**Téma 1:** Bevezető, klasszikus analitikai alapok , spektroszkópia (Dr. Koczka Béla)

**Téma 2:** Bevezetés - a környezetvédelmi analitika jelentősége, az analitikai mérések alapjai (Dr. Horváth Viola)

**Téma 3:** Víz- és talaj-szennyezések, hulladékok szerves és szervetlen anion szennyezőinek vizsgálata (Dr. Horváth Viola)

**Téma 4:** Az ökoszisztémát, az egészséget károsító elemek analízise levegő, víz, talaj, hulladék és biológiai mintákból. (Dr. Horváth Viola)

**Téma 5:** Levegőszennyezés vizsgálatok (Dr. Horváth Viola)

# A környezetanalitikában használt főbb mérési technikák

- ✓ elektroanalitikai módszerek
  - atomspektroszkópiai módszerek
  - molekulaszpektroszkópiai módszerek
  - kromatográfiás módszerek

# A kromatográfia

## Introduction to Chromatography 1 - The Separation

### The First Experiment

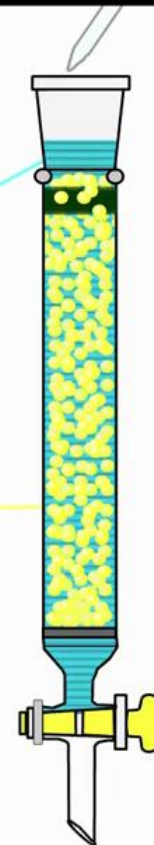
The first chromatography experiment was carried out by the Russian botanist Michail Twsett in 1906. He extracted a leaf with petroleum ether solvent (a petroleum distillate fraction) and prepared a column consisting of crushed chalk immersed in petroleum ether. The leaf extract was slowly dripped into the top of the column and the solvent slowly leached through the column by gravity.

Although the leaf extract appeared dark green (through the domination of the chlorophyll pigment) other colors appeared as the extract began feeding through the chalk in the column. The other colors appearing were other pigments which were contained in the original extract.

The different pigments interact differently with the chalk as they move down the column. The red pigment sticks to the chalk the least amount and therefore comes out of the column first. The green pigment sticks to the chalk the most and comes out last.

Petroleum Ether

Crushed Chalk



stop

**Ardent**  
scientific

# A kromatográfia „reptéri” hasonlata

## Airport Analogy

A useful analogy can be to liken separating tourists at an airport because of the different times they spend in the shops (stationary phase).



in



play

out



**Ardent**  
scientific

Introduction to Chromatography 4 - Analogy Time!

shops

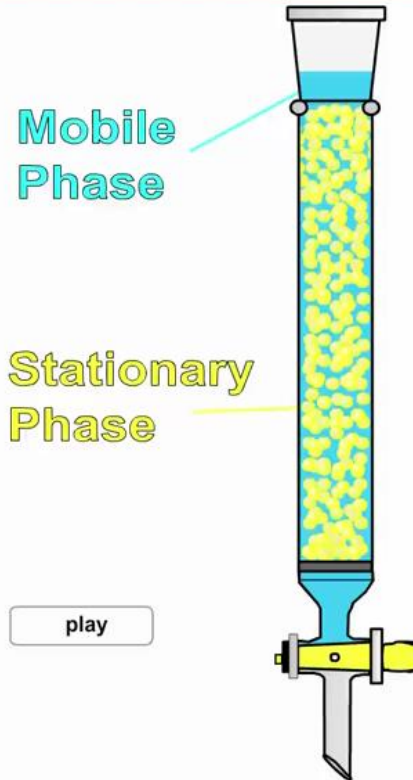
# Az elválasztás folyamata és a kromatogram

## Introduction to Chromatography 5 - Chromatogram

### Output - the Chromatogram

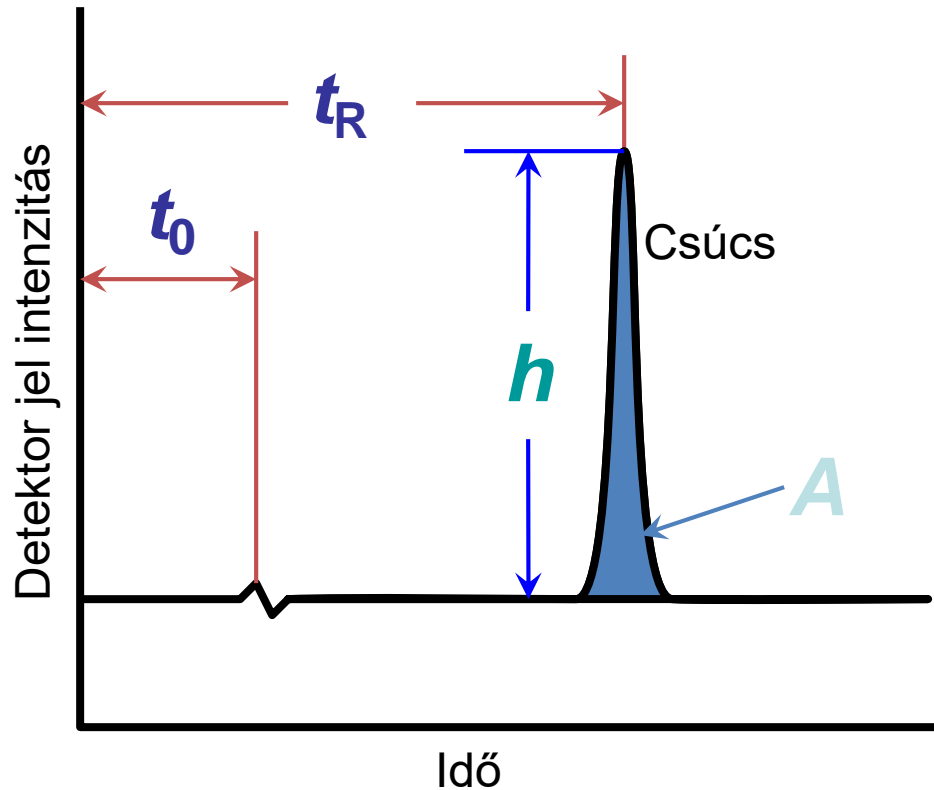
If we plot the amount of each pigment against the time it takes for the pigment to drip out from the bottom of the column, we produce a two-dimensional plot known as a chromatogram. When only the mobile phase passes through the detector, the signal output moves in a straight line. This is called the baseline.

When a pigment passes through the end of the column, the line moves up and then down forming a 'peak'. Each pigment is represented by a peak in the chromatogram.



$$K = \frac{c_s}{c_m} > K = \frac{c_s}{c_m} > K = \frac{c_s}{c_m}$$

# A kromatogram



$t_R$  : Retenciós idő

$t_0$  : Holtidő

$A$  : Csúcs terület

$h$  : Csúcs magasság

# Az elválasztás folyamata

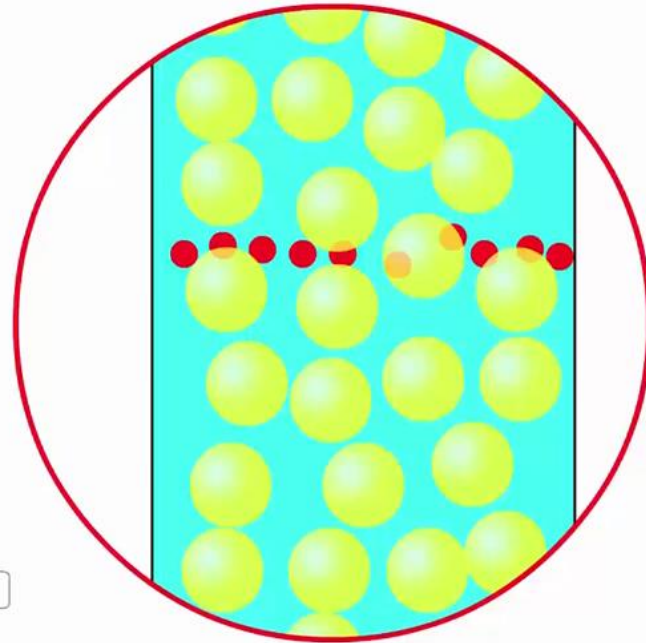
## Fundamentals of HPLC 5 - Retention

### Describing Retention

In this animation, we freeze the separation of the three colored bands in the mixture and zoom in on the red band. The red band consists of millions of molecules which is typical in chromatography. We have reduced this to only ten red molecules and a few particles of the stationary phase (yellow spheres) to keep it simple.

Notice the red molecules are being carried by the mobile phase and move more slowly through the stationary phase (yellow spheres). The red component is retained by the stationary phase. Components retained more by the stationary phase take longer to come out of the end of the column.

play

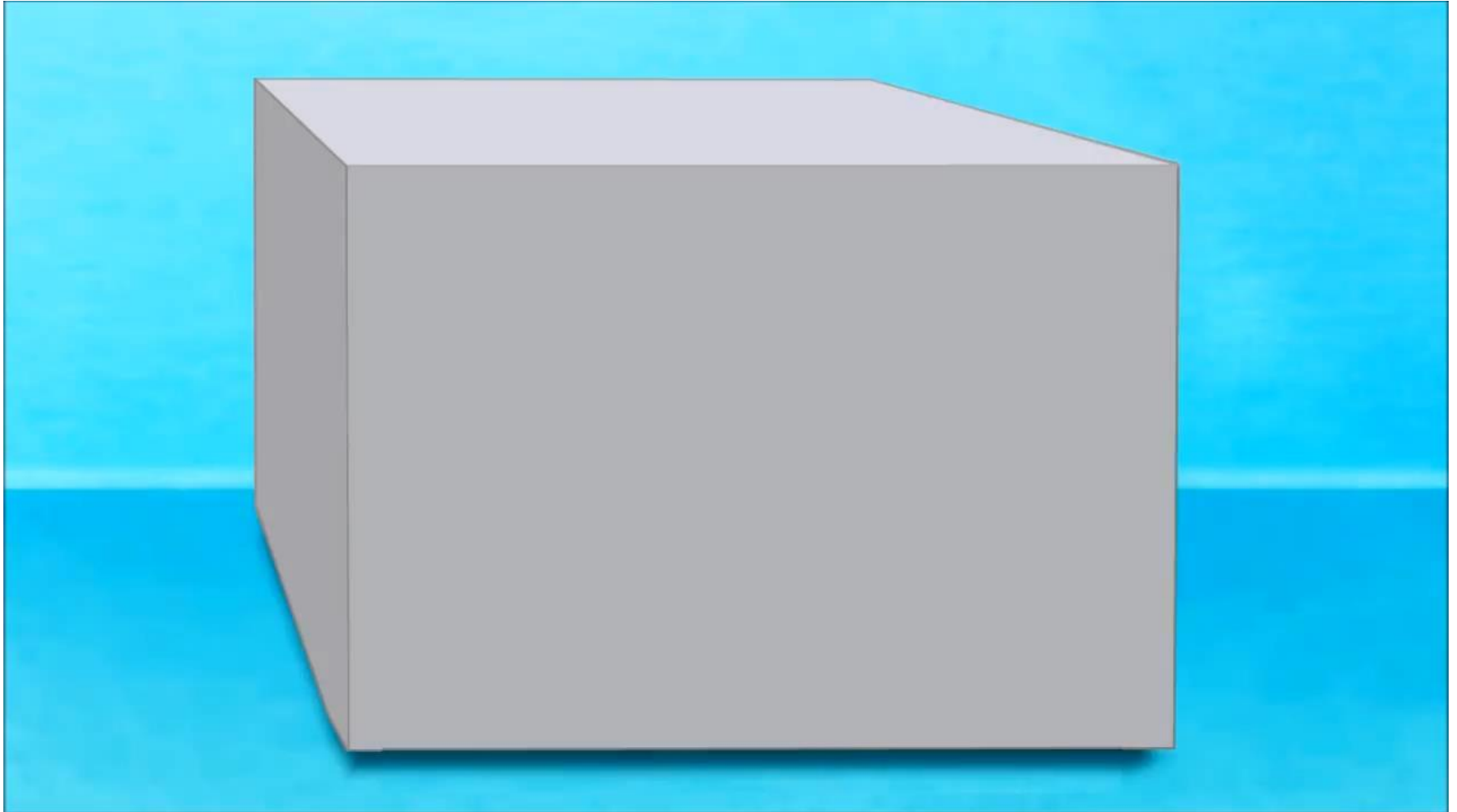




# A mozgó és állófázis állapota szerinti felosztás

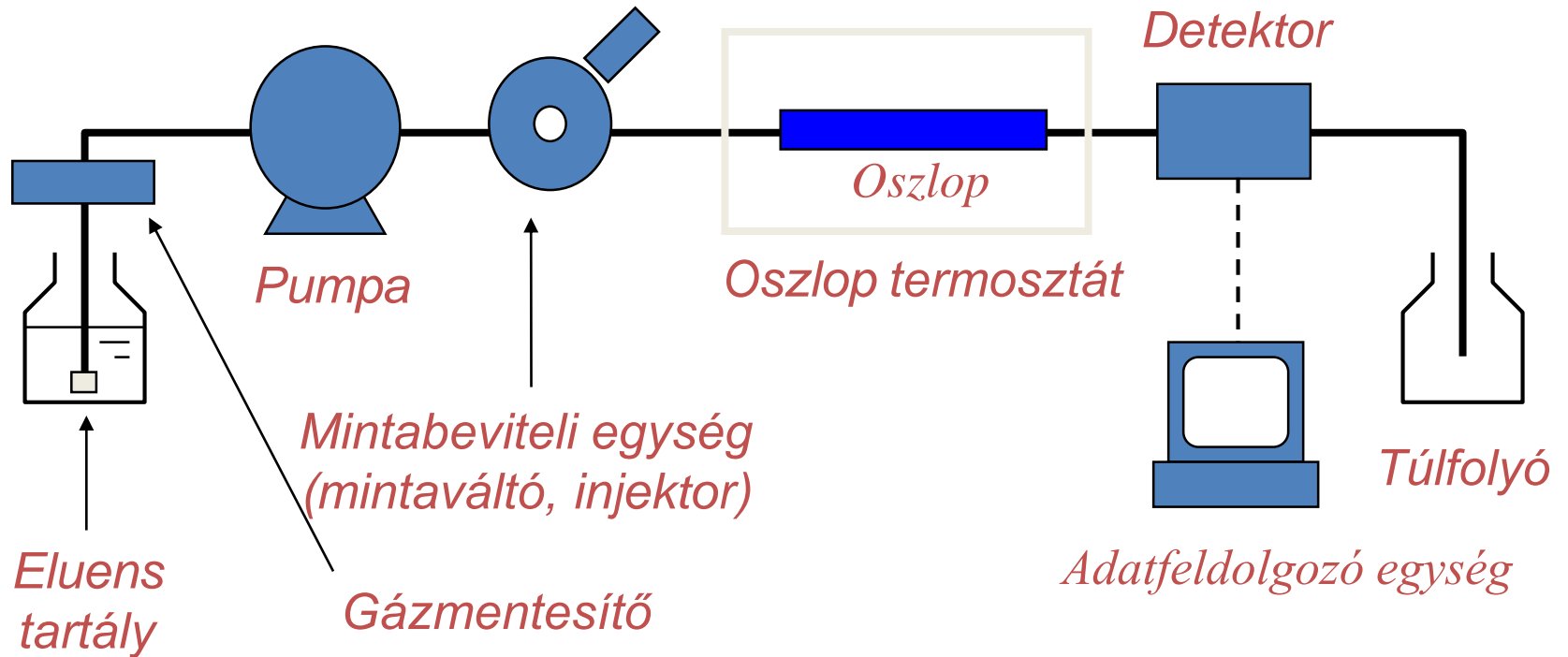
|            |          | Mozgó fázis       |                        |         |
|------------|----------|-------------------|------------------------|---------|
|            |          | Gáz               | Folyadék               | Szilárd |
| Álló fázis | Gáz      |                   |                        |         |
|            | Folyadék | Gáz-kromatográfia | Folyadék kromatográfia |         |
|            | Szilárd  |                   |                        |         |

# A gázkromatográfiás készülék (GC)



<https://www.youtube.com/watch?v=iX25exzwKhI>

# A folyadékkromatográfiás készülék sémája



# A folyadékkromatográfiás készülék

## HPLC - The Hardware

From the first chromatography to today's modern High Performance Liquid Chromatograph. The principle is exactly the same but each of the parts has been replaced with sophisticated equipment.

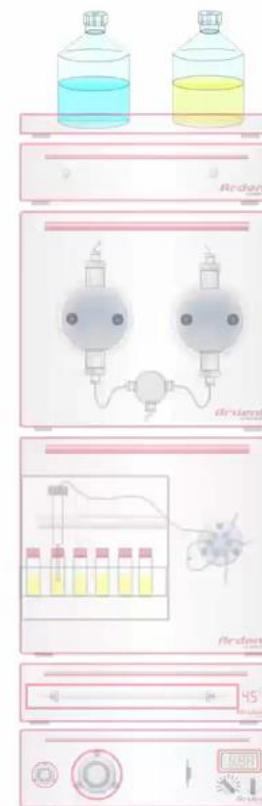
The data is collected and manipulated through software. The chromatography software also controls the instrumentation.

Roll the mouse over each of the system's components for further explanation.

'HPLC Hardware' is covered fully in a module in this suite of eLearning products with full explanations of their workings together with animations.

**Arden**  
scientific

## Introduction to Chromatography 8 - Instrument



# A folyadékkromatográfiás készülék

**ELUENS vagy MOZGÓFÁZIS**

**GÁZMENTESÍTŐ**

**NAGYNYOMÁSÚ PUMPA**

$\Delta p \sim 400 - 1000 \text{ bar}$

**MINTABEVITEL**

$V_{inj}: 1-100 \mu\text{l}$

**KROMATOGRÁFIÁS OSZLOP**

$D_{part}: 2-10 \mu\text{m}, d_c: 3-8 \text{ mm}, L=2-25 \text{ cm}$

**DETEKTOR**

UV-VIS, Tömegspektrométer



# GC összehasonlítása HPLC-vel



Tipikus GC kapilláris oszlop  
30 m hosszú x 0,25 mm belső átmérő  
0,1-5  $\mu\text{m}$  filmvastagságú állófázis



Tipikus HPLC oszlop  
15 cm hosszú x 4,6 mm belső átmérő  
1,7-5  $\mu\text{m}$  szemcseméretű állófázis

## Meghatározható anyagok

- illékony ( $350^{\circ}\text{C}$  alatt elpárologtatható)
- molekulatömeg:  $< 500$  Da

- a mozgófázisban oldható
- széles polaritási tartomány  
ionos vegyületek is elemezhetők
- molekulatömeg: nincs felső korlát,  
fehérjék is

# HPLC elválasztási módok

| Vegyülettípusok   | Mód  | Állófázis  | Mozgófázis   |
|---|--|--|--|
| Semleges<br>Gyenge sav<br>Gyenge bázis                                    | Fordított fázis<br>(RP)                    | <b>Apoláris</b><br>Módosított szilikagél<br>C18, C8, C4, fenil               | <b>Poláris</b><br>Víz/szerves módosítók                                  |
| Vízben kevésbé<br>oldható, közepesen<br>poláris vegyületek                | Normál fázis<br>(NP)                       | <b>Poláris(abb)</b><br>Szilikagél<br>Alumínium oxid<br>Módosított szilikagél | <b>Apoláris(abb)</b><br>Apoláris szerves oldószer /<br>poláris módosítók |
| Erősen poláris<br>vegyületek  | Hidrofil<br>kölcsonhatási<br>kromatográfia | Szilikagél<br>Módosított szilikagél<br>ciano, amino, diol                    | Víz/szerves módosító (min.<br>60-70%)                                    |
| Ionos vegyületek,<br>savak, bázisok                                       | Ionpár (IP)                                | C18, C8  | Víz/szerves oldószer-<br>ionpárképzők                                    |
| <b>Ionizálható szerves<br/>vegyületek, fehérjék,<br/>szervetlen ionok</b> | <b>Ioncsere (IEX)</b>                      | <b>Anion-, vagy<br/>kationcserélő gyanta</b>                                 | <b>Vizes só oldat + puffer</b>   |
| Makromolekulák,<br>polimerek  | Méretkizárás                               | Polisztirol Szilikagél   | Gélszűrés - vizes<br>Gélpermeációs -szerves                              |

# A környezet

- a hely, ahol élünk, dolgozunk....
- a belélegzett levegő, a víz amit megiszunk...
- a Föld érintetlen területei, amelyek egyre inkább veszélyeztetettek
- az atmoszféra felső része, amely kiszűri a Földre érkező káros sugárzásokat
- .....
- .....

Mindazok a területek, amelyek az élőlények életminőségét befolyásolják.



# Környezetünk állandóan változik

## Természetes folyamatok

- időjárás
- ár-apály
- vulkánok
- kémiai folyamatok a légkör felső részeiben
- élő szervezetek

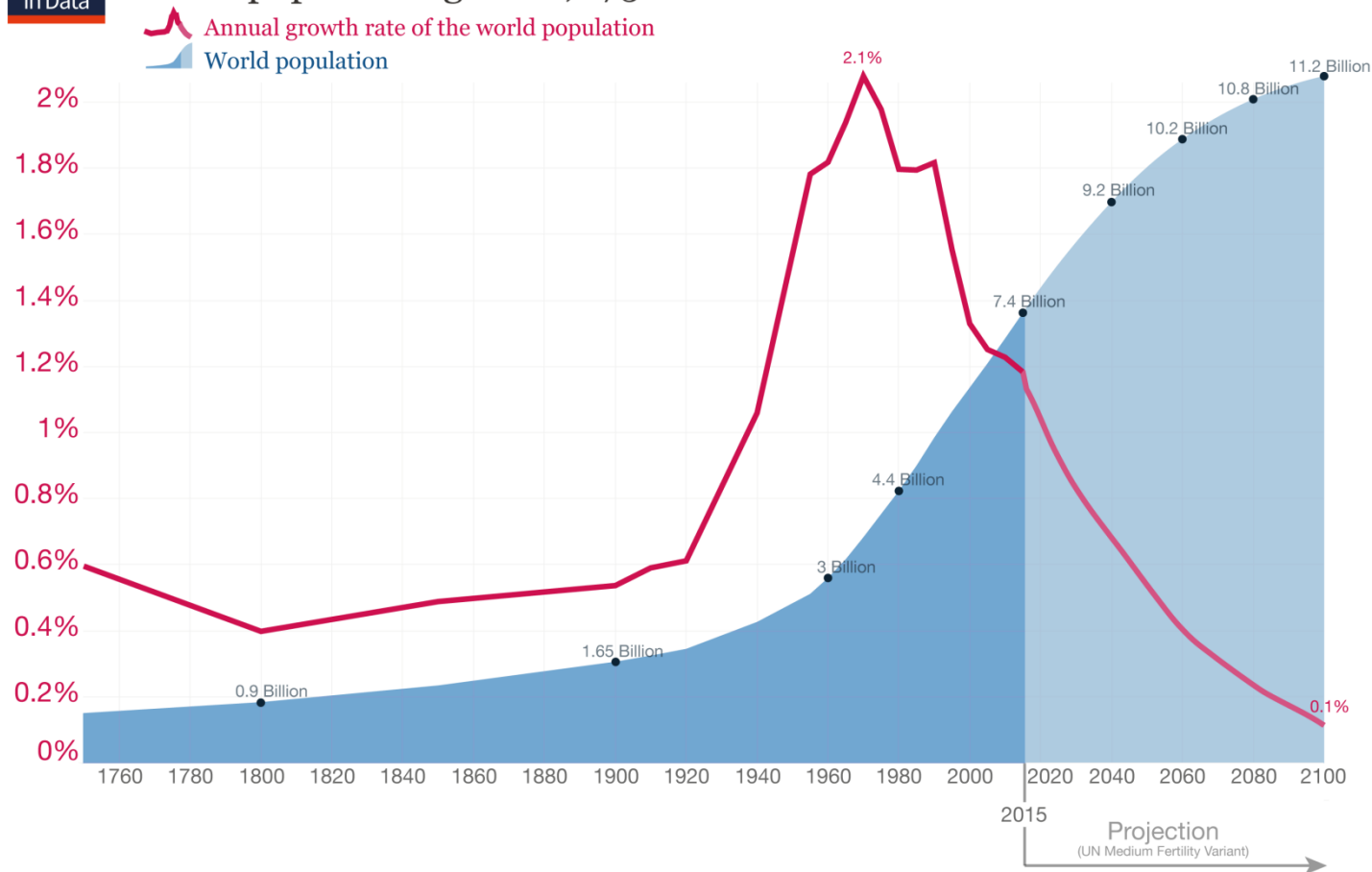
.....

## Humán beavatkozás

# A népesség növekedése a Földön

Our World  
in Data

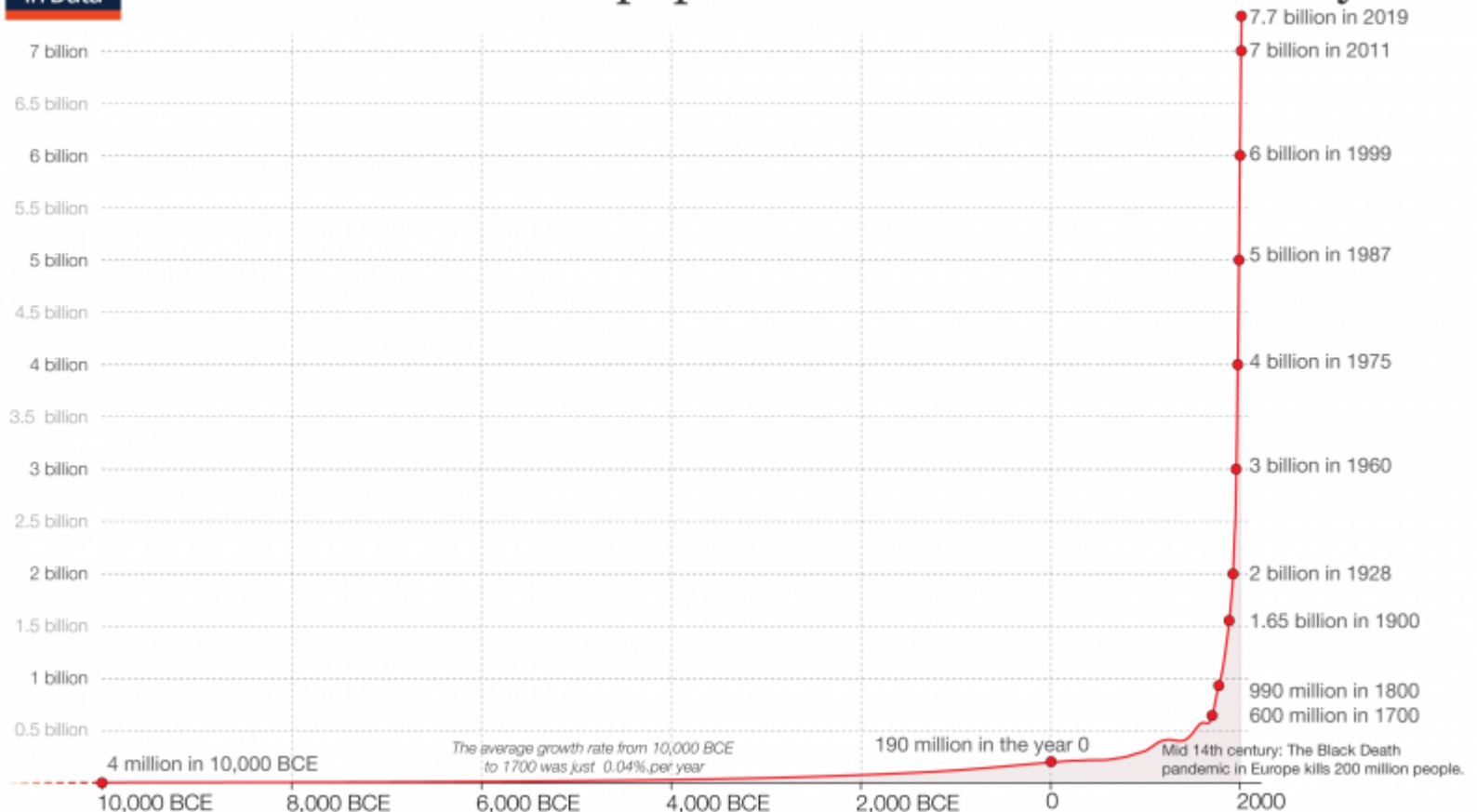
## World population growth, 1750-2100



Data sources: Up to 2015 OurWorldInData series based on UN and HYDE. Projections for 2015 to 2100: UN Population Division (2015) – Medium Variant. The data visualization is taken from [OurWorldInData.org](https://ourworldindata.org). There you find the raw data and more visualizations on this topic.

Licensed under CC-BY-SA by the author Max Roser.

# The size of the world population over the last 12,000 years

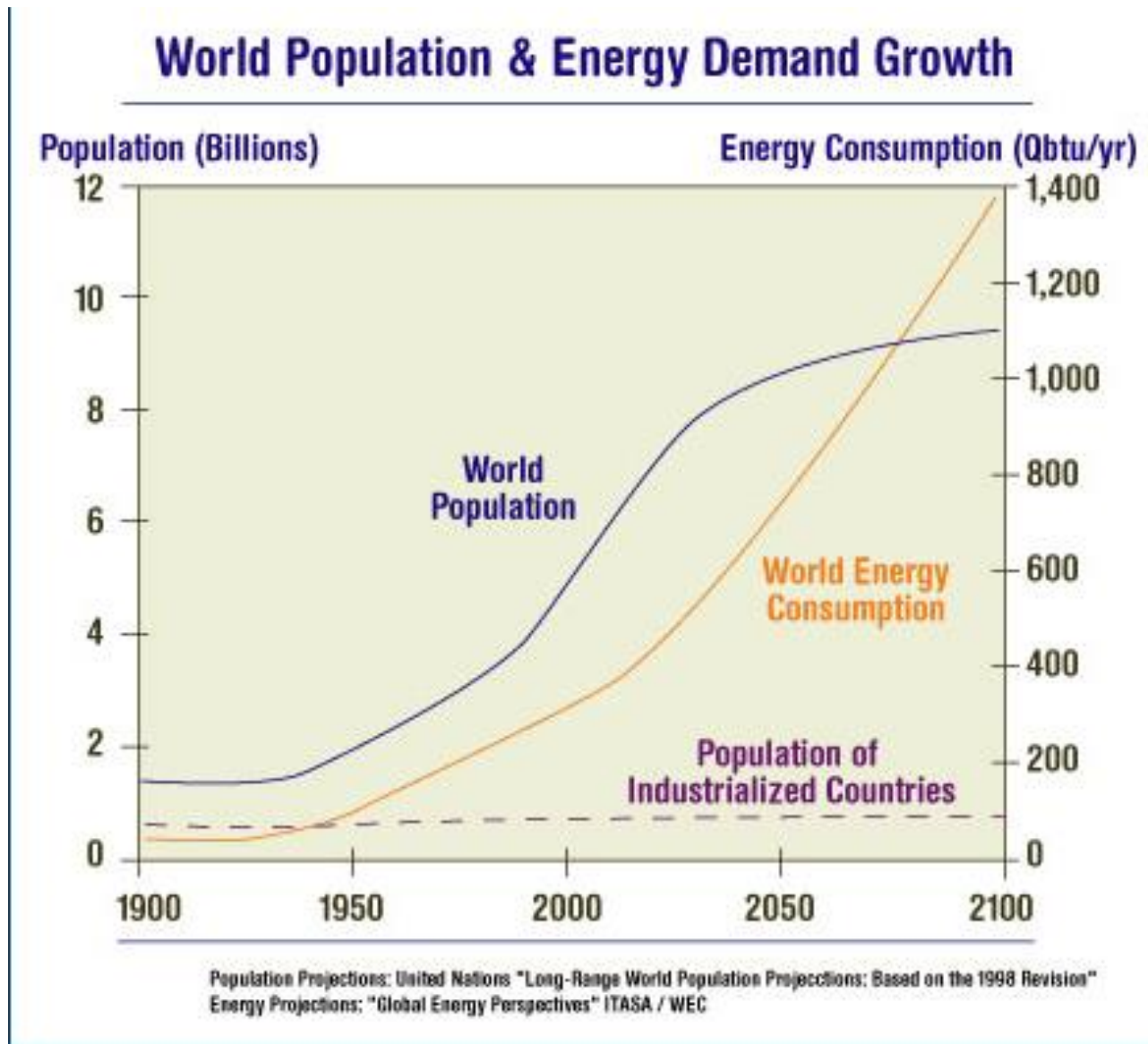


Based on estimates by the *History Database of the Global Environment (HYDE)* and the United Nations. On [OurWorldinData.org](https://OurWorldinData.org) you can download the annual data.

This is a visualization from [OurWorldinData.org](https://OurWorldinData.org), where you find data and research on how the world is changing.

Licensed under [CC-BY-SA](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/) by the author Max Roser.

# Az energiaigény növekedése



# Ezzel párhuzamosan nő a környezetszennyezés

## korábbi

- meddőhányók bezárt bányákban
- korábbi ipari területek szennyezett talaja
- betiltott peszticidek maradványai

## jelenleg

- járművek emissziója
- jelenleg használt peszticidek felhalmozódása az élelmiszerláncban
- mérgező részecskék kibocsájtása a hulladékégetésnél
- fosszilis energiahordozók elégetése
- háztartási hulladék

# Mi a szennyezés?

## *OECD definíció:*

**Az ember által szándékosan, vagy akaratlanul a környezetbe bocsájtott anyag, vagy energia amelynek az emberi egészségre, vagy más élőlényekre káros hatása van, vagy zavarja a kikapcsolódást, vagy egyéb legális tevékenységet a környezetben.**

- zaj szennyezés
- sugárzás (hő-, radioaktív szennyezés)
- kémiai szennyezés
- biológiai szennyezés

# Kémiai szennyezések

**vegyi anyagok (ember által előállított)**

- halogénezett szénhidrogének (freonok).....

**természetben is előforduló kémiai anyagok nagy koncentrációban**

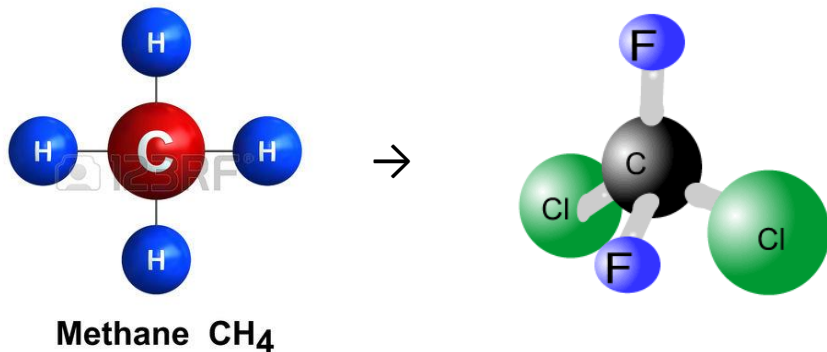
- $\text{CO}_2$
- $\text{CH}_4$
- nitrogén oxidok
- fémek (Pb, Cr, Mn, Co.....)



| Nitrogén forma       | probléma  |
|----------------------|---|
| $\text{N}_2\text{O}$ | Üvegház hatású gáz, ózont csökkenti                                     |
| $\text{NH}_3$        | Halakra nagyon mérgező  |
| $\text{NO}_2^-$      | Vízi élőlényekre nagyon mérgező   |
| $\text{NO}_3^-$      | Eutrofizációt elősegíti, csecsemőkre veszélyes (kék csecsemő szindróma) |

# Kémiai szennyezések - freonok

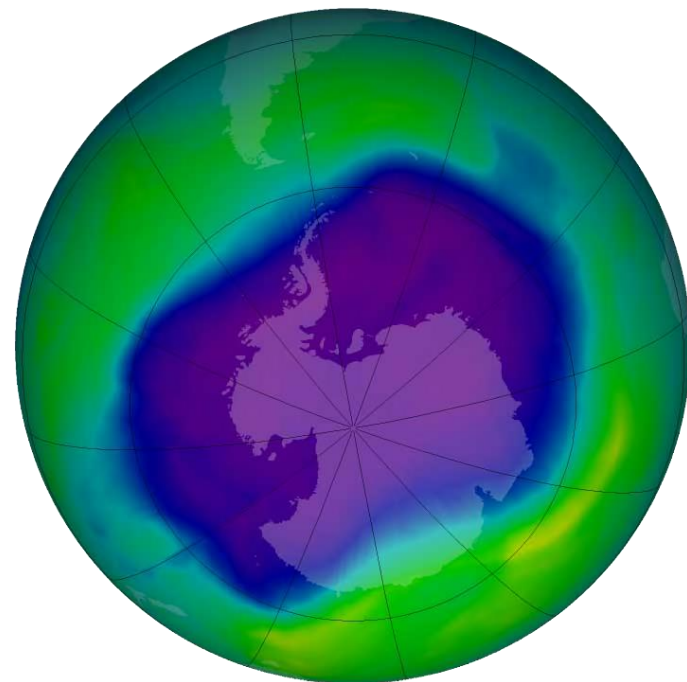
fluorozott klórozott (brómozott) szénhidrogének (angolul chlorofluorocarbons, CFCs, Freonok) – metán, etán, propán illékony származékai



Montreali egyezmény 1987



Az eddig mért legnagyobb ózonlyuk az Antarktisz felett (2006)

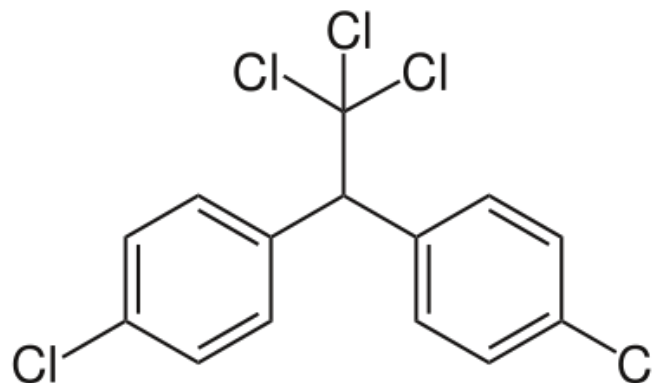




# Kémiai szennyezések – betiltott peszticidek

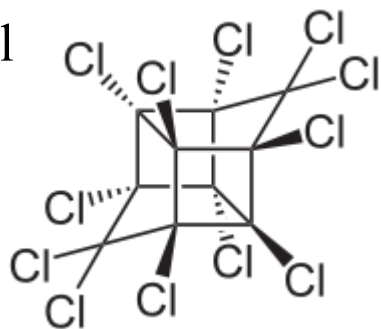
DDT

diklór-difenil-triklóretán



## A „piszkos tizenkettő”

1. aldrin
2. endrin
3. chlordane
4. heptaklór
5. hexaklórbenzol
6. dieldrin
7. mirex
8. toxaphene
9. DDT



## Persistent Organic Pollutants, POP

- jellemzően halogénezett szerves vegyületek
- nagyon lipofil vegyületek
- bioakkumuláció
- a környezetben rendkívül nehezen bomlanak le

Stockholmi egyezmény 2001

# Kémiai szennyezések – egyéb POP -ok

## 10. poliklórozott bifenilek – PCB-k

Tulajdonságaik:

- kémiailag stabilak
- nem gyúlékony
- nagy dielektromos állandó

Felhasználás:

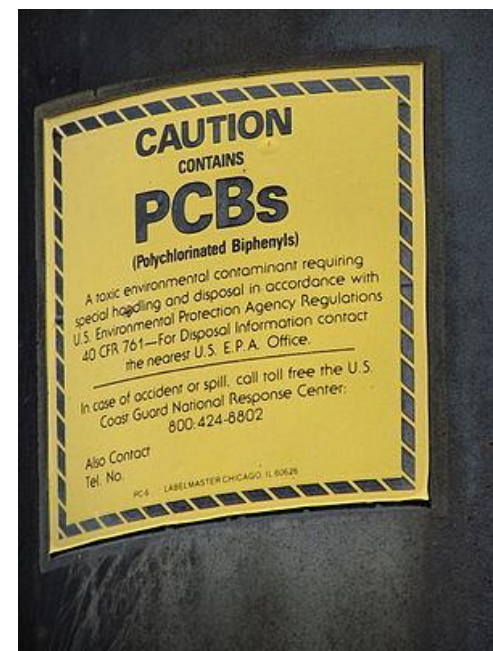
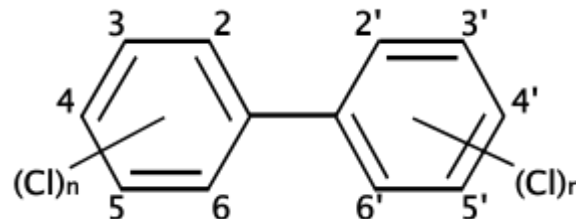
- dielektrikum transzformátorokban/kondenzátorokban-transzformátor olaj
- hűtőközeg
- égésgátlók
- lágyítók

Hatásuk:

- endokrin diszruptor – a hormonrendszer működését megzavaró vegyület
- rákkeltő

Felhalmozódás:

- vizekben, talajban, élő szervezetekben



# Kémiai szennyezések – egyéb POP -ok

## 11. dioxinok és

## 12. poliklórozott dibenzofuránok

Klórtartalmú vegyületek tökéletlen égésénél (1200°C alatt) keletkeznek:

- kórházi-, háztartási-, veszélyes hulladék
- házi hulladékégetés
- peszticidek gyártásánál

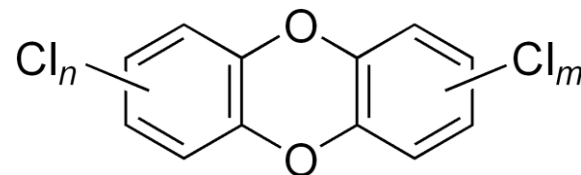
Hatásuk:

- teratogének
- mutagének
- lehetséges rákkeltők

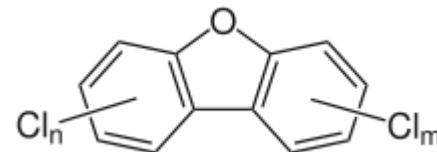
Felhalmozódás:

- élelmiszerlánc

poliklórozott dibenzo-1,4-dioxinok



poliklórozott dibenzo-furánok



# Kémiai szennyezések – PAH-ok

## policiklusos aromás szénhidrogének

Szerves anyagok tökéletlen égésénél keletkeznek:

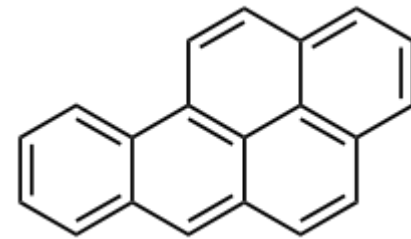
- kátrány, dohányfüst
- ipar, gépjárművek kipufogó gáza (főleg Diesel motorok)
- grillezett húsok
- avarégetés
- erőtüzek, vulkán kitörések

Hatásuk:

- mutagének
- genotoxikusak
- allergének
- rákkeltők
- kéményseprő betegség – bőrrák

Emberi bevitel fő forrásai:

- élelmiszer (halak, füstölt, túlsütött ételek)
- ivóvíz
- dohányfüst



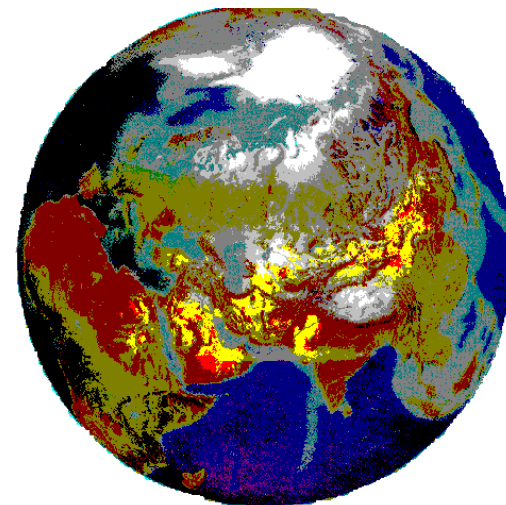
benz(a)pirén

a legveszélyesebb a 16 mérendő PAH vegyület közül

# A környezetanalitika a kémiai szennyezők koncentrációjának mérésével foglalkozik

- **LEVEGŐ** – emisszió  
– levegőminőség
- **VÍZ** – felszíni víz  
– talajvíz  
– szennyvíz
- **FÖLD** – ásvány vagyon  
– termőföld  
– talaj
- **TELEPÜLÉSI KÖRNYEZET**
- **TÁJ**

**HULLADÉK** termelési  
kommunális  
veszélyes

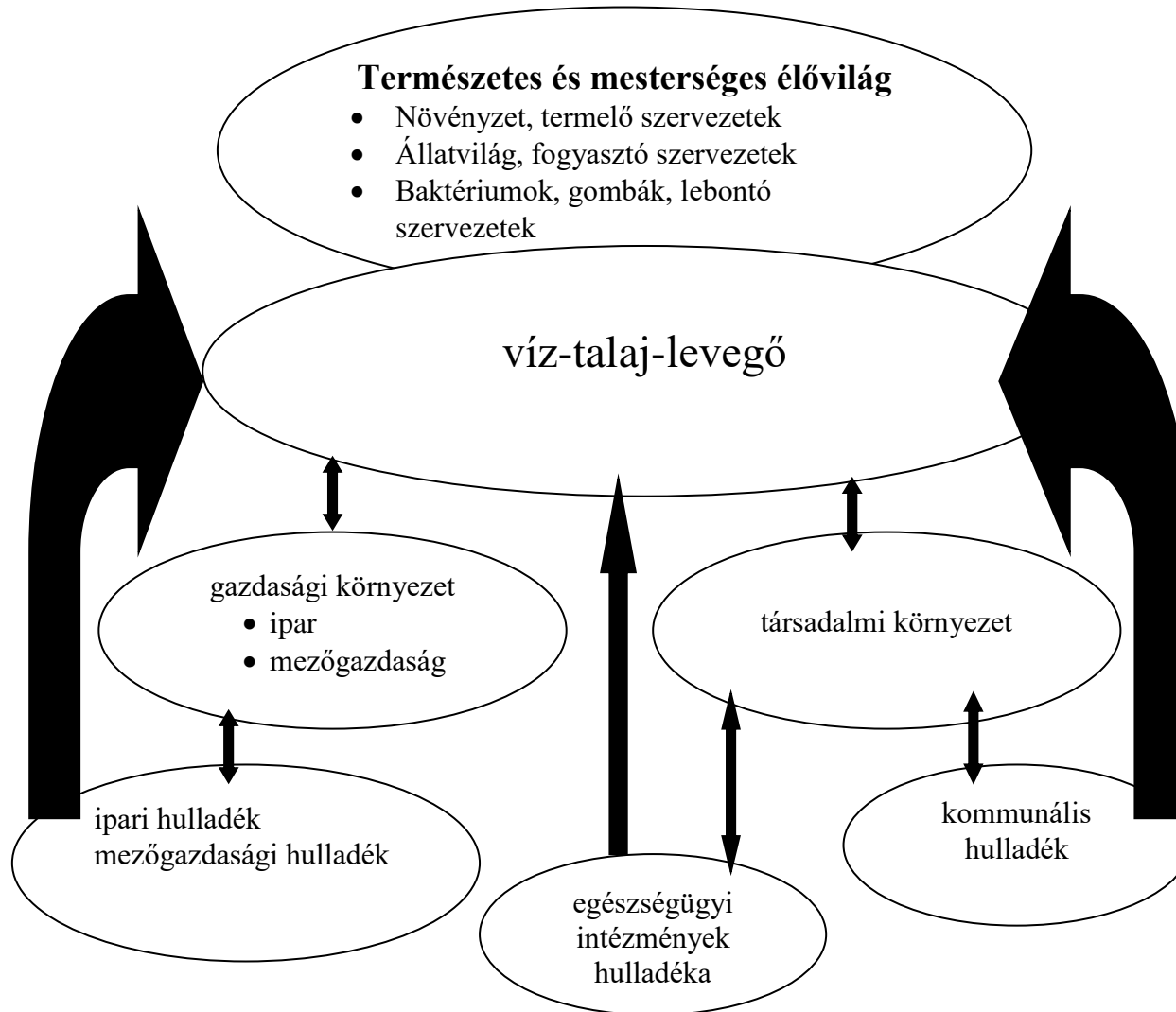


## KITERJEDÉS

- \*Helyi 0-20 km
- \*Regionális  
20-200 km
- \*Kontinentális
- \*Globális



# A környezet elemei és az egyes elemek kapcsolata



# **A környezetvédelem elsődleges célja**

- (1) Az ökoszisztéma egyensúlyának fenntartása
- (2) A fenntartható fejlődés feltételeinek biztosítása

# Egy környezetvédelmi probléma kezelésének lépései – a környezetanalitika szerepe

- **a probléma felismerése** (pl. savas eső)
- **a probléma kiterjedtségének vizsgálata** (a természetben nem előforduló vegyület koncentrációjának monitorozása, mennyivel növekedett a természetben előforduló vegyület koncentrációja)
- **szabályozási eljárások kidolgozása** (pl. a technológia fejlesztése, társadalmi irányultságú módszerek)
- **jogszabályok** (általában analitikai koncentrációkat adnak meg)
- **a probléma megoldottságának monitorozása** (megfelel-e a jogszabálynak a mért koncentráció)

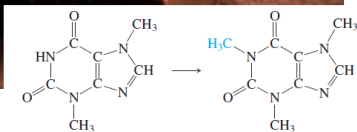
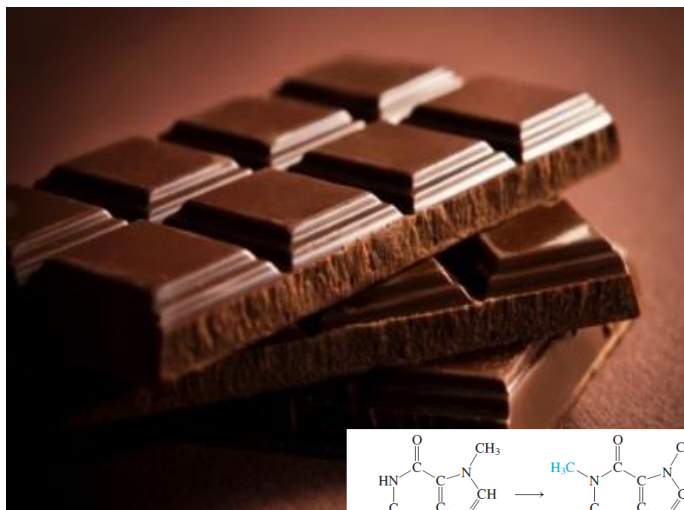


# A környezetvédelmi analitika feladatai

- (i) Az ökoszisztéma elemeinek vizsgálata, adatok szolgáltatása a környezetvédelemhez
- (ii) A vizsgálati eredmények felhasználásával környezet állapotának folyamatos értékelése
- (iii) A környezet károsító folyamatok megelőzése vizsgálatokkal
- (iv) Az ökoszisztéma folyamatainak kutatása:
  - távlati hatások megismerése

# Analitikai kémia – a kérdés feltevés

- Kvantitatív analitikai kémia: Mennyi kémiai anyag van valamiben?
- Kvalitatív analitika kémia: Milyen kémiai anyag van valamiben?



Teobromin koncentráció: 5000  $\mu\text{g/g}$   
0,5 % m/m

Koffein koncentráció: 380  $\mu\text{g/g}$   
0,038% m/m

TERHES/NEM TERHES

# 1. Mintavétel

Az analitikai elemzés első lépése reprezentatív minta vétele.



Homogén anyagból



Heterogén anyagból



## 2. Mintaelőkészítés

-kis mennyiségű csokoládé darab bemérése centrifugacsőbe,  
tömegének feljegyzése

-őrlés dörzsmozsárban

-a zsír kiextrahálása 10 ml szénhidrogén oldószerrel (pl. benzinnel)

-a zsírtalanított, kiszáritott csoki tömegének lemérése



## 2. Mintaelőkészítés folyt.

-a zsírtalanított csokoládé többszöri átmosása Erlenmeyer lombikba vízzel

-a lombik melegítése vízfürdőn, hogy a koffein és a teobromin kioldódjon

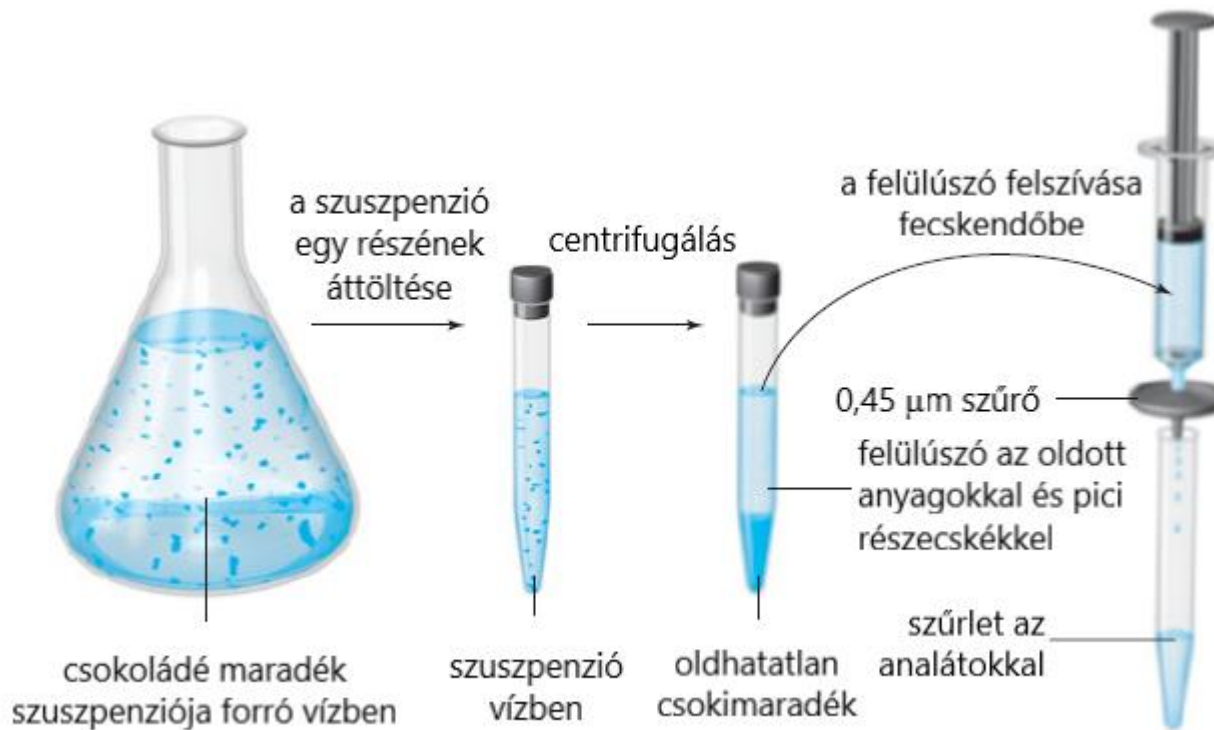
-a hozzáadott víz pontos tömegének lemérése



csokoládé maradék  
szuszpenziója forró vízben

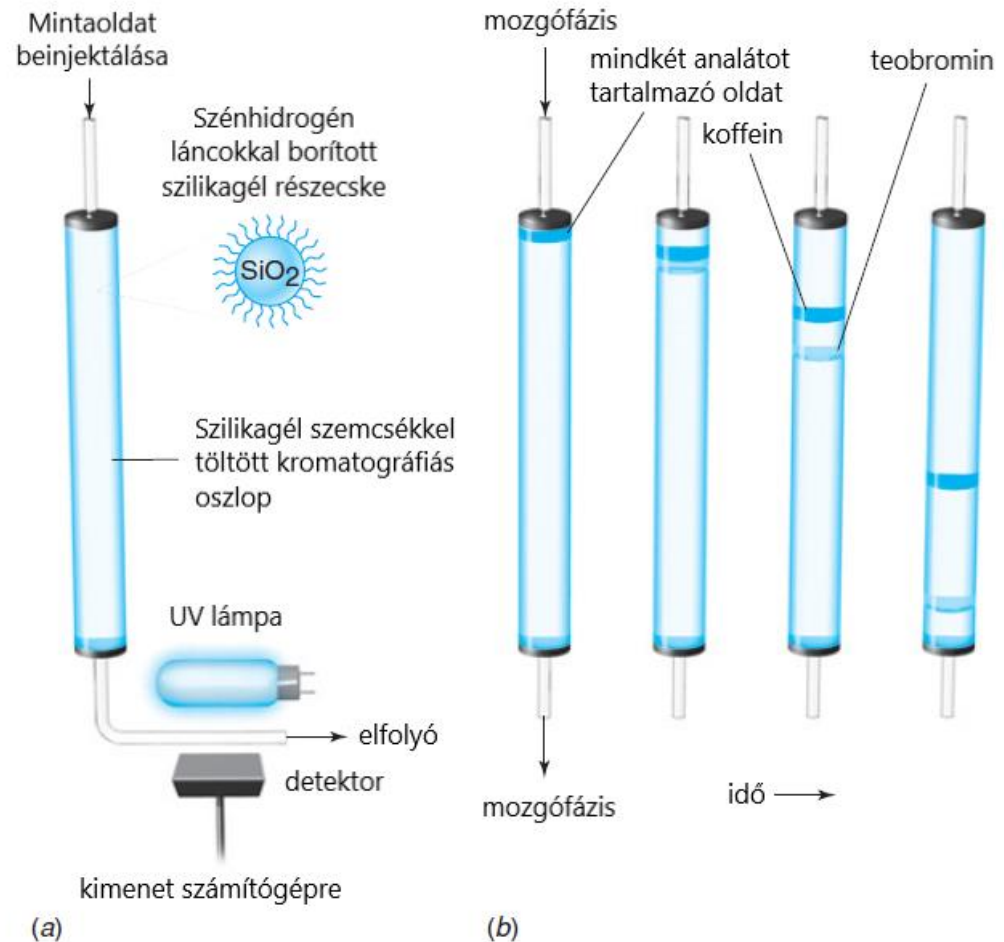
## 2. Mintaelőkészítés folyt.

-centrifugálás és szűrés a nagyon apró, fel nem oldódott szemcsék eltávolítására

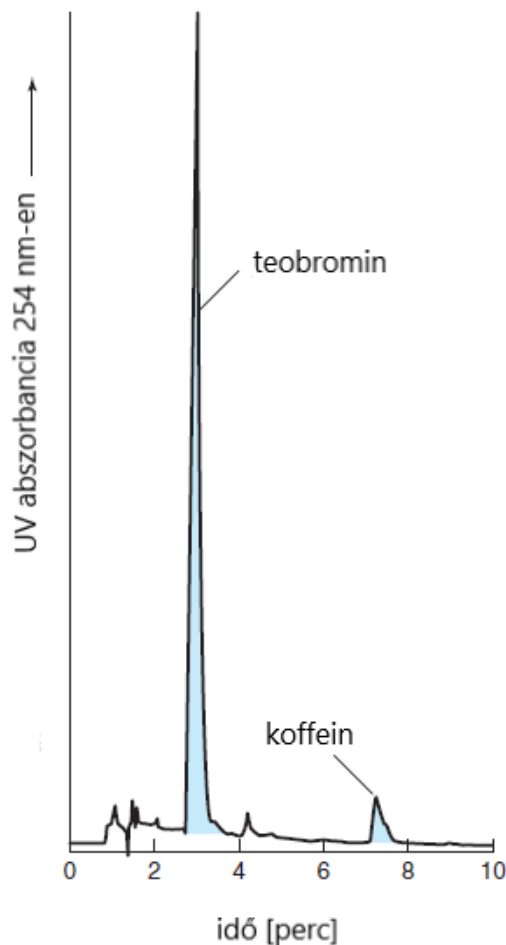


# 3. Kémiai analízis – kromatográfiás elválasztás

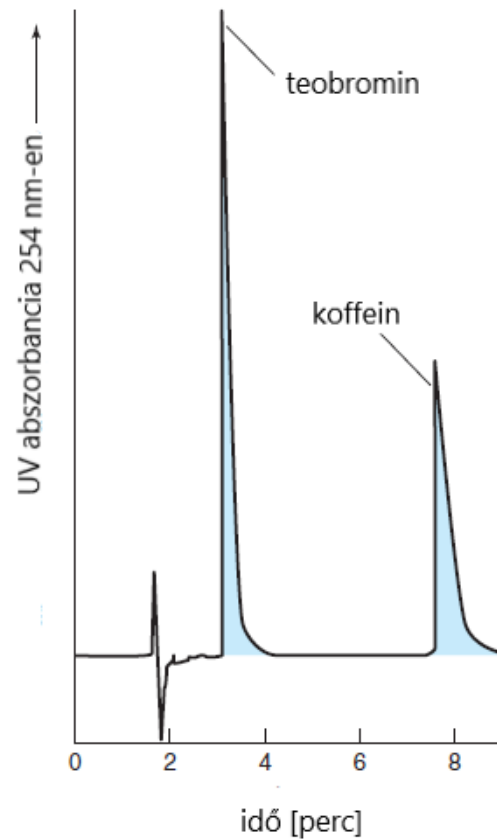
- 20 µl extrahált minta injektálása a kromatográfiás rendszerbe
- Elúció a mozgófázissal (79% víz; 20% metanol; 1% ecetsav)
- UV detektálás 254 nm-en



### 3. Kémiai analízis - detektálás



a) 20  $\mu$ l csokoládé extraktum kromatogramja

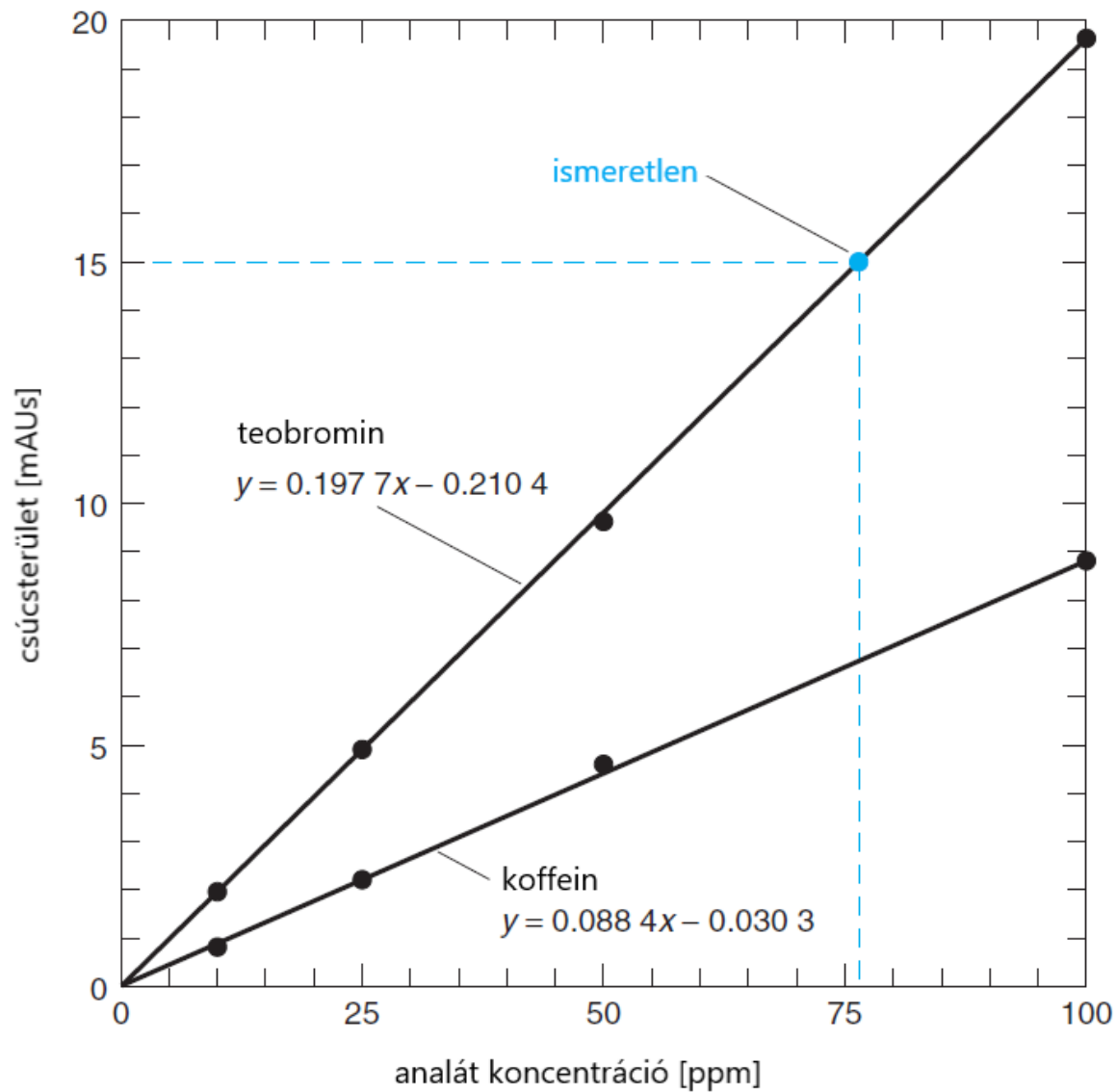


b) 20  $\mu$ l standard oldat kromatogramja, amely 50  $\mu$ g/g teobromint és 50  $\mu$ g/g koffeint tartalmaz

Hypersil ODS 150 mm hosszú x4,6 mm átmérőjű 5  $\mu$ m-es szemcseméretű oszlop; víz:metanol:ecetsav 79:20:1 térfogatarányú elegyével eluálva 1 ml/perc áramlási sebességgel



# 3. Kémiai analízis - kalibráció



### 3. Kémiai analízis – az eredmények közzlése és értelmezése

| Analát    | Koncentráció<br>[g analát /100 g<br>csokoládé] | Relatív standard<br>deviáció<br>[%] |
|-----------|--|-------------------------------------|
| teobromin | 0,392±0,002 (n=3)                              | 0,51                                |
| koffein   | 0,050±0,003 (n=3)                              | 6,0                                 |

átlag

mérések száma

szórás/standard deviáció

### 3. Kémiai analízis – az eredmények értelmezése

| Élelmiszerek és italok koffein tartalma |                   |        |
|---|-------------------|--------|
| Forrás                                  | Koffein (mg/adag) | 1 adag |
| Eszpresszó                              | 15-53             | 30 ml  |
| Koffeinmentes kávé                      | 1,5-2             | 1 dl   |
| Tea                                     | 30-40             | 2 dl   |
| Kakaóital                               | 2-8               | 2 dl   |
| Főzőcsokoládé                           | 20-22             | 28 g   |
| Étcsokoládé                             | 17-18             | 28 g   |
| Tejcsokoládé                            | 6-8               | 28 g   |
| Koffeines üdítőitalok                   | 26-46             | 2,5 dl |
| Red Bull                                | 80                | 2,5 dl |

# Az analitikai mérés általános lépései

**Kezdeti kérdés felvetés** (pl. biztonságos-e ezt a vizet meginni?....)

**A kérdés lefordítása egy kémiai kérdésre**, ami adott analitikai méréssel megválaszolható.

**A megfelelő analitikai módszer kiválasztása** (szabványmódszerek, validált saját módszerek)

**Mintavétel** (reprezentatív, minta stabilitás)

**Mintaelőkészítés** – a reprezentatív mintát klasszikus, vagy műszeres eljárással analizálhatóvá alakítjuk (+töményítés, zavaró anyagok eltávolítása)

**Kémiai analízis** (az előkészített minta több részletén, vagy több mintán – a mérési bizonytalanság/mérési hiba becslése)

**Mérési eredmények közzlése és értelmezése** (mérési jegyzőkönyv)

**Következtetések levonása** – nem az analitikus feladata

# A környezetvédelmi vizsgálatok, analitikai vizsgálatok szabályozása

**(1) A környezetvédelmi vizsgálatok eljárásait, a vizsgálandó tényezőket és az értékelést megalapozó határértékeket szigorú előírások szabályozzák:**

- Nemzetközi egyezmények, előírások
- Kormányrendeletek
- Ágazati rendeletek, előírások
- Nemzetközi szabványok
- Magyar szabványok

**(2) A környezetvédelmi analitikai vizsgálatok minőségbiztosítása szigorú**

- Hatósági hatású vizsgálatokat csak akkreditált laboratóriumok végezhetnek

**<http://www.nah.gov.hu/>**

- Hatósági intézkedések: bírság, mentesítési kötelezettség stb.