


Terresztris ökológia
Simon Edina
2012.október 2.

6. előadás
Laboratóriumi módszerek bemutatása
nehézfém szennyezések vizsgálatára




A kémiai analitika szerepe a
környezetvédelemben

Egészségügyi határértékek

- elemek, ionok megadott koncentrációját jelentik,
- melyek meghatározását kémiai analitikai módszerekkel végzik

A modern műszerek a szennyező anyagok kis koncentrációját érzékelik → a szennyezési folyamatok már csirájukban felismerhetők.



Az szennyezést feltáró analitikai
vizsgálatok lépései

- Mintavétel
- Minta előkészítés
- Műszeres mérés



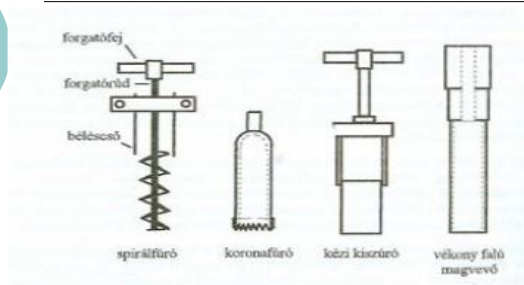
Talajmintavétel módszerei I.

- környezetvédelmi talajvizsgálatokhoz zavart mintákat vagy zavartalan mintákat használnak,
- zavart minta: egy adott rétegszelvényre kevert mintát jelent,
- zavartalan minta: a mintavétel során megőrizzük a a talaj eredeti rétegződését, ill. szerkezetét

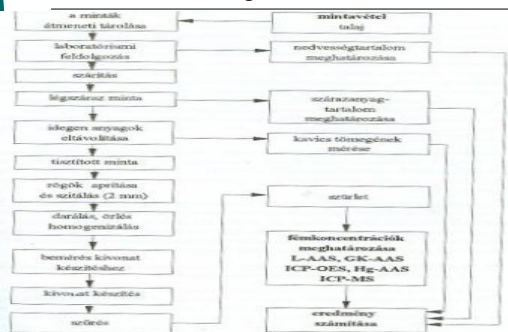
Talajmintavétel módszerei II.

- kisebb mélységig (6-10 m) lazább talajból kézi talajfúróval vehető minta,
- nagyobb mélységekből és kötöttebb talajokból gépi hatású fúrókkal történik a mintavétel

Talajfúrók és talajminta-vevők



Talajminták fémtartalmának meghatározása

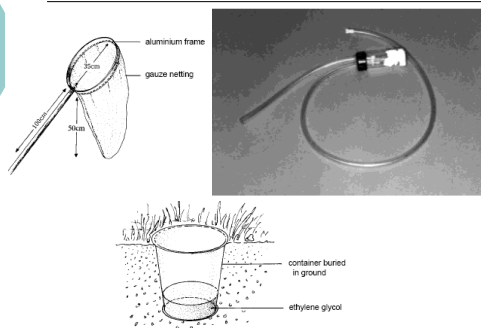


Állati minták gyűjtése

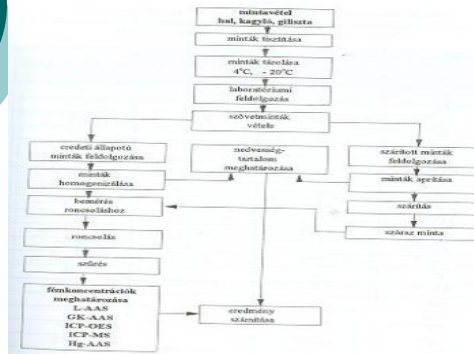
Szárazföldi gerinctelenek

- talajcsapdázás
- hálózás
- kézi gyűjtés

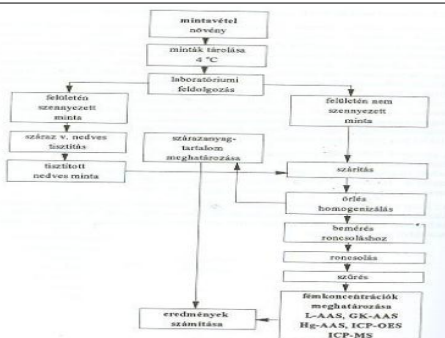
Állati minták gyűjtésének eszközei képekben



Állati minták fémtartalmának meghatározása



Növényi minták fémtartalmának meghatározása



Minta előkészítés típusai

- Nagynyomású oldási, feltárási módszer
- Atmoszférikus nyomáson történő száraz roncsolás
- Speciális termikus bontási, hamvasztási módszerek
- Atmoszférikus nyomáson történő nedves roncsolás

Nagynyomású oldási, feltárási módszer

- Szervetlen alapanyagú minták feltáráshoz alkalmazzák
- Előnyei:
 - ❖ könnyen illó elemek vesztesége elkerülhető
 - ❖ nagy nyomás mellett gyorsan, rövid idő alatt végrehajtható
- Teflon edények alkalmazása
- Talaj, csiga minták feldolgozása alkalmas

Atmoszférikus nyomáson történő száraz roncsolás

- Minta ismert mennyiségének izzó kemencébe helyezése
- a kemencét hőlépcsők alkalmazásával melegítik
- Hátránya: illékony elemek (As, Hg, Cd, Pb) meghatározására nem használható

Speciális termikus bontási, hamvasztási módszerek

- gázatmoszférában történik a termikus kezelés
- gázként oxigént használnak → széndioxidá oxidálja a szerves anyagot
- a szervetlen anyag hamu formájában marad vissza

Atmoszférikus nyomáson történő nedves roncsolás

- a szárított mintát főzőpohárba helyezünk, melyhez 65%-os salétromsavat teszünk
- Előnye:
 - kis hőmérsékleten megy végbe
 - nem lép fel jelentős nyomelemvesztés
- Hátrány:
 - a nehezen roncsolódó szerves anyagok (zsírok) feltáráshoz nem alkalmas
 - pl. futóbogarak

Atomspektroszkópiai módszerek

Mintacsoportok és minták I.

Mintacsoport	Vizsgált elemek, ionok, vegyületek	Minta
talajok	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cr(VI), Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn , Cl ⁻ , F ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻	mezőgazdasági talajvizsgálat, foszfor műtrágyák, körny.véd
porok	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cr(VI), Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn	szállópor ülepedő por
Biológiai minták	As, Cd, Cu, Hg, K, Pb, Zn Ca, Co, Cr, Fe, K, Mn, Mg, Na, Ni, Se, Sn	növényi és állati szövetek, biomonitor szervezetek

Környezetvédelmi analitikában fém meghatározáshoz alkalmazott módszerek

Atomspektroszkópiai módszerek:

- ICP-OES (induktív csatolású plazma optikai emissziós spkmetriás módszer),
- L-AAS (láng-atomabszorpciós módszer)
- Hg-AAS (higany-atomabszorpciós módszer)
- HIDR-AAS (hibrid-atomabszorpciós módszer)
- L-OES (emissziós lángfotometriás módszer)

Tömegspektrometriás módszerek:

- ICP-MS (induktív csatolású tömegspektrometriás módszer)

Atomspektroszkópiai módszerek jellemzője

- oldatos módszerek,
- az elemek széles köre elemezhető (nemesgázok, halogén elemek, hidrogén, oxigén és nitrogén általában nem mérhető)
- megfelelő készülék alkalmazásával egyidejűleg sok elem meghatározására van lehetőség (szimultán multielemes módszerek)

ICP-OES I.

○ Jellemzői:

- Nagyenergiájú gerjesztőforrás (szinte minden elem gerjeszthető)
- Nincs önabszorpció
- Szimultán többelemes módszer
- Tág lineáris tartomány
- Alacsony kimutatási határok
- Drága
- Környezetvédelmi fémanalitika egyik leghatékonyabb módszere, mely nagyszámú elem egyidejű meghatározását teszi lehetővé
- az elemek mennyiségi meghatározását teszi lehetővé

ICP-OES II.

ICP-OES módszerrel meghatározható elemek (vastag szedéssel)

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8	8	8	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Lantan.	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Aktinid.	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw			

Atomabszorpciós módszerek I.

- a laboratóriumok univerzális módszere,
- nagyon gyakran alkalmazott nyomanalitikai módszer,
- 3 egymást kiegészítő változata terjedt el: láng-AAS, grafitkemence-AAS és higany-hibrid-AAS módszer

Atomabszorpciós módszerek II.

AAS módszerrel meghatározható elemek (vastag szedéssel)

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8	8	8	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Lantan.	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Aktinid.	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw			

Az ökológia és a környezeti analitika kapcsolata I.

Növényi minták:

- szövetek felveszik a talajvízből a toxikus fémeket, illetve a toxikus fémeket tartalmazó üledékpor megtapad a növények felületén

Az ökológia és a környezeti analitika kapcsolata II.

Növények fémszennyezésének vizsgálata több célú:

- 1) emberi fogyasztásra vagy takarmányozásra kerülő növényi termékeket minősítik a toxikus fémtartalom alapján,
- 2) a növényeket biomonitor szervezetként használják a környezetállapot, környezetszennyezés vizsgálatára

Az ökológia és a környezeti analitika kapcsolata III.

Állati minták:

- az állati szervezetek a táplálékláncan keresztül felveszik, sok esetben bizonyos szerveikben (vese, máj) koncentrálnak a toxikus fémeket,

Az ökológia és a környezeti analitika kapcsolata IV.

Az állatok fémszennyezettségének vizsgálata több célú:

- 1) irányulhat az emberi fogyasztásra szolgáló állati eredetű termékek minősítésére,
- 2) szolgálhatnak mint biomonitor szervezetek a környezet állapot, környezetszennyezés vizsgálatára.

Tenebrio molitor I.



Tenebrio molitor II.

- „antifreeze” proteinek (AFPs) és a fém felhalmazódás közötti kapcsolat vizsgálata volt a cél,
- Cd, Cu és Zn vizsgáltak etetés kísérlet formájában, azaz a fémeket só formájában a bogarak táplálékába keverték,
- A fém tartalmú táplálék hatására a bogár lárvák érzékenyebbé váltak a letális megfagyással szemben.

Tenebrio molitor III.

- szintén lárvákkal végzett etetés kísérlet,
- a kísérlet célja: megvizsgálni, hogy a Cd, Hg és Zn csökken-e a bogarak egyedfejlődése során,
- a lárvák tápláléka ^{109}Cd , ^{203}Hg , metil- ^{203}Hg és ^{65}Zn -ket tartalmazó burgonya volt,
- **Eredmények:**
 - minden vizsgált fém csökkent a báb állapot kezdetén, amikor is a lárvák az utolsó exuviumot levetették,
 - ^{109}Cd az adult egyedekben 76%-ban megegyezett az utolsó lárvastádium egyedével,
 - ^{65}Zn 87 %, ^{203}Hg 65%, metil- ^{203}Hg 83% volt megtalálható az adult egyedekben.

Nehézfém koncentráció vizsgálata futóbogarakban, avarban és talajmintában I.

Vizsgált futóbogár fajok:

- *Carabus convexus*,
- *Carabus coriaceus*,
- *Carabus violaceus*,
- *Carabus nemoralis*,
- *Carabus intricatus*,
- *Carabus ullrichi*,
- *Abax parallelepipedus*,
- *Abax parallelus*,
- *Cychrus attenuates*



Nehézfém koncentráció vizsgálata futóbogarakban, avarban és talajmintában II.

Vizsgált elemek:

- vas (Fe),
- mangán (Mn),
- cink (Zn),
- réz (Cu),
- ólom (Pb),
- kadmium (Cd)

Mérési módszer: AAS

Nehézfém koncentráció vizsgálata futóbogarakban, avarban és talajmintában III.

- Vizsgált területek:
 - 1) Kontrol
 - 2) Ólom/cink bánya közelében
 - 3) Ólom/cink bányától néhány száz méterre
 - 4) Cd-al legszennyezettebb terület

Nehézfém koncentráció vizsgálata futóbogarakban, avarban és talajmintában IV.

- A talajmintában és avarmintában mért elem koncentrációk eredményei:
- a Fe koncentráció az avar mintákban szignifikánsan alacsonyabb volt a kontrolhoz képest,
 - Pb koncentráció szignifikánsan magasabb volt a 3. és 4. területről gyűjtött avarmintákban a kontrollal összehasonlítva,
 - a legmagasabb Cd koncentráció a 4. területen gyűjtött talaj és avarmintákban volt, összehasonlítva a többi mintával,
 - mind a talaj, mind az avarmintákban a Zn, Mn, Pb koncentráció és a szerves anyag tartalom szignifikánsan magasabb volt a összehasonlítva a 2. és 3. mintavételi területet,
 - habár a 3. terület messzebb található a bányától, mint a 2.-ik, a magasabb Pb koncentráció felszíni lefolyás eredménye lehet.

Nehézfém koncentráció vizsgálata futóbogarakban, avarban és talajmintában V.

- Futóbogarakban mért elemkoncentrációk eredményei:
- szignifikánsan alacsonyabb Cu és Zn koncentrációt mértek a 4. területen, mint a kontrol mintákban,
 - a 3. területről gyűjtött bogarakban szignifikánsan magasabb Pb koncentrációt tapasztaltak összehasonlítva a többi mintával,
 - a futóbogarakban mért Cd és Pb koncentráció pozitívan, míg a Cu és Zn koncentráció negatívan korrelált a talajban mért koncentrációjukkal.

Nehézfém koncentráció vizsgálata futóbogarakban, avarban és talajmintában VI.

- Tapasztaltak e különbséget az egyes futóbogár fajok között?
- a kontrol területen belül nem tapasztaltak különbséget az egyes fajok között,
 - a 2. területen különbséget tapasztaltak a fajok között a Mn, Cu és Zn koncentrációban,
 - a 3. területen különbség volt az Pb, míg a 4. területen a Cd koncentrációban tapasztaltak szignifikáns különbséget,
 - *C. violaceus*-ban mért Pb koncentráció szignifikánsan különbözött a 3. területen, összehasonlítva a kontrol területtel, illetve a 4. területtel.
 - a 4. területen belül az alábbi fajok között tapasztaltak különbséget a Cd koncentráció alapján:
C. intircatus-*C. coriaceus*, *C. nemoralis*-*C. violaceus*, *A.parallelepipedus*-*C. convexus*, *C. nemoralis*,



Felhasznált irodalom

- Kórmives József (szerk): Környezeti analitika. Műegyetemi Kiadó 1997.
- Papp Lajos: Mintavételi és mintaelőkészítési módszerek szervesen komponensek műszeres kémiai analíziséhez. KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék 1993.
- Pederson, S. A. et al. Cold hardness in relation to trace metal stress in the freeze-avoiding beetle *Tenebrio molitor*. J. Insect Physiology 52: 846-853 (2006).
- Lindqvist, L. and Block, M. Losses of Cd, Hg, and Zn during metamorphosis in the Beetle *Tenebrio molitor* (Coleoptera: Tenebrionidae). Bull. Environ. Contam. Toxicol. 58: 67-70 (1997).
- Jelaska, L. S. et al. Heavy metal concentrations in ground beetles, leaf litter, and soil of a forest ecosystem. Ecotox. Environ. Saf. 66: 74-81 (2007).