

Olajmeghatározási módszerek 2. Rész

Mintaelőkészítés és mérési módszerek összehasonlító értékelése

Olajszennyezések okozta hosszútávú mérgező képesség (toxicitás)

Fekete Jenő*, Ritz Ferenc**

Bevezetés

A cikk első részében (Olajmeghatározási módszerek 1. Rész Mintaelőkészítés és mérési módszerek összefoglaló értékelése, MMK 71. Sz) részletesen foglalkoztunk az olajmeghatározási módszerekkel. Tárgyaltuk a különböző mintaelőkészítési módszereket, amelyek hatékonysága nagyban befolyásolja a mérési eredmények megbízhatóságát. Bemutattunk egy új, mintaelőkészítéssel egybekötött módszert. Ennek az olajmeghatározási módszernek nagy előnye, hogy a helyszínrre vihető, és ott a mérés elvégezhető. Terepi munkáknál ez rendkívül fontos, mert így a szennyezés lehatárolása gyorsan elvégezhető. A természetes helyreállítási (bioremediációs) folyamatok is a helyszínen követhetők. Minden új módszernél fontos, hogy a teljesítményelvű megközelítést helyezük előtérbe. Ez annyit jelent, hogy minden olyan módszer alkalmazható, a környezetvédelmi analitikában, amelynek analitikai teljesítményjellemzői az ajánlott módszerét elérik, és az adott célnak megfelelnek. Ezeket a módszereket a magyar szakmai nyelv egyedinek nevezi, és alkalmazásukat validáláshoz köti. A validálás, vagy szabad fordításban az elemző (analitikai) módszer érvényesítése (ellenőrzése), annyit jelent, hogy a módszerre jellemző adatokat, így a kimutatási határt, a mennyiségi meghatározás alsó határát, a linearitást, az ismétlő képességet és a pontosságot meg kell adni. Környezeti mintáknál a pontosságot a visszanyerési információ helyettesíti. Közleményünkben az új módszer érvényesítését (validálását) úgy mutatjuk be, hogy összevetjük az általánosan elfogadott infravörös spektroszkópiával (IR) és gázkromatográfiás (GC) meghatározás eredményeivel.

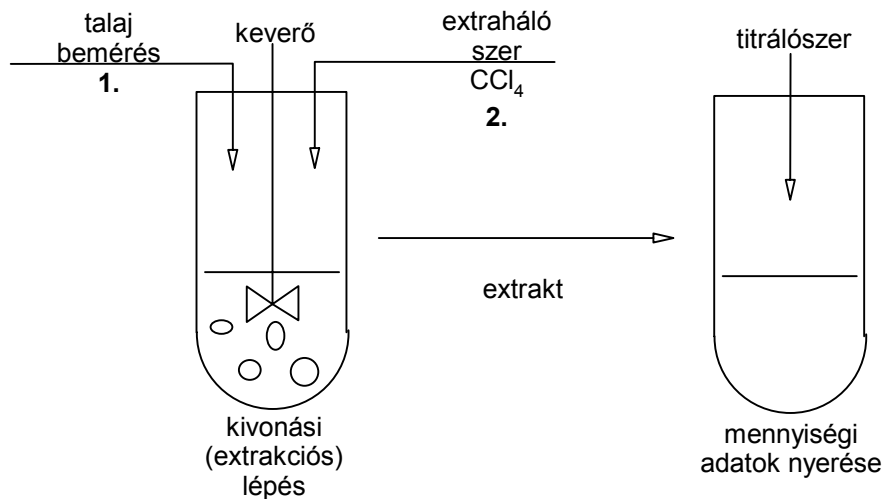
A közlemény második részében az olajszennyezések okozta toxicitás becslésének kémiai analitikai módszerekkel történő jellemzését mutatjuk be. Az ásványolaj ugyanis viszonylag nagy mennyiségben tartalmaz aromás szénhidrogéneket. Ezek közül a BTEX (**B**enzol, **T**oluol, **E**tilbenzol és **X**ilolok) és az alkilbenzolok egy része elpárolog, másik része nagyobb oldhatósága miatt a talajvízbe kerül. Ezek a kis molekulatömegű aromás szénhidrogének természetes úton könnyen lebomlanak (biodegradálódhatnak). A nagyobb gyűrűszámúak biodegradálhatósága kismértékű, és ezzel együtt mérgező hatása a táplálkozási láncban történő felhalmozódása (akkumulációja) nagyobb mértékű. Az ENSZ környezetvédelmi szervezete (UNEP) a többgyűrűs aromás szénhidrogéneket (röviden PAH-ok) az u.n. fennmaradó (perzisztens) szerves szennyezők közé sorolta.

Mintaelőkészítés és mérési módszerek összehasonlító értékelése

Az érvényesítés (validálás) célja a talaj olajtartalmának meghatározása az új oxidimetriás eljárással. Az eljárás eltér a többi módszertől, mert az olajkivonás (extrakció) összekötött a méréssel, így ebben az értelemben magán viseli az on-line technika bizonyos vonásait. Az infravörös (IR), az UV és a gázkromatográfiás (GC) meghatározásnál – kivéve az automatikus gőztér-gázkromatográfiást (HS-GC) – az extrakció és a mérés térben és/vagy időben különválasztott, általános értelemben ekkor off-line megoldásról beszélünk. A két eljárás közötti eltérést az 1. és a 2. ábrán szemléltetjük:

* BME Ált.Kém.Anal. Tsz.

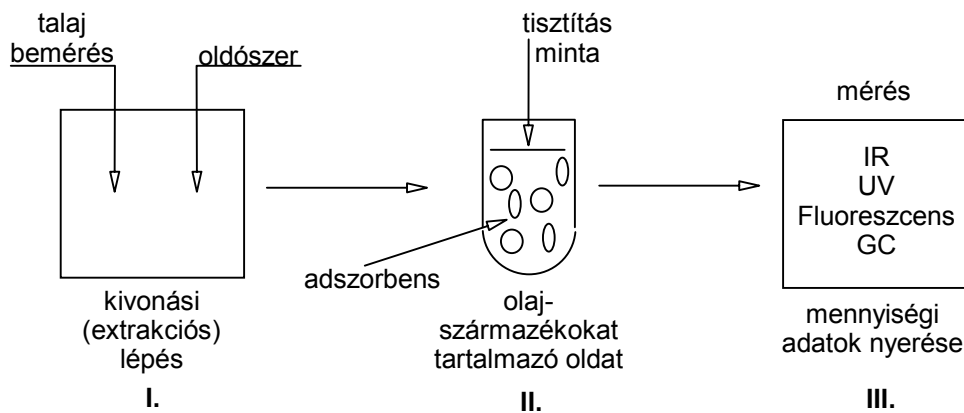
** Richter G. Rt. Környezetvédelmi O.



1. ábra

Az oxidimetriás olaj meghatározás elvi ábrája. A minta bemérése után egy lépésben történik az olajkivonás és fázis szétválasztás, majd az extrakt titrálása terepi, vagy laboratóriumi körülmények között.

Az IR, UV és GC méréseknél az olajkivonás és mérés között be kell iktatni egy mintatisztítási lépést. Ennek célja, hogy az apoláris és nem nyersolaj termékeket, például huminanyagokat, növényi olajokat, a mérés előtt a mintából eltávolítsuk. Ezzel a lépéssel a mérési láncot megszakítjuk (2. ábra).



2. ábra

Az általánosan alkalmazott olaj meghatározási módszerek elvi ábrája. Az I. és III. lépés közvetlen kapcsolata megszakított a II. mintatisztítási lépéssel.

A második nagy különbség az oxidimetriás és az általánosan alkalmazott olaj meghatározási módszerek között a kalibrációban rejlik. Az IR, UV és GC módszereknél a mennyiségi adatot úgy kapjuk, hogy adott töménységű (koncentrációjú) olaj minta jelét vetjük össze a tisztított kivonattal (extraktumnál) kapottal. **Ez a módszer mindaddig megbízható eredményt ad, amíg a mérendő és a kalibráló elegy összetétele megegyezik, és a jel nagyság egyértelműen megállapítható.** Az előzőekben megadottak jelentik a (kalibráló elegy) kiértékelés bizonytalanságát, az általánosan alkalmazott és ajánlott módszerek korlátait. Szükséges tehát, hogy bővebben kifejtjük ezeket.

A kalibráló elegy és a kivonat (extraktum) összetételében – kivéve a friss, maximálisan 1-2 nappal a szennyezés után vett mintáknál – még akkor is eltérés van, ha szennyezőt

alkalmazunk anyagminta (referencia), vagy viszonyítási anyag (standard) oldatként. Ebből adódóan a számított olajtartalom jelentősen eltérhet a valódi értéktől. Vegyük példaként az IR és UV meghatározási módszereket. Az IR meghatározásnál az eredményeket a $-CH_2-$ csoport adott rezgésszámnál (2925cm^{-1}) mért fényelnyeléséből számolják, és/vagy összekapcsolják (kombinálják) az aromás csoportokra jellemző frekvencián mért adatokkal. Az UV meghatározásnál azt használjuk ki, hogy a több tízezer szénhidrogénből álló olaj tartalmaz aromás szénhidrogéneket, amelyek 250nm körüli hullámhossz tartományban fényt nyelnek el. A fluoreszcenciás elven történő meghatározásnál az alapjelenség az, hogy a többgyűrűs aromás szénhidrogének, vagy az angol betűszó alapján általánosan ismert PAH-ok fény besugárzást (gerjesztést) követően az elnyelt fényt nagyobb hullámhosszon kisugározzák (emittálják). A leírt alapelvek alapján mindaddig pontosan lehet anyagmennyiséget meghatározni, a minta összetétele állandó, és időben nem változik.

A környezetünkbe kikerülő olaj azonban a biológiai folyamatok eredményeképp állandóan változik. Az olajlebontás, és ezzel az összetétel változását a környezetszennyezés után, részletesen tanulmányozták az Alaszkában, 1989. március 24-én bekövetkezett balesetet követően. Ekkor $258\,000$ hordó ($1\text{ hordó} = 110\text{ liter}$) olaj ömlött a tengerbe. A hőmérséklet fagypont alatt volt, ennek ellenére a mikroorganizmusok száma pár nap alatt nagyságrendekkel nőtt, jelezve, hogy új „szénforrás” jelent meg a területen. Az analitikai módszer számára ebből, és más szennyezések után végzett kutatómunkákból lényeges tanulság, hogy az eltérő szerkezetű szénhidrogének lebontási sebessége nagyságrendekkel különbözik. A nyílt szénláncú szénhidrogének természetes lebomlásának sebessége nagyságrendekkel nagyobb, mint a többgyűrűs szénhidrogéneké (PAH). Anélkül, hogy a részletekbe, majd a PAH-ok forrásainak vizsgálatába belemennénk, hadd hívjuk fel a figyelmet a Peter G Wells, James N. Buttler és Jane S Hughes szerkesztette „Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters” című összefoglaló könyvre, amelyet az ASTM adott ki (ASTM publication code number (PCM): 04-012190-16, contains papers presented on the Third Symposium on Environmental Toxicology and Risk Assessment, held in Atlanta, Georgia on 26-28 April 1993). A végeredmény minden esetben az aromás szerkezetű szénhidrogének relatív mennyiségének növekedése.

Az olajtartalom (talaj, víz) meghatározásánál ugyanolyan biológiai folyamatokon átvitt minták adnák a műszer kalibrációjához szükséges referenciaanyagokat. Ez legalább két okból nem lehetséges: egyrészt az analitikai laborok nem készültek fel ilyen fajta „referenciaanyag” előállítására, másrészt lehetetlen a természetben lejátszódó biológiai folyamatok modellezése laboratóriumi körülmények között. Az olajtartalom meghatározása oldaláról nézve ez annyit jelent, hogy IR meghatározásnál a valósnál kisebb érték mérése, míg az UV és fluoreszcens meghatározásnál nagyobb történik.

Tekintettel arra, hogy a fenti megállapítások döntőek az olajmennyiség megítélésénél, szükségesnek látjuk a levont következtetések bizonyítását. Az IR módszernél a biodegradált olajnál a $-CH_2-$ sávok intenzitása csökken az aromásokhoz képest, mert a nyílt szénláncú szénhidrogének a legkönnyebben hozzáférhetők a mikroorganizmusok számára. Így az erre a csoportra történő kalibrációnál az egységnyi anyagmennyiségre nagy jelet, azaz nagy érzékenységet kapunk. Az aromás elnyelésre történő kalibrációt viszont nem tudjuk elvégezni, mert nem tudjuk, hogy mennyire dúsultak fel az alifásokhoz képest. Minél nagyobb a biodegradáció mértéke, annál kevésbé lehet az egyes összetevőket a kromatogramon megkülönböztetni. A burkoló görbe pontos kiértékelését nehezíti, hogy a hőmérséklet változás miatt nem tudjuk az alapvonal pontos helyét. (3. ábra).

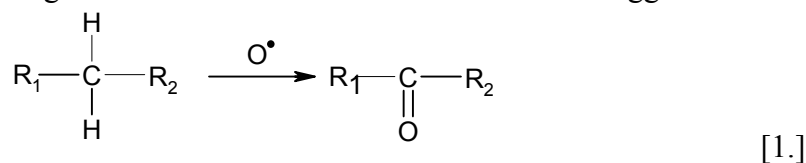


3. ábra

A „kolonna vérzés” és szénhidrogének okozta jel a lángionizációs érzékelőben (detektorban) (FID).

A hőmérséklet növelésével a „kolonna vérzés” és ezzel a FID jele exponenciálisan nő. A szénhidrogén összetétel (profil) a biodegradációval a nagyobb hőmérsékletek felé hosszabb (retenciós idő) tolódik el. Így a látszólagosan elfogadott megállapodás, hogy a kalibrációnál és, a minta mérésénél elkövetett hibák kiegyenlítik egymást, tarthatatlan.

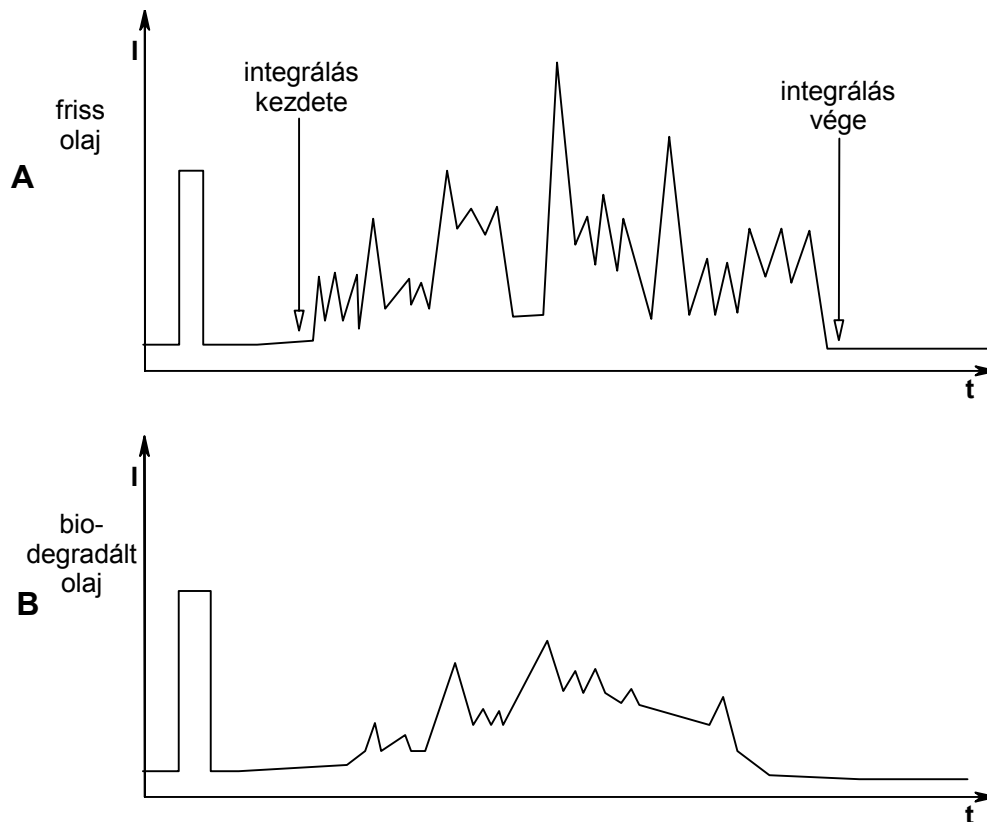
Az ajánlott (köznapi életben szabványos) módszerekkel kapott adatok eltérő eredményeket adhatnak. Az oxidimetriás módszerrel kapott eredmények megadásánál az olajtartalom megadása az oxidálható szénatomok számától függ:



Az [1.] folyamat alapján elméletileg számítható az összes szénhidrogén tartalom, függetlenül attól, hogy alifás, telítetlen, vagy aromás szénhidrogénekről van szó. Ahhoz, hogy az új olaj meghatározási módszerrel kapott eredmények összehasonlíthatók legyenek az ajánlottakkal, friss, nem biodegradált modellszennyezések szükségesek. A módszer érvényesítését (validálását) gázolajjal szennyezett talajvizsgálatokkal végeztük el.

Az UV és fluoreszcens módszernél ismételtelen fellép a kalibrációs probléma. Az aromás szénhidrogének relatív mennyisége a gyűrű tagszámmal arányosan nő. Általában elmondható, hogy 3 gyűrűig (antracénig) az aromás szénhidrogének biológiai hozzáférhetősége jó. Például az alkil-benzolok és naftalinok lebontása talajban, kerozinból, nagy mértékű, a kisebb mennyiségű fenantréné és benz(a)piréné kis mértékű. Egyes irodalmak szerint a benz(a)pirén felezési ideje talajban több mint 12 év. Mindezekből következik, hogy egy ipari termékre, vagy mesterségesen összeállított olajra történő kalibrációnál kisebb jelet kapunk. Az eredmények kiszámolásánál ez a valóságosnál nagyobb olajtartalmat eredményez. Ezen nem változtat az sem, ha háromdimenziós fluoreszcens módszert használunk. Ez ugyan segíti az egyes PAH összetevők azonosítását, de a kalibrációs alapproblémát nem oldja meg.

Gázkromatográfiás mérésnél a jel nagyság megállapítása okoz kiértékelési problémát. A 4. ábrán ezt kívánjuk bemutatni.



4. ábra
Friss (A) és biodegradált (B) olaj kromatogramja

A fentiek alapján remélhetőleg a nem vegyész, és különösképpen nem mérnöki környezetvédők számára is világossá vált, hogy az „olajszennyezés” mértéke az analitikai módszer függvénye. Természetesen mi azokról az olajszennyezésekről beszélünk, amikor a kiömlött olaj nem ad külön fázist. Ezek az esetek a súlyos üzemzavar (ún. havária) kategóriába tartoznak, és megítélésük eltérő. Az új módszer előnyeit (és hátrányait) a fentiek tükrében kívánjuk bemutatni. Fenntartjuk, és végig következetesen kívánjuk képviselni azt az álláspontot, hogy nem lehetséges egyetlen, „üdvözítő” módszer olyan összetett szennyezés megítélésénél, mint a köznapiban értelemben „egyszerűnek” vett olajszennyezések.

Oxidimetriás (terepi) módszer érvényesítése (validálása)

Ahhoz, hogy egy módszert megbízhatónak ítéljünk, az US-EPA (United States – Environmental Protection Agency) alapelvét (stratégiáját) kell elfogadnunk. Az US-EPA által megfogalmazott elv szerint, a szennyezések megítélésénél, vagy általánosabban vett környezeti analitikai méréseknél, minden olyan módszer alkalmazható, amely az ajánlott módszerek analitikai teljesítményjellemzőit eléri. Az analitikai teljesítményjellemzők a környezeti analitika szempontjából a következők:

kimutatási határ (Limit of Detection, LOD)

mennyiségi meghatározás alsó határa (Limit of Quantification, LOQ)

ismételhetőség (Precision)

pontosság* (Accuracy): környezetvédelmi analitikai szempontból a pontosságot a modell elejében végrehajtott visszanyerési információ alapján ítéljük meg

Általános értelemben vett analitikai teljesítményjellemzők közé tartozik még a **linearitás**, és a **mérési tartomány** vizsgálata is. Azon mérgező (toxikus) anyagok meghatározásánál, amelyek kis mennyiségben is egészség károsítók, „nem lényeges”, hogy milyen nagy töménység (koncentráció) tartományban adnak egyenes arányban jelet a koncentrációval. A „nem lényeges” meghatározás arra vonatkozik, hogy nagy koncentrációjú előfordulásuk esetén már katasztrófáról kell beszélnünk. Erre példa a **Sovetóban** bekövetkezett dioxin kibocsátás. Analitikai szempontból tehát lényeges lehet a lineáris mérési tartomány meghatározása, gyakorlati szempontból viszont nem lényeges. Mindezek figyelembevételével először a módszer validálását, majd más módszerekkel történő összevetését (verifikálását) adjuk meg. Az oxidimetriás eljárás validálásánál az analitikai módszerek nyomon követhetőségi követelményét figyelembe véve megadjuk a mérési körülményeket és a kapott eredményeket.

Minták készítése

Gázolaj viszonyítási anyag (standard) sorozat készítése

25 ml-es csiszolatos mérőlombikba széntetrakloridot töltünk. majd 120 µl, 60 µl, 12 µl gázolajat adunk hozzá Hamilton fecskendővel. Ezt követően széntetrakloriddal jelleg töltjük a lombikokat. A két kisebb koncentrációjú oldatot 25-szörösére hígítjuk.

50 cm³ gázolaj tömegét megmérve az 38,726 gramm, ami 0,7745 g/cm³ sűrűséget jelent. Ezt az adatot használjuk fel a gázolaj standard sorozat koncentrációjának kiszámításához, amely a következő táblázatban található.

Minták neve	Koncentráció (mg/l)
G1	3718
G2	1859
G3	372
G4	74,3
G5	14,9

1. táblázat: Gázolaj standard sorozat koncentrációja

Talajminták készítése

Erdeitalaj minta készítése:

Talajminta eredete: Hármashatár-hegy

* A pontosság (accuracy) magyar megfelelője időről időre változott, nevezték: torzítatlanságnak, helyességnek. Tartalmi szempontból a valódi értéktől való eltérést jelenti. Matematikai szempontból a valódi érték alapvető tulajdonsága, hogy megismerhetetlen.

Mintavétel időpontja: 2000. 06. 23.

A talajminta a mintavételt követően szűrőpapíron, vékony rétegben kiterítve lett légszárazra szárítva, amivel párhuzamosan történt a szárazanyag tartalom meghatározása is. A vizsgálathoz tiszta, száraz mérőedénybe bemértünk 5,6400 g nedves talajt, amit ezt követően 120°C-os szárítoszekrényben tömegállandóságig szárítottunk. A szárítás után exsikkátorban hűtöttük szobahőmérsékletűre, majd analitikai mérlegen meghatároztuk a száraz talaj tömegét, ami 3,9660 g lett. Ebből a nedvesség tartalom számítható, ami 30%(m/m). Ez azért fontos, mer a talaj sorozat elkészítése után a természetes nedvesség tartalom beállítása szükséges és megadott koncentrációk is nedves mintára vonatkoznak.

Ezt követően dörzsmozsárban elaprítottunk, majd 0,5 mm lyuk átmérőjű szitán leszitáltunk a kiszárított talajmintából körülbelül 3 kg-t, majd ezután készítettük el, a modell mintákat. Ez a töményebb koncentrációkból történő hígítással történt, amit a nedvesség tartalom beállítása követett. A hozzáadandó vizet a következő képlettel számítottuk:

$$\text{Hozzáadandó víz mennyisége (g)} = (\text{minta tömeg}/0,7) - \text{minta tömeg}$$

Minta neve	Névleges koncentráció mg/kg	Bemért száraz talaj g	Hozzáadott gázolaj g	Hozzáadott mennyiség és koncentráció	Hozzáadott víz g	Valós koncentráció mg/kg
T/1	10000	415,8	6		108,8	9722
T/2	5000	140		140g 10000	120	4979
T/3	1000	252		28g 1000	108	996
T/4	100	252		28g 1000	108	99,60
T/5	10	252		28g 100	120	9,96

2. táblázat: Erdőtalajminták készítése, hígítási sora

Az elkészítés közben a következőkre kell ügyelni:

a gázolaj hozzáadása után a mintát egy napig, megfelelő időközönként, erősen rázogatva homogenizálni kell;

ugyanígy homogenizálni kell a hígítással készülő mintákat is;

a víz hozzáadását követően érdemes 2-3 órát pihentetni a mintát, és csak ez után homogenizálni;

mivel a hosszabb idejű tárolás csak fagyasztott állapotban valósítható meg bomlás nélkül, a mérés elkezdésének gyorsítása céljából érdemes a mintákat fagyasztás előtt a vizsgálandó mennyiség szerint kis adagokba szétosztani, és így csomagolva tárolni.

Humuszos talajminták készítése:

A minták készítésének folyamata megegyezik az előzőekben megadottal, és ugyanazokra a hibalehetőségekre kell figyelni. A nedvességtartalom ebben az esetben 16 %.

Minta neve	Névleges koncentráció mg/kg	Bemért száraz talaj g	Hozzáadott gázolaj g	Hozzáadott mennyiség és koncentráció	Hozzáadott víz g	Valós koncentráció mg/kg
T/1	10000	415,8	6		48	12015

T/2	5000	140		140g 10000	53	5990
T/3	1000	252		28g 1000	48	1198
T/4	100	252		28g 1000	48	119,8
T/5	10	252		28g 100	53	11,98

3. táblázat: Humuszos talajminták készítése, hígítási sora

Homokminták készítése:

A minták készítésének folyamata megegyezik az előzőekben megadottal, és ugyanazokra a hibalehetőségekre kell figyelni. A homokmintáknak nem volt nedvesség tartalma, így a mintakészítés során ezt nem kellett figyelembe venni.

Minta neve	Névleges koncentráció mg/kg	Bemért száraz talaj g	Hozzáadott gázolaj g	Hozzáadott mennyiség és koncentráció	Hozzáadott víz g	Valós koncentráció mg/kg
T/1	10000	415,8	6		-	14270
T/2	5000	140		140g 10000	-	7112,5
T/3	1000	252		28g 1000	-	1422,5
T/4	100	252		28g 1000	-	142,25
T/5	10	252		28g 100	-	14,225

4. táblázat: Homokminták készítése, hígítási sora

Extraktív módszerek

Gyorsított oldószeres extrakció (Accelerated Solvent Extraction, ASE)

Azokat a talajmintákat, melyeknek volt nedvesség tartalma, izzítással aktivált alumíniumoxiddal eldörzsölve szárítjuk. Az ismert összetételű keverékből ismert mennyiséget mérünk be a készülék saválló acél extraháló cellájába, majd ez behelyezzük a készülék be. Az extraktív módszer paraméterei a következők voltak:

Extraháló elegy: aceton-hexán (1:1)
Nyomás: 7,03 bar (102 psi)
Hőmérséklet: 100 °C
Fűtési idő: 5 perc
Statikus idő: 5 perc

Extrakt végtérfogat: kb. 18 ml

Az extraktumról az oldószeranyagot, a minél kíméletesebb bepárlás érdekében, szívófülkében 1 éjszaka alatt párologtattuk el. A szennyezőket 10 ml széntetrakloridban oldottuk vissza és a mérésig lezárva tároltuk.

Ultraszónusos extrakció

Feltároló edénybe 5 gramm talajt mértünk jelölt és kezeletlen talajokból egyaránt. 10 ml széntetrakloridot öntünk hozzá. Kézzel jól összerázzuk és 25 percre ultraszónusos fürdőbe tesszük. Ezt követően 20 ml-es kis üvegbe töltjük át a további vizsgálatokra.

Az előkészítést szárítószerrel elkevert (későbbiekben UH1) és szárítószer-mentes (későbbiekben UH2) esetben is elvégeztük.

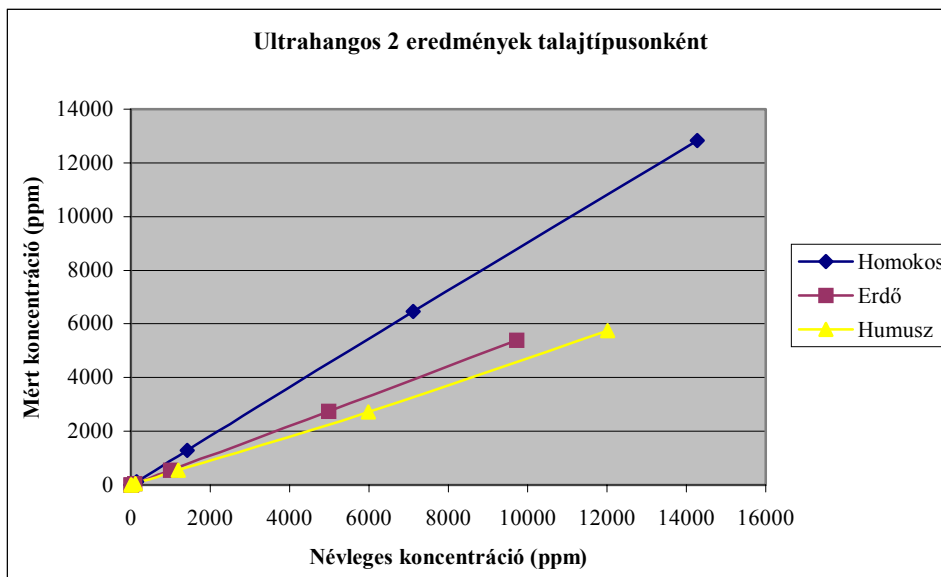
Habosítás extrakció

Feltároló edénybe bemérünk 5 gramm gázolaj hozzáadásával szennyezetlen talajt, 12 ml CCl_4 -ot adunk hozzá mérőhengerrel, és 10 percig állni hagyjuk. Ezután gyors fordulatszámú kis keverő segítségével kb. fél percig kevertetjük, majd 1,5 ml H reagenst adunk hozzá. Ismét kevertetjük kb. 1 percig, az edényt úgy mozgatva, hogy a keverő fej időnként az elegy felszíne fölé emelkedjen, majd érintse az edény alját is. A krémszerűvé váló talajról a széntetrakloridot leöntjük vizsgálat céljára. Előfordulhat, hogy az extrakt nem különíthető el rendesen, ekkor az elválás néhány csepp P-reagens hozzáadásával könnyíthető meg.

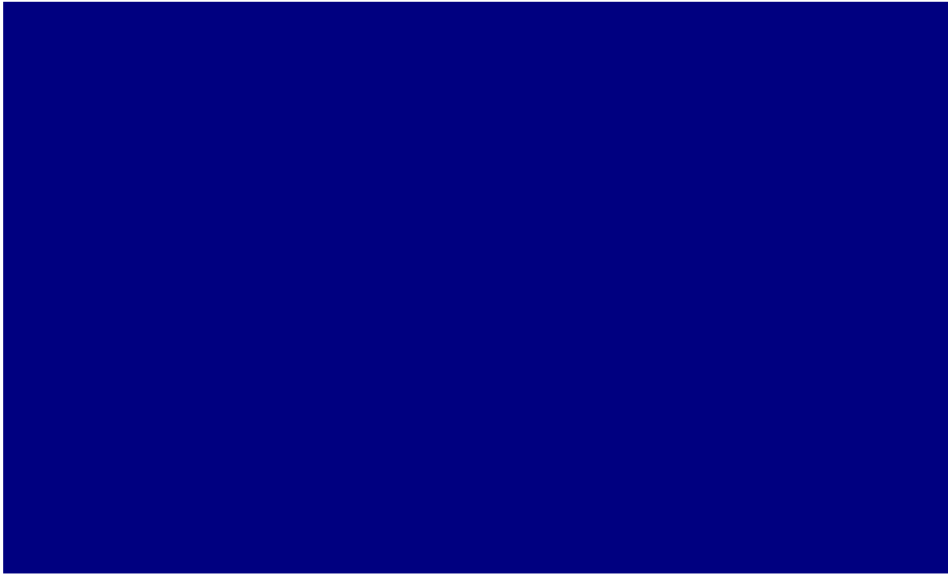
Vízminták vizsgálata

Az eljárás lehetőséget ad talajvíz minták szénhidrogén tartalmának meghatározására, akár a helyszínen, akár laboratóriumi körülmények között. A mérés teljesen azonos a talajminták mennyiségi meghatározásával. Az ott használatos eszközök a talajvíz analízis során is alkalmazhatóak, különbség mindössze a mintaelőkészítés folyamatában van.

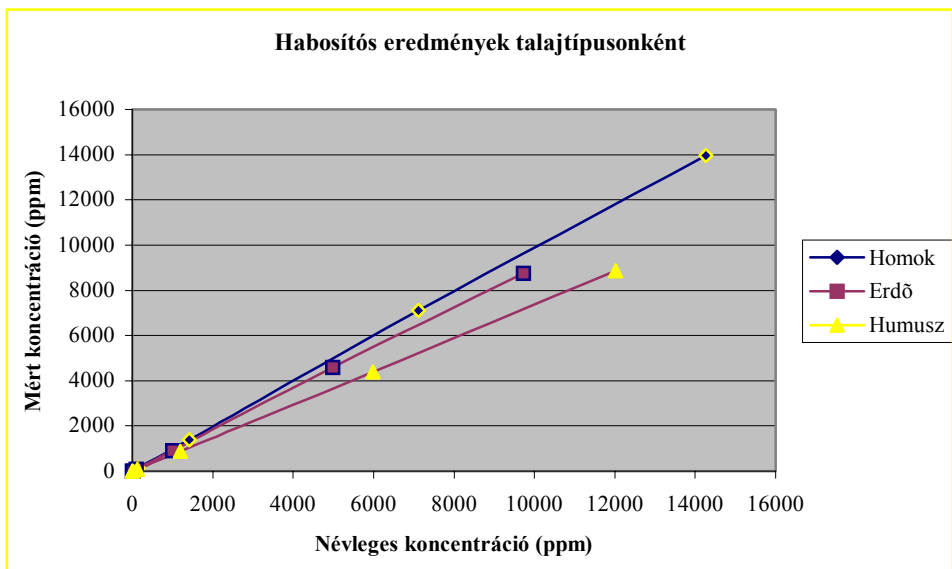
Talajtípus befolyásoló hatása az extrakció hatásfokára



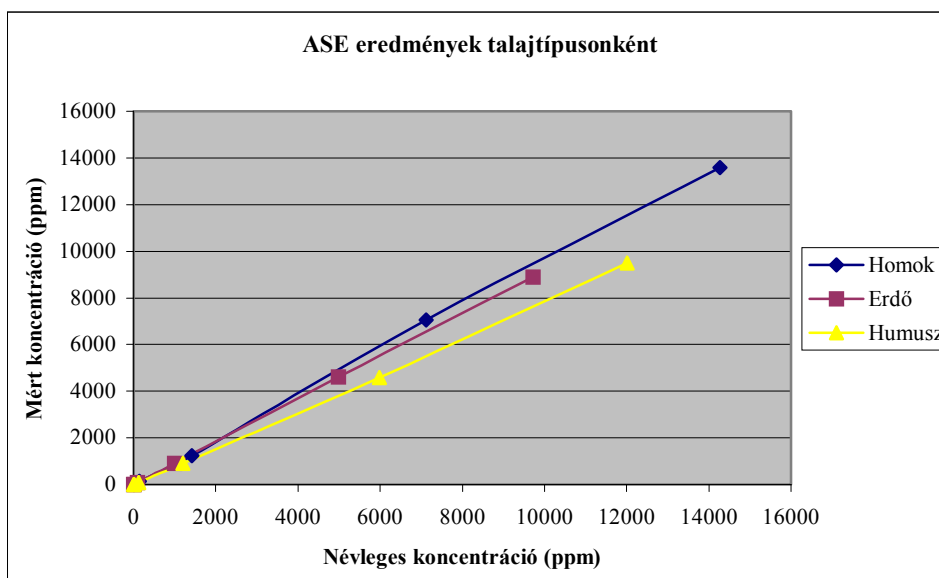
1. diagram: Szárítószer mentes ultraszónusos extrakciók eredményei



2. diagram: Szárítószeres ultrahangos extrakciók eredményei



3. diagram: Habosítás extrakciók eredményei



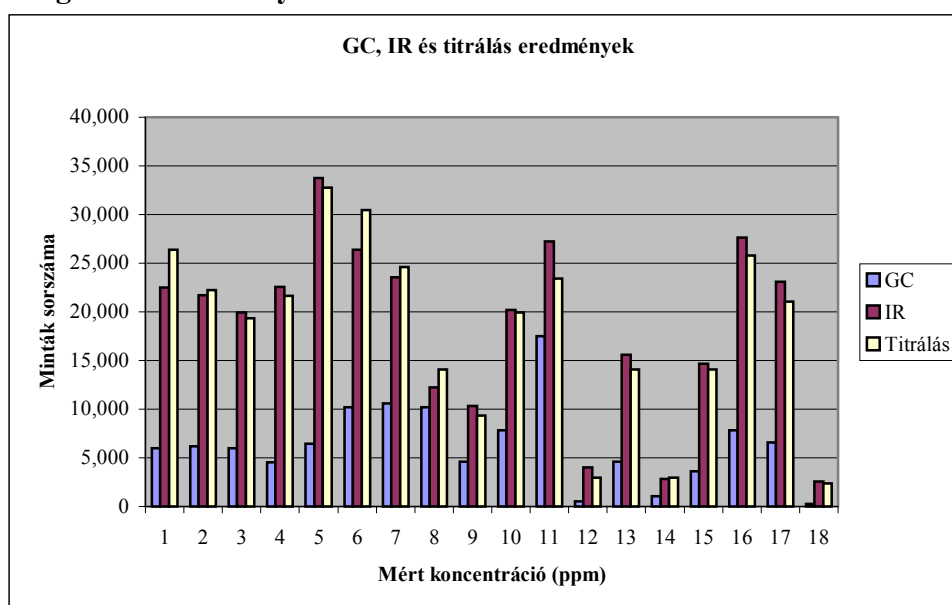
4. diagram: ASE vizsgálatok eredményei

Amint ez a fenti ábrából is kiderül a leghatékonyabb extrakciót a homokminták esetén értük el. Az egyenletes szemcse méret, az adszorpciót okozó szerves eredetű tápanyagok (humanyagok) hiánya, igen hatékony kinyerést tesz lehetővé. Mivel a szemcsék nem tapadnak olyan szorosan, mint a másik két talaj típus esetén, még az ultrahangos extrakció is igen jó hatásokkal alkalmazható.

Erdei talajminták esetén az kinyert mennyiség már alacsonyabb, aminek oka az erőteljesebb adszorpció, a bizonyos mértékben már megtalálható humanyagokhoz történő kötődés.

A legalacsonyabb visszanyerést az igen magas humanyag tartalmú kerti-humusz talaj esetén tapasztaltunk.

Gázkromatográfias eredmények



5. diagram: Gázkromatográfias IR spektrometriás és titrálás eredményei „éles” talajminták esetén

A valós (éles) talajminták vizsgálatainak eredményeiből azt a következtetést vontuk le, hogy a GC mérések eredményei a legkevésbé megbízhatók. Ez főként abban az esetben jelentkezett, amikor nem friss, hanem akár csak 2-3 napja kikerült szennyezésről van szó. Amint az a fenti diagrammon jól látható, a GC az esetek többségében még csak meg sem közelíti a másik két módszer eredményeit. Ez az irányzat mutatkozott a többi, nagyjából 500 minta esetén is, melyek eredményeinek egy része a mellékletben megtalálható.

Humuszos talajminták eredményei

Az ultrahangos és habosítós extrakciók során három, az ASE (Accelerated Solvent Extraction) esetében, csak két párhuzamos előkészítést végeztünk, minden talajminta esetében.

Titrlás és IR spektrometriás eredmények korrelációjának ellenőrzése

Névleges koncentráció (ppm)	Mért koncentráció (ppm)		Visszanyerés (%)	
	Titrlás	IR	Titrlás	IR
0	0	0		
11,978	6,19	5,95	51,70	49,69
119,78	50,78	49,29	42,40	41,15
1197,8	547,45	526,43	45,70	43,95
5989,5	2713,28	2720,00	45,30	45,41
12015	5738,88	5511,67	47,76	45,87

5. táblázat: Ultrahang 1 vizsgálat eredményei humuszos talajnál

Névleges koncentráció (ppm)	Mért koncentráció (ppm)		Visszanyerés(%)	
	Titrlás	IR	Titrlás	IR
0	0	0		
11,978	7,48	7,66	62,44	63,91
119,78	68,86	69,08	57,49	57,67
1197,8	669,54	672,40	55,90	56,14
5989,5	3494,14	3303,67	58,34	55,16
12015	6968,75	7134,68	58,00	59,38

6. táblázat: Ultrahangos 2 vizsgálat eredményei humuszos talajnál

Névleges koncentráció (ppm)	Mért koncentráció (ppm)		Visszanyerés (%)	
	Titrlás	IR	Titrlás	IR

0	0	0		
11,978	9,51	9,14	79,41	76,33
119,78	86,21	86,29	71,97	72,04
1197,8	877,37	890,70	73,25	74,36
5989,5	4386,02	4407,55	73,23	73,59
12015	8867,20	8781,81	73,80	73,09

7. táblázat: Habosítós extrakció eredményei humuszos talaj esetén

Névleges koncentráció (ppm)	Mért koncentráció (ppm)		Visszanyerés (%)	
	Titrálás	IR	Titrálás	IR
0	0	0		
11,978	9,69	9,30	80,87	77,65
119,78	90,65	87,13	75,68	72,74
1197,8	903,59	897,21	75,44	74,90
5989,5	4575,83	4525,08	76,40	75,55
12015	9508,41	9122,23	79,14	75,92

8. táblázat: ASE eredmények humuszos talaj esetén

Amint azt a fent látható eredmények szemléltetik a két mennyiségi mérési módszer szinte teljesen azonos eredményt szolgáltat, így az extrakciók összehasonlítása mind két esetben megtörténhet. Az eredmények azt is alátámasztják, a titrálással történő olaj meghatározásnak létjogosultsága van a napjainkban alkalmazott mérési módszerek mellett.

Extrakciós eljárások összehasonlítása humuszos talajminták esetén

A vizsgált extrakciós eljárások mind a két mérési módszer esetén azonos eredményt adnak. A legjobb extrakciós hatásfok az ASE esetén tapasztalható, amint az várható is volt az igen agresszív körülmények miatt. Feltevésünk, miszerint a habosítós extrakcióval is igen jó hatásfokú kinyerés valósítható meg, igazolódott. A két előkészítési módszerrel azonos hatásfokú kinyerés érhető el. Figyelembe véve a két berendezés beruházási, üzemeltetési és egyéb költségeit, a habosítós extrakció igen hatékonyan alkalmazható. Mindazonáltal ennél a talajtípusnál a két leghatékonyabb módszer által is csak 70% körüli visszanyerés valósítható meg. Ennek oka azonban a talaj szerkezete, amire később részletesebben is kitérek. Ez a hatásfok azonban még így is 20-25%-kal magasabb az ultrahangos extrakciók eredményeihez képest.

Homokminták eredményei

A vizsgálatok során az ultrahangos és habosítós előkészítésnél három, az ASE-nél két párhuzamos mérést végeztünk.

Titrálás és IR spektrometriás eredmények korrelációjának vizsgálata

Névleges koncentráció	Mért koncentráció (ppm)	Visszanyerés (%)
-----------------------	-------------------------	------------------

(ppm)	Titrlás	IR	Titrlás	IR
0	0	0		
14,225	13,87	13,81	97,52	97,08
142,25	128,81	129,76	90,55	91,22
1422,5	1284,95	1283,10	90,33	90,20
7112,5	6461,12	6368,33	90,84	89,54
14270	12824,64	12464,05	89,87	87,34

9. táblázat: Ultrahangos extrakció eredményei homokminták esetén

Névleges koncentráció (ppm)	Mért koncentráció (ppm)		Visszanyerés (%)	
	Titrlás	IR	Titrlás	IR
0	0	0		
14,225	14,27	14,29	100,31	100,43
142,25	140,01	137,46	98,42	96,63
1422,5	1396,07	1335,43	98,14	93,88
7112,5	7097,47	6906,00	99,79	97,10
14270	13960,70	13882,00	97,83	97,28

10. táblázat: Habosítós extrakció eredményei homokminták esetén

Névleges koncentráció (ppm)	Mért koncentráció (ppm)		Visszanyerés (%)	
	Titrlás	IR	Titrlás	IR
0	0	0		
14,225	12,44	11,61	87,47	81,61
142,25	136,66	116,17	96,07	81,66
1422,5	1233,41	1131,39	86,71	79,54
7112,5	7051,60	6498,93	99,14	91,37
14270	13578,35	11849,67	95,15	83,04

11. táblázat: ASE vizsgálat eredményei homokminták esetén

Extrakciók összehasonlítása homokminták esetén

Az extrakciók hatásfoka, még az ultrahangos esetben is, lényegesen magasabb, mint erdei és humuszos minták esetén, közel 95%. Ennek több oka lehet, az egyenletesebb szemcseméret mellett például a nagyobb adszorpciót okozó huminanyagok hiánya.

Összefoglalva a munka során tapasztaltakat, általánosan elmondható, hogy minél magasabb egy talaj szerves-, huminanyag tartalma, a szénhidrogén szennyezés kinyerhetősége, annál alacsonyabb. A vizsgált extrakció típusok közül a leghatékonyabbnak az ASE mellett a habosítós módszer bizonyult. Ezzel sikerült a célkitűzésben írtakat igazolni, miszerint ez az

új, olcsó, gyors módszer igen hatékony, sőt, felveszi a versenyt napjaink modern, sokszor igen költséges technikáival.

Vízminták eredményei

Mind a három víz minta esetében két párhuzamos előkészítést és mérést végeztünk. Az eredmények értékelése során a viszonyítási koncentrációt az IR eredményei szolgáltatják. Ezt az teszi lehetővé, hogy az IR spektrometria szabvány módszer.

Mérések korrelációjának ellenőrzése

Korreláció ellenőrzése Duna víz esetén

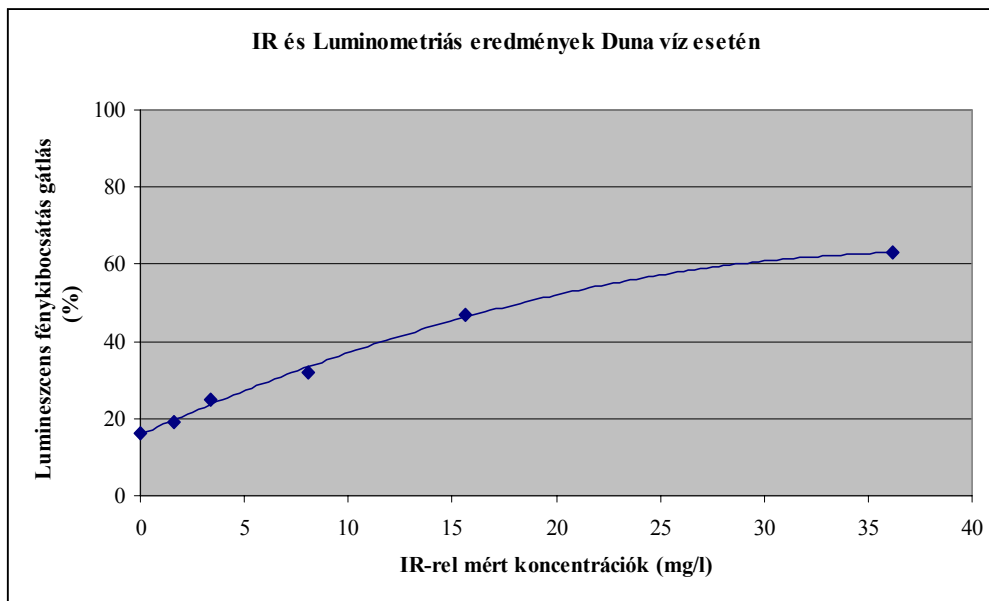
Minta szám	Titrlás	IR	Lumino- metria
1	0	0	16
2	1,79	1,65	19,00
3	4,14	3,36	25,00
4	8,66	8,10	32,00
5	16,73	15,64	47,00
6	37,65	36,20	63,00

12. táblázat: Duna víz esetén mért gázolaj koncentrációk (mg/l) és gátlás értékek (%)



6. diagram:

IR spektrometriával és titrlással mért gázolaj koncentrációk, mesterségesen szennyezett Duna vízben



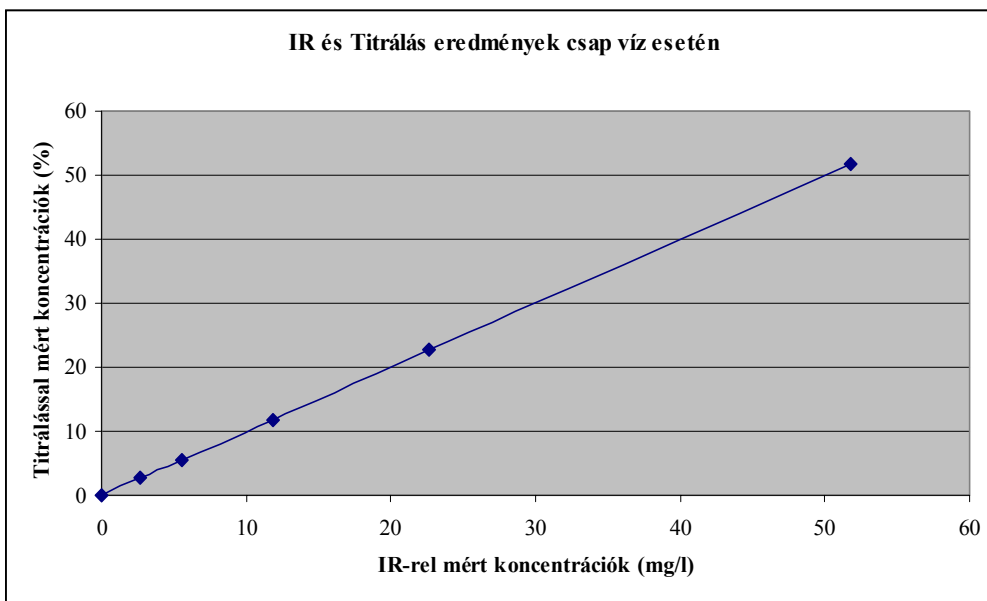
7. diagram:

Szennyezett Duna víz Lumineszcens fénykibocsátásának gátlása a koncentráció függvényében

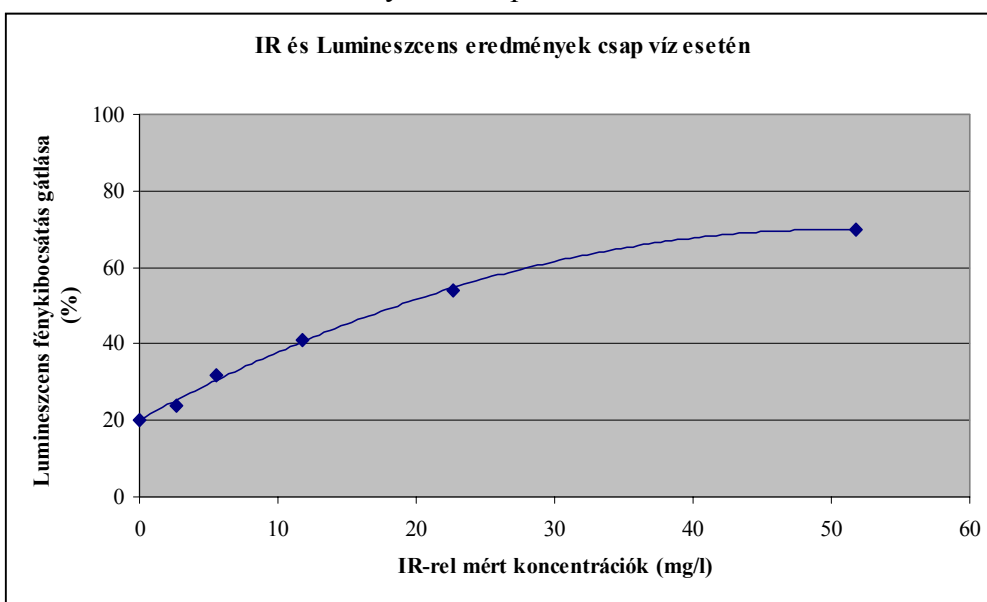
Korreláció ellenőrzése csapvíz esetén

Minta szám	Titrálás	IR	Lumino-metria
1	0,00	0,00	20,00
2	2,63	2,37	24,00
3	5,50	4,30	32,00
4	11,80	9,74	41,00
5	22,66	20,92	54,00
6	51,80	48,98	70,00

13. táblázat: Csapvíz esetén mért gázolaj koncentrációk (mg/l) és gátlás (%) értékek



7a. diagram:
IR spektrometriával és titrálással mért gázolaj koncentrációk, mesterségesen szennyezett csap vízben



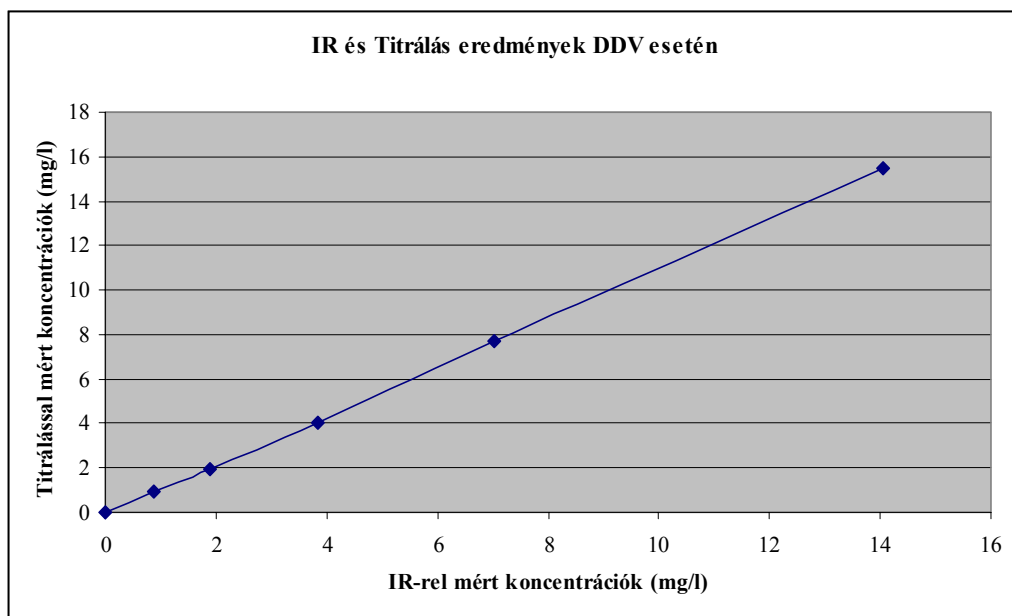
8. diagram:
Szennyezett csap víz lumineszcens fénykibocsátásának gátlása a koncentráció függvényében

Korreláció ellenőrzése ioncserélt víz (DDV) esetén

Minta szám	Titrálás	IR	Lumino-metria
1	0,00	0,00	14,00
2	0,94	0,88	15,00
3	1,93	1,88	18,00
4	4,05	3,83	27,00

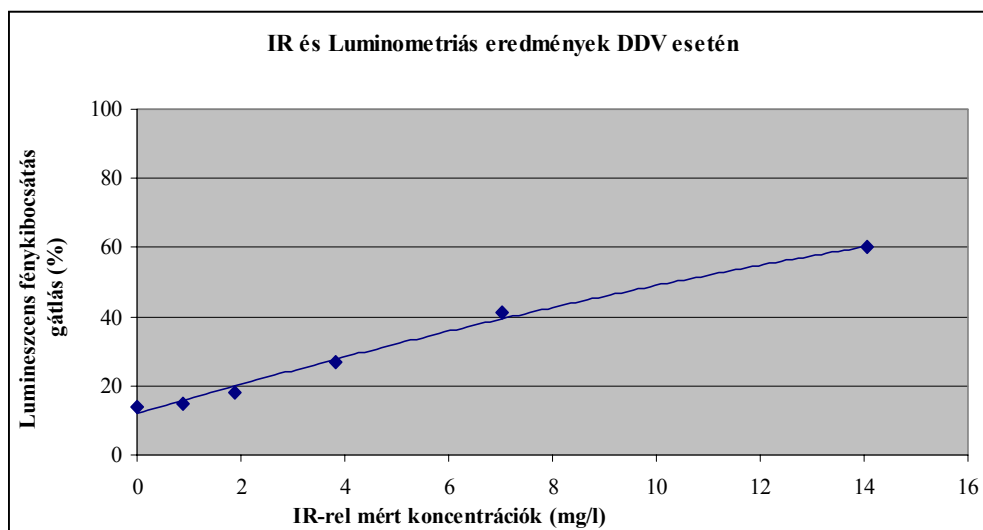
5	7,68	7,03	41,00
6	15,47	14,04	60,00

14. táblázat: Szennyezett ioncserélt víz esetén mért gázolaj koncentrációk (mg/l) és gátlások (%)



9. diagram:

IR spektrometriával és titrálással mért gázolaj koncentrációk, mesterségesen szennyezett ioncserélt vízben



10. diagram:

Szennyezett csap víz lumineszcens fénykibocsátásának gátlása a koncentráció függvényében

A vizsgálati eredmények összefoglalása

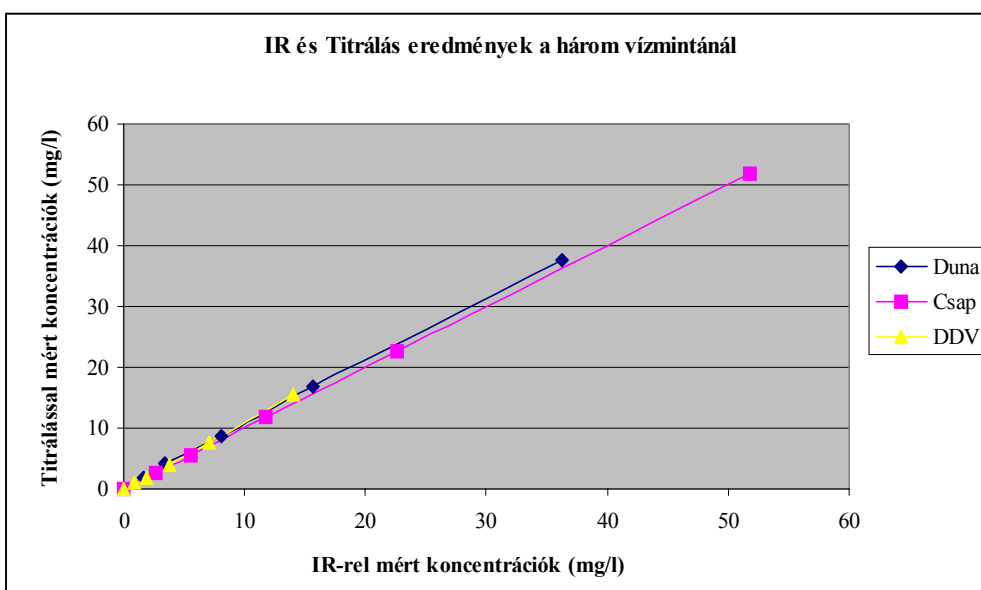
Minta szám	Duna	Csap	DDV
1	0	0,00	0,00

2	1,65	2,37	0,88
3	3,36	4,30	1,88
4	8,10	9,74	3,83
5	15,64	20,92	7,03
6	36,20	48,98	14,04

15. táblázat: IR spektrometriával mért gázolaj koncentrációk (mg/l)

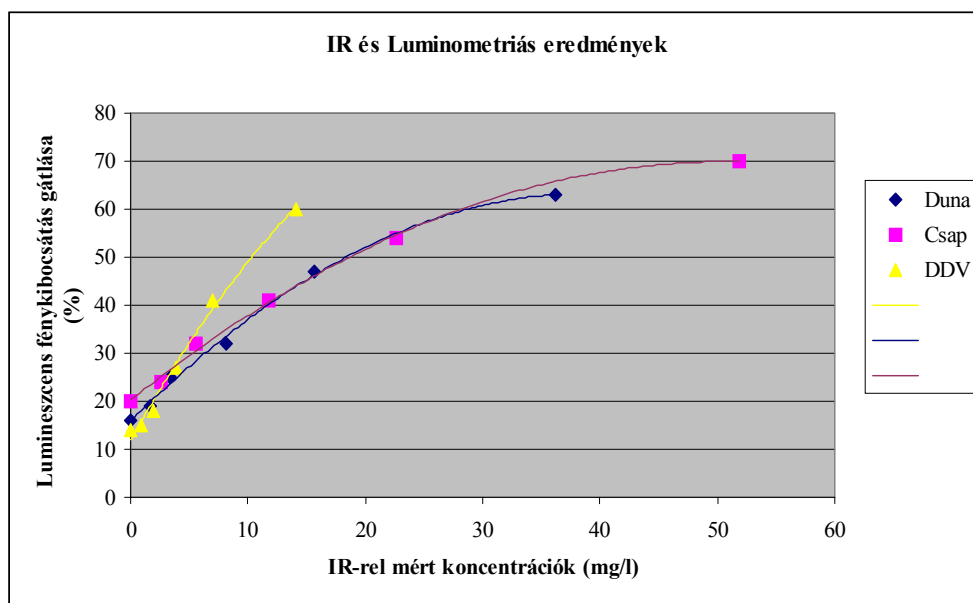
Minta szám	Duna	Csap	DDV
1	0	0,00	0,00
2	1,79	2,63	0,94
3	4,14	5,50	1,93
4	8,66	11,80	4,05
5	16,73	22,66	7,68
6	37,65	51,80	15,47

16. táblázat: Oxidimetriás titrálással mért gázolaj koncentrációk (mg/l)



11. diagram:

IR spektrometriával és titrálással mért gázolaj koncentrációk a három vizsgált minta esetén



12. diagram:
Lumineszcens fénykibocsátás eredményei a három vízminta esetén

Vízminták eredményeinek értékelése

Az értékelés alapját a fentiekben bemutatott adatok adják. Az első tény, amit a további adatok értelmezéséhez figyelembe kell venni, az a különböző típusú vizek szennyezetősége. A legmagasabb gázolaj szennyezés koncentrációját a csapvíz esetén értük el. Ennek okai feltehetőleg a benne található oldott ionok, melyek segíthetik a gázolaj bizonyos mértékű beoldódását. A Duna víz ennél kevésbé volt szennyezető, aminek feltételezett oka a már eredetileg relatív magas ion tartalom. Az ioncserélt víz (DDV) volt a legkevésbé szennyezető, mivel itt a beoldódást segíthető ionok mennyisége minimális. Ezeket a gondolatokat alátámasztják az IR spektrometria, valamint az oxidimetriás titrálás adatai is. A luminometriás kalibrációs görbék adatai vízmintánként nagyon jól követik a szennyezőanyag koncentrációt mutató görbék lefutását. Így lehetővé válik a mérés terepen történő, azonnali elvégzése, ami megbízható, tájékoztató információt szolgáltat az adott víz minőségi állapotáról.

Értékelés

A fentiekben bemutatott mérési eredmények egyértelműen bizonyítják, hogy az oxidimetriás olajmeghatározási módszer megbízható eredményeket ad, és a változó mintaösszetétel sem befolyásolja a módszer hatékonyságát. Mind az extrakció határfoka, mind a meghatározás pontossága eléri a sok országban szabványként elfogadott IR módszer eredményeit. Terepi viszonyok között az ismertetett eljárások közül egyedül alkalmas arra, hogy sorozatmérésekkel lehatároljunk egy "olajjal" szennyezett területet. A kivitelezés egyszerűsége, összekapcsolva a meghatározás hatékonyságával, képzetlen személyzet esetén is értékelhető eredményeket szolgáltat a kármentesítés megtervezéséhez.

Ugyanakkor meg kell említeni a módszer legnagyobb hiányosságát is: a széntetraklorid nemkívánatos oldószer a kémiai technológiában, ózonkárosító és egészségügyi kockázati hatása miatt. Ennek helyettesítése viszont megoldható feladat.

Összességében megállapítható, hogy az oxidimetriás titrálás minden tekintetben eredményes olajmeghatározási módszer, egyenrangú a többi eljárással.

Olajszennyezések okozta hosszútávú mérgezőhatás képesség

Többgyűrűs szénhidrogének meghatározása környezeti mintákban

Elméleti háttér

A többgyűrűs szénhidrogének vagy más nevükön poliaromás szénhidrogének (PAH-ok) az emberi tevékenység velejárói. Minden olyan tevékenység során keletkeznek, amely égéssel vagy tágabban fogalmazva hőfejlődéssel jár. Az aromás szénhidrogének fő alkotóelemei a kőolajnak, azaz különböző mennyiségben előfordulnak bármely ásványolaj tartalmú termékben. A kondenzált gyűrűs szénhidrogének száma - figyelembe véve az izoméria és a szubsztituált származékokat is - meghaladja az ötszázat. Akkor, amikor a környezet szennyezettségét vizsgáljuk lehetetlen mind az ötszáz vegyület meghatározása, ez idő és munkaigényben messze meghaladná egy-egy labor lehetőségeit, másrészt szükségtelen is. Egy-egy terület szennyezettségének megítélésakor kiválasztott vegyületek mennyiségét kell megadni. A vegyületek kiválasztásánál különböző elvek követhetők. A legfontosabb ezek közül a vegyület mérgező hatása más szóval a toxicitása. Biológia kísérletek során megállapítást nyert, hogy a nagyobb, más néven nehéz PAH-ok felhalmozódása (akkumulációja) nagyobb mértékű, ennek következtében toxikusabbak is. Állatkísérletek alapján minden esetben erőteljes hatást mutatott a benz(a)pirén (B(a)P). A mai ismereteink szerint egyike a „leginkább“ rákkeltő hatású vegyületeknek. A naftalin és származékainak toxicitása nagyságrendekkel kisebb, mint a nehéz PAH-oké, friss olajszennyezéskor viszont nyomjelző vegyületek lehetnek. A PAH-ok toxicitása természetben nem létező (xenobiotikum voltak) összefügg az elő szerkezet (biotaban) történő akkumulációjukkal és ennek következtében az eredeti szennyezéshez képest idővel változik a relatív gyakoriságuk. A PAH-oknál nem tapasztaltak - eddig még - heveny mérgezést, ezért az ún. toxicitás egyenértékben történő veszélyesség megadásuk, ahogy ez a dioxin szennyezésnél ma már elengedhetetlen, nem létezik.

Másik döntő fontosságú kérdéskör, hogy a biológiai és kémiai átalakulásuk során keletkező vegyületek toxicitása sok esetben nagyobb, mint az anyavegyületeké. Az utóbbi időben előtérbe kerültek a 3, 4, 5 vagy akár több kondenzált gyűrűs, heteroatomot tartalmazó PAH-ok, amelyek toxikusabbak az anyavegyületnél. A másik kiválasztási szempont, hogy a különböző benzolgyűrűt tartalmazó vegyületek közül mindegyik képviselve legyen. Különböző, a környezetvédelemmel foglalkozó nemzeti szervezetek más és más vegyületeket adnak meg, mint nyomjelzőket, egy-egy szerkezetnél ez változhat aszerint is, hogy milyen közegben vizsgáljuk ezeket a vegyületeket (levegő, víz, talaj, üledék, szennyvíziszap, kátrány stb.). A legszélesebb skálát az US-EPA adja. Az elsődleges szennyezőnek (priority pollutants) megadott 16 vegyület a következő: naftalin, acenaftilén, fluorén, fenantrén, antracén, fluorantén, pirén, benz(a)antracén (B(a)A), krizén, benz(b)fluarantén B(b)F, benz(k)fluarantén B(k)F, benz(a)pirén B(a)P, dibenz(a,h)antracén D(a,h)A, benz(g,h,i)perilén B(ghi)P és indeno(1,2,3-cd)pirén I(1,2,3-cd)P .

A megadott vegyületek elválasztására nem mindegyik fordított fázisú folyadékkromatográfiás töltet megfelelő.

A vegyületek víztaszító (hidrofób) jellege nagyon hasonló, ennek következtében csak az apoláris jelleg alapján a vegyületek közül a kritikus vegyületek nem választhatók el. Ezek a kritikus párok a következők: flouren-acenaftén, B(a)A-krizén. Részlegesen választhatók el a

következő vegyületek: B(b)F-B (k)F és az I(1,2,3-cd)P-B(ghi)P. Ahhoz, hogy ezek a vegyületek jól elválaszthatók legyenek az átlagnál nagyobb pórusátmérőjű kiindulási szilikagél kell használni a módosításhoz, valamint polimer módosítású álló fázist kell előállítani. Az eljárás lényeges eleme, hogy a módosítószernek trifunkciós szilánknak kell lennie. A módosítást vízgőz jelenlétében végzik és így a szilikagél felületén egy polimerfilmre emlékeztető apoláris réteg alakul ki. Ez modellben egy sűrű, ágas-bogas bokorra hasonlít, az ágak közé csak adott alakú molekulák hatolhatnak be. Ezzel az állófázis már nemcsak a vegyületek apolaritása (hidrofób jellege), hanem alak szerint is elválasztja az egyes komponenseket. Ez az alak szelektivitás teszi lehetővé a kritikus párok elválasztását. Az alak szelektivitás jellemzésére modellvegyületeket választottak ki. Ezek a modellvegyületek a következők: B(a)P, 1.2:3,4:5,6:7,8 tetrabenzo-naftalin (TBN) és a fenatro(3,4-c)fenatrén (Ph-Ph). A három vegyület visszatartási (retenciós) sorrendje megmutatja, hogy milyen típusú módosításról van szó. Monomer módosítású szilikagél alapú álló fázisnál a retenciós sorrend $B(a)P < Ph-Ph < TBN$, polimer borítottságúnál a retenciós sorrend megváltozik, $Ph-Ph < TBN < B(a)P$. A polimer jelleg megadására a TBN és a B(a)P relatív retenciója elegendő. Ez az érték azoknál a fázisoknál, amelyek polimer módosításúak 1-nél kisebb, közbeeső helyet foglalnak el az átmeneti fázisok $1 < k(TBN) < k(B(a)P) < 1.7$ és a monomer módosításúaknál ez az érték 1.7-nél nagyobb. Azokat a polimer borítottságú kolonnákat, amelyekkel a 16 PAH-vegyület alapvonalon elválasztható, a cégek az alapszilikagél megadása után PAH utótaggal látják el. Például Chromospher PAH vagy Spherisorb PAH stb. Amennyiben mind a 16 elsődleges szennyezőt el kell választanunk akkor a fordított fázisú töltetek közül a PAH fázisokat vagy bizonyítottan polimer módosítású tölteteket kell választani.

A PAH-ok meghatározásának másik döntő fontosságú kérdése, milyen elválasztási eljárást alkalmazzunk, amely szelektív meghatározást tesz lehetővé. A szóba jöhető elválasztási módszerek a következők: gázkromatográfia (GC) folyadékkromatográfia (HPLC), szuperkritikus fluid kromatográfia (SFC), kapilláris elektroforézis (CE) és bizonyos esetekben a nagyhatékonyságú vékonyréteg kromatográfia (HPTLC). A HPTLC alkalmazása a PAH-ok meghatározásánál nem jelentős, tudományos jelentősége van a CE használatának, az SFC rutin meghatározásokra nem került bevezetésre, maradt tehát két alapvető elválasztási módszer a GC és a HPLC. A GC-ben és a HPLC-ben alkalmazott álló fázisok mindkét módszernél lehetővé teszik a modellelegeből az összetevők elválasztását. Kérdés, hogy az adott vegyületekre, melyik módszer tesz lehetővé szelektív és nagy érzékenyséű detektálást. A GC-ben általánosan alkalmazott lángionizációs detektor szelektivitása a szénhidrogén típusú vegyületekre kicsi, más detektortípusok érzékenysége nem megfelelő. A szóba jöhető detektorok közül marad a tömeg detektor, a GC-MS rendszer. A megfelelő érzékenység a SIM (Selected Ion Monitoring) működtetési módban érhető el. Sajnálatos módon a PAH-ok fragmentációja nagyon hasonló molekulatöredékeket ad. Figyelembevéve, hogy több, mint 500 vegyület fordulhat elő a mintában (PAH vegyület), abban a frakcióban, amelyben az elsődleges szennyezőket vizsgáljuk az interferencia veszélye nagy. Az interferencia csak kis mértékben csökkenthető izotóp PAH-vegyületek belső viszonyítási anyagként (standardként) történő alkalmazásával.

UV és fluoreszcenciás detektorok a legtöbbször alkalmazottak a PAH-ok meghatározásakor. Összetett mintáknál, ahol sok a mátrix komponens, szelektivitása nem megfelelő. Érzékenysége is csak közepes, ezért alkalmazásakor gondos, több lépéses mintaelőkészítés kell, és viszonylag nagy PAH koncentrációk mérésére alkalmas. A fluoreszcenciás detektálási módszer szelektív és nagy érzékenyséű detektálást tesz lehetővé. Mérés során a gerjesztési és az emissziós hullámhosszak programozhatók, így minden egyes komponens a legérzékenyebb

módon határozható meg. Az általánosan elfogadott gerjesztési és emissziós hullámhosszakat a következő táblázatban adtuk meg:

hullámhossz váltás száma	gerjesztési hullámhossz (nm)	emissziós hullámhossz (nm)	vizsgált vegyület
1	280	340	H naftalin(b.st.) naftalin
2	249	362	H fenantrén(b.st.) fenantrén
3	250	400	antracén
4	285	450	H fluorantén(b.st.) fluorantén
5	333	390	pirén
6	285	385	benz(a)antracén
7	260	360	krizén
8a	295	425	benz(k)fluorantén
8b	406	440	H perilén (b.st.)
9	296	425	benz(k)fluorantén H benz(a)pirén benz(a)pirén dibenz(ah)antracén benz(ghi)perilén
10	300	500	indeno(1,2,3-cd) pirén

17. táblázat

A 16 elsődleges szennyező PAH gerjesztési és emissziós (mérési hullámhossza fluoreszcenciás detektálási módszer alkalmazásakor. A 8a és 8b hullámhossz beállítást a perilén és a benz(b)fluorantén esetleges interferenciájának kiküszöbölése végett kell elvégezni. A b.st. rövidítés a belső standardot jelenti.

A perdeuterált PAH vegyületek az elemzés megbízhatóságának növelésére belső standardként használatosak. A belső standardként használt PAH-ok közvetlenül a nem deuterált vegyület előtt eluálódnak a polimer módosítású fordított fázisú tölteten. A módszer szelektivitása tovább növelhető a multidimenzionális folyadékkromatográfiás módszerrel. A multidimenzionális megközelítés azt jelenti, hogy a PAH-okat gyűrűszám szerint független kromatográfiás módszerrel elkülönítjük. Majd az elkülönített frakciókat elemezzük fluoreszcenciás detektorral egybekötött HPLC-vel. A PAH-okat gyűrűszám szerint normál fázisú folyadékkromatográfiával el lehet különíteni. Például aminopropil-szilánnal módosított szilikagél álló fázison az alkil szubsztituált PAH-ok és a nem szubsztituált izomer PAH-ok külön csoportban eluálódnak. Az alifás szénhidrogének a kolonna holtidejének megfelelő retenciós idővel eluálódnak. A normál fázisú folyadékkromatográfia egyszerre használható, mind mintatisztításra és csoport elválasztásra.

A normál fázisú elválasztást és preparálást követően oldószercserét kell végrehajtanunk. Ennek során a hexánt el kell párologtatnunk és a mintát a RP-HPLC módszerrel kompatibilis oldószemben kell feloldanunk. A tapasztalat azt mutatja, hogy a gradiens minőségű acetonitril erre a célra megfelelő. Az oldószer szennyezők okozta hiba különösen akkor nagy, ha

nyomnyi mennyiségben lévő PAH komponenseket kell meghatároznunk, az oldási lépés ugyanis dúsítási lépés is egyben.

A PAH elemzés kritikus lépése az elemzés megbízhatóságának ellenőrzése. Erre a célra szolgálnak a SRM minták (Standard Reference Material). Ezeket a mintákat a NIST (National Institute of Standard) hozza forgalomba és hitelesíti. Ezeket az anyagokat a következő táblázatban adjuk meg.

SRM szám	név	Kibocsátás éve	hitelesített komponensek	nem hitelesített komponensek
Hatékonyság vizsgálat				
869	Kolonna szelektivitást ellenőrző minta	1990		
Kalibráló oldatok				
1491	aromás szénhidrogének hexán-toluol elegyben	1989	23 PAH	1 PAH
1644		1981	3 PAH	
1647c	elsődleges PAH szennyezők (acetonitrilben)	1993	16 PAH	
2260	aromás szénhidrogének toluolban (60 µg/ml)	1991	23 PAH	1 PAH
Környezeti (természetes eredetű) mátrixok, ismert mennyiségű hatóanyaggal				
1580	szerves anyagok olajpalában	1980	5 PAH, 3 fenol 1 PANH	6 fenol, 1 PANH
1582	petróleum nyersolaj	1984	5 PAH, 1 PASH	5 PAH, 2 fenol, 1 PANH
1597	PAH-ok kőszénkátrányból	1987	12 PAH	18 PAH, PAC
1648	városi por	1978	9 nyomelem	25 nyomelem, 13 PAH
1649	városi, szerves anyaggal szennyezett por	1982	5 PAH	9 PAH
1650	Dízelkorom	1985	5 PAH, 1 nitro-PAH	6 PAH, 3 nitro-PAH, 1 PAQ
1939	poliklórozott bifenilek folyó üledékben	1990	3 PCB	14 PCB, 5 peszticid, 5 PAH
1941	szerves anyagok tengeri üledékben	1989	11 PAH	24 PAH, 7 peszticid, 15 PCB, 32 nyomelem
1974	Szerves anyagok izomszövetben	1990	9 PAH	19 PAH, 9 peszticid, 13 PCB, 36 nyomelem
1975	Dízelkorom extrakt	1199 3	PAH-ok és nitro-PAH-ok	

18. táblázat

A NIST által forgalomba hozott ellenőrzött referenciaanyagok. Rövidítések a következők:
 PANH = nitrogén tartalmú többgyűrűs aromás szénhidrogén, PAQ= többgyűrűs aromás kinon, PASH= kéntartalmú többgyűrűs aromás szénhidrogén.

A táblázatban megadott anyagok közül a 869-es számú arra szolgál, hogy a kolonna alkalmasságát eldöntsük. Nevezetesen lehetséges-e mind a tizenhat komponens alapvonalon történő elválasztása. A relatív retenció megadása mellett a tesztelegy alkalmas arra is, hogy a kolonna állapotát ellenőrizzük. A kolonna használatba vételekor regisztráljuk a visszatartási, a kinetikai hatékonysági és az elválasztási értékeket. Minden századik minta után újra a tesztanyagot adagolva az előzőben megadott adatokat számoljuk és regisztráljuk. Előre megadott kritériumok alapján a kolonna használhatósága azonnal megítélhető. Megadjuk a minimális visszatartási, kinetikai hatékonysági és elválasztási adatokat. A kolonnacsere minden esetben ugyanolyan elhasználtsági (tönkremenetelnél) foknál végezhető el.

A kalibráló oldatok lehetővé teszik az azonos alapon történő kiértékelést. A mennyiségi kiértékelés mellett a HPLC rendszer jellemzői is ellenőrizhetők. Így például a kromatográfias rendszer érzékenysége ellenőrizhető, addicionált minták készíthetők, amely alapján a visszanyerési hatások ellenőrizhető. Az adott mátrixra a munka standardok elkészíthetők, amelyekkel az analitikai mérések minőségbiztosítása is megoldható. A természetből származó ellenőrzött hatóanyagú mintákat a hasonló jellegű mátrixoknál használhatók fel az analitikai eljárás ellenőrzésére. Például, ha ásványolajban akarjuk a PAH-okat meghatározni, akkor alkalmazhatjuk az 1582 SRM mintát. Az 1647 SMR a leggyakrabban használt kalibráló oldat. Ezt az oldatot elsődlegesen a fordított fázisú folyadékkromatográfias módszer és a vízmintákhoz való adagolásra készítették. Az acetonitril a vízzel jól elegyedik. A normál fázisú folyadékkromatográfias célra az 1491 és a 2260-as SRM használható, mert ez toluolos oldata a 16 PAH vegyületnek. Az 1491-es és a 2260-as SRM oldatok 8 komponenssel többet tartalmaznak, mint a 16 elsődleges szennyezőnek elfogadott PAH. Ez azért van, mert egy kutatási programon belül ezt a 24 vegyületet figyelték folyamatosan (monitorálták) a tengervíz szennyezettségének ellenőrzésére. Például az Európai Unió előírása az ivóvíz megfigyelésére (monitorálására) a német előírás alapján, ahol 6 nehéz PAH ellenőrzését írják elő. Sok nemzeti szabványban csak a B(a)P-re van előírás. A meghatározandó PAH vegyületek száma az analitikai cél függvénye, amelyet a PAH-ok eredete nagyban befolyásol. Ehhez igazodnak a minőség ellenőrzésére szolgáló természetes eredetű SRM mátrixok. Az olaj eredetű szennyezők nagy mennyiségű alkil szubsztituált PAC-t (Poliaromatic carbon) tartalmaznak, mert az olaj képződése viszonylag kis hőmérsékleten történt. A nagy hőmérsékletű pirolitikus folyamatokban képződött PAH-ok általában nem szubsztituáltak. A dízel motorok kibocsátotta koromnál a szerkezeti és a felületen adszorbeálódott PAC-ok megkülönböztetése nem lehetséges.

A PAH-ok egy része a természetbe kikerülve erős kölcsönhatásba lép az ott található mátrix összetevőkkel. Ezzel a hozzáférhetősége nagymértékben csökken. Például szennyvíziszapnál a nagyobb gyűrűszámú PAH-ok a huminanyagokkal olyan erős kölcsönhatásba lépnek, hogy a hagyományos extrakciós módszerrel nem nyerhetők ki. Az analitikai cél oldaláról is fontos, hogy mit fogalmazzunk meg. Ha az összes PAH mennyiséget akarjuk tudni, akkor a mátrixot el kell roncsolnunk, vagy az adott pillanatban csak a biotikus környezet számára férhető hozzá. További problémát jelenthet a PAH-okat kísérő mátrix komponensek átalakulása és ezzel például koometabolizmussal a kisebb gyűrű számú PAH-ok mennyiségének csökkenése. Azaz a mintaelőkészítést nem csak a mátrix, hanem a szennyezés kora is nagyban befolyásolhatja.

A folyadékkromatográfias elválasztás körülményeit befolyásolja a kolonna típusa. Ha az elsődleges szennyezőknek elfogadott KOMPONENSEKET AKARJUK MEGHATÁROZNI AKKOR gradiens elúciós módszert kell használnunk. A legtöbb esetben acetonitril-víz elegyével dolgoznak és az elválasztás során fokozatosan növelik a mozgó fázis acetonitril

tartalmát. Egyes cégek szerint, a kromatográfiás elválasztás szelektivitása növelhető, ha terner elegyet használunk, például acetnitril-metanol-víz alkotja a mozgó fázist.

Ha azonos vagy kevésbé eltérő aromásgyűrűt tartalmazó vegyületeket kell meghatározni, akkor izokratikus elválasztás is megfelelő.

A különböző műszeres módszerek közül ma rutin meghatározásokra a GC-FID; a GC-MS és HPLC-FL technikák használatosak. A különböző meghatározási módszerekkel kapott eredmények megbízhatósága azonos. Ezt SRM minták párhuzamos mérésével bizonyították. Követzőekben az 1941 SRM és az 1974 SRM természetes eredetű mátrixmintára kapott eredményeket adjuk meg. Az első minta tengeri üledék, a második minta izomszövet (*Mytilus edulis*) volt, amelyek szerves szennyezőket tartalmaztak.

Vegyület	GC-FID	GC-MS	HPLC-FL Közvetlen	HPLC-FL Frakcionál t	valódi érték
Fenantrén	594 (4)	603 (10)	531 (12)		577 ± 59
Antracén	202 (6)	228 (12)	174 (18)		202 ± 42
Fluorantén	1116 (20)	1401 (41)	1135 (10)		1220 ± 240
Pirén	1008 (16)	1238 (18)	989 (34)		1080 ± 200
Benz(a)antracén	538 (12)	599 (14)	516 (7)	521 (11)*	550 ± 78
Krizén	577 (12)	702 (16)**	425 (42)	473 (5)*	
Trifenilén				192 (3)*	
benzo(b)fluorantén	635 (17)	864 (28)	839 (14)	843	780 ± 190
benzo(j)fluorantén	351 (14)				
Benzo(k)fluorantén	439 (19)	857 (25)***	456 (6) 441 (8)	443 (16)	444 ± 49
Benzo(e)pirén	472 (25)	672 (24)			
Benzo(a)pirén	566 (12)	754 (49)	674 (12)	690 (25)	670 ± 130
Perilén	415 (8)	437 (27)	411 (6)	426 (5)	442 ± 33
Benzo(ghi)perilén	478 (14)	566 (26)		504 (7)	516 ± 83
Indeno(1,2,3- cd)pirén	572 (28)	539 (19)	573 (20)	575 (8)	569 ± 40

19. táblázat

A GC-FID és a GC-MS mérések közvetlen adagolással, a HPLC-FL mérések közvetlen adagolással és normál fázisú frakcionálás utáni mérés alkalmazásával készültek. A valódi értéket (certified value) két egymástól független méréssel állapították meg. A meghatározás bizonytalansága összetevődik a 95%-os perdikciós intervallumból és a megengedett módszeres hibából. A megengedett módszeres hiba a legnagyobb különbség a valódi érték (certified) és az egyes módszerrel mért átlagérték között. Módszeres hiba nélküli mérésnél ahhoz, hogy az eredmények 95%-os tartományba essenek a minimális minta mennyiség 5 gramm.

ahol: * = H belső standard alkalmazásával kapott érték

** = krizén és trifenien együttes értéke

*** = B(k)F és B(j)F együttes értéke
 () = tapasztalati szórás

Vegyület	HPLC-FL	GC-MS	Valódi érték
Fenantrén	44,6 (2,7)	45,3 (7,3)	45 ± 11
Antracén	5,97 (,52)	6,14 (,72)	6,1 ± 1,7
Fluorantén	289 (10)	255 (21)	272 ± 47
Pirén	294 (10)	259 (12)	276 ± 30
Perilén	8,56 (0,35)	8,5 (1,7)	8,5 ± 62,4
B(b)F	55,9 (2,2)	48,7 (5,2)	552,3 ± 9,4
B(a)P	20,1 (2,3)	17,1 (2,2)	18,6 ± 3,8
B(ghi)P	19,6 (1,4)	20,3 (2,3)	20,0 ± 2,3
I(1,2,3-cd)p	15,6 (1,4)	13,6 (1,4)	14,6 ± 2,7

20. táblázat

HPLC-FL és GC-MS eredmények megadása a SRM 1974 minta elemzésére. Az adatok ng/g száraz anyagra értendők. A zárójelben megadott adatok a tapasztalati szórást (standard deviációt) adják meg. A HPLC-FL mérésnél a tapasztalati szórás hat a GC-MS méréseknél tizenkettő ismételt mérésből történtek. A mérésekhez minimálisan 15 gramm kell ahhoz, hogy az eredmények 95 %-a valódi értékkel megadott határok közé essenek, feltéve, hogy nincs rendszeres hiba.

A táblázatban megadott adatok alapján mindkét eljárás megfelelő eredményt adott. A 6 és a 12 mérésből számolt tapasztalati szórás értékei kisebbek, mint a minta specifikációnál meglévő bizonytalanság. Ez felhívja a figyelmet arra, hogy a mérések megbízhatósága sokkal jobb, mint az azt megelőző lépéseké. A mérést két lépés előzi meg a mintavétel és a mintaelőkészítés. Akár levegőből, akár vízből akár talajból veszünk mintát a mintának reprezentatívnak kell lenni az adott közegre. A mérési eredmény megadásánál meg kell adni a mérés bizonytalanságát, s így a mintavétel hibáját is becsülni kell tudni a mért minták adataiból. Az össz hiba ugyanis összetevődik ebből a két tagból:

$$\sum \sigma^2 \cong \sum \sigma_{mv}^2 + \sum \sigma_{me}^2$$

ahol: σ_{mv} = a mintavétel és

σ_{me} = a mintaelőkészítés bizonytalansága

Jól elkészített mintavételi terv nélkül az elemzési eredmények értéke kérdéses. A minták elemzését mindig az adott kor technikai és tudományos felkészültségének megfelelően tudjuk elvégezni. A technika és a tudomány fejlődésével az elemzések megbízhatósága nő és olyan komponensek interferenciamentes mérésére is sor kerülhet, amely a mintavétel időpontjában nem voltak lehetségesek. Ehhez a mintákat olyan körülmények között kell tárolni, hogy sem kémiai sem biológiai átalakulások ne történjenek, vagy azok olyan mérvűek legyenek, amelyek az eredeti komponens koncentrációkat és azok relatív eloszlását a mérési hibánál nagyobb mértékben ne változtassák meg. Ezt a célt szolgálják az Európai Unió országaiban létesített minta adatbankok, ahol -70°C vagy alacsonyabb hőmérsékleten, jól áttekinthető és dokumentált módon a mintákat tárolják. Megfelelő módszerrel a minták elemzése ezután elvégezhető és az azonos módon mért minták eredményei összevethetők. A különböző

időpontban és módszerrel mért minták eredményeinek összevetése, mivel nem ismerjük az adott módszerek módszeres hibáit, félrevezető következtetések levonását eredményezheti.

Kolonnvizsgálat (teszt) az elsődleges szennyezők elválasztására

Amennyiben a kolonna elsődleges vizsgálata (tesztje) megfelelő eredményt adott, akkor végezzük el a kolonna teljes vizsgálatát (tesztjét) a 16 elsődleges szennyezőnek tekintett PAH vegyületre. A meghatározáshoz UV detektort kell alkalmazni, a detektálási hullámhossz 254 nm. Az elválasztásnál gradiens HPLC használata szükséges. A gradiens profil a kolonnatesztnél a következő:

0 -5 perc között	50 térfogatrész A eluens
5-35 perc között	lineáris gradiens 100 térfogatrész B eluens
35-45 perc között	B eluens

Az A eluens 50 térfogatrész víz/acetonitril elegye, a B eluens acetonitril, a mozgó fázis térfogatáramlási sebessége 1 ml/perc. A retenciós sorrend a PAH elválasztására alkalmas kolonna esetén a következő:

1. Naftalin
2. Acenaftilén
3. Acenaftén
4. Fluorén
5. Fenantrén
6. Antracén
7. Fluorantén
8. Pirén
9. Benz(a) antracén
10. Krizén
11. Benz(b) fluorantén
12. Benz(k)fluorantén
13. Benz(a)pirén
14. Benz(ghi)perilén
15. Dibenz(a,h)antracén
16. Indeno(1,2,3-cd)pirén

Az egyes komponensek alapvonalon elválasztottak. Külön ügyelni kell a kritikus párokra, ezek a kritikus párok az acenaftén-flurén, benz(a)antracén-krizén, benz(ghi)perilén-indeno(1,2,3-cd)pirén. A jó kiértékelhetőség végett 20-100ng/ml között legyen a mintakoncentráció.

Kalibráció fluoreszcens detektorral

A kalibrációhoz a **SRM 1647c** számú, vagy azzal egyenértékű kalibráló elegyet kell használnunk. Az SMR 1674c számú hitelesített kalibráló elegyet 100., 200., 400. és 500. részére kell hígítani. A hígított mintákat kétszer kell a kolonnára adagolni. Az átlagolt kromatográfiás görbe alatti területekből és az egyes komponensek koncentrációjából a komponensekre vonatkozó kromatográfiás érzékenység számolható. Ezekből a kromatográfiás érzékenységekből a mintavételi idő is megadható. A mérési és gerjesztési hullámhosszak megegyeznek az elméleti részben megadottakkal. A mérési jegyzőkönyvben

meg kell adni a kalibrációs egyeneseket, az egyenesek egyenleteit és a korrelációs együtthatókat (koefficienseket).

Többgyűrűs aromás-szénhidrogének meghatározása ivóvízben

A kolonna kiválasztás és kalibrációs lépés megegyezik a PAH-ok meghatározása levegőből leírtaknál megadottakkal. A lényegi különbséget a mintaelőkészítés és az eredmények igazolása (verifikációja) jelenti. Az ivóvíz viszonylag egyszerű vivőanyag (mátrixnak) tekinthető a környezetvédelmi analitikában. A problémát a viszonylag kis megengedett, hatóságilag megadott határérték jelenti. A kis határértékek azt jelentik, hogy a vízmintákban a PAH-okat dúsítani kell. Erre alapvetően két módszer áll rendelkezésünkre. A folyadék-folyadék vagy a folyadék szilárd extrakció. Napjainkban kezd elterjedni az oldószermentes szilárd fázisú mikroextrakció. Az utóbbi módszernél kalibrációs problémák még nem teljesen megoldottak, így általános használata még nem elterjedt. Környezetvédelmi szempontból viszont rendkívül előnyös, mert nem használ oldószert. Nincs a mintaelőkészítésnek veszélyes hulladéka.

A folyadék-folyadék extrakció nagy mennyiségű nagy tisztaságú oldószert igényel, ezért ivóvíz PAH koncentrációjának meghatározására ma már gyakorlatilag nem használják. Az alkalmazott módszerek többsége a folyadék-szilárd vagy szolgai fordításában szilárd fázisú extrakción alapul. Ezt a minta előkészítést is két módon lehet elvégezni. Az egyiknél a mintaelőkészítés elkülönül a méréstől, (ez az off-line módszer), a másik módszernél a mérési rendszerhez csatlakozik a mintaelőkészítés (kényszerkapcsolat), ezt nevezzük on-line mintaelőkészítésnek. Az off-line módszernél a minta töredéke kerül mérésre az on-line-nál az előkészített minta teljes mennyiségben mérésre kerül.

Mintaelőkészítés az ivóvíz minták elemzéséhez

Az ivóvíz mintákban a nagyobb gyűrűszámú PAH-ok szilárd részecskéhez kötötten fordulnak elő döntő többségben. Amennyiben a szilárd részecskék felületén kötött és az oldott (szabad) PAH viszonyára vagyunk kíváncsiak akkor a vizet 0.22 µm-es szűrőn szűrjük és a két részt külön-külön mérjük. A mintavételhez csak jól tisztított barna színű (sötét) üveget szabad használni. Az üvegben a mintának a térfogat minimum 90%-át ki kell tölteni. Mintavétel után hűtőszekrényben kell tárolni a vízmintákat. Ha nem kell külön meghatározni a kötött és szabad PAH koncentrációját, akkor a mintatároló edénybe 150 cm³ acetonnitrilt teszünk és a mintavételhez ehhez adunk 750 cm³ ivóvízmintát.

Szabad és kötött PAH-ok meghatározása

A meghatározás csak szerves oldószert nem tartalmazó ivóvíz mintából végezhető el. 1 dm³ vízmintát 0.22 µm-es membránszűrőn leszűrünk. Ez vízsugárszivattyúval időigényes feladat. Olajos vákuumszivattyúval a szűrés időtartama jelentősen csökkenthető. A szűrőpapírt gondosan tisztított ollóval kis darabokra kell vágni és 200cm³-es főzőpohárba tenni. A szűrőpapírról a PAH-ok extrakcióját nagy tisztaságú diklórometánnal kell elvégezni ultrahangos tisztítófürdőben. A szűrőpapírhoz kétszer 100 cm³ diklórometánt adunk és 15 percig végezzük a PAH-ok leoldását. Az extraktumokat egyesítjük és vákuumban kb. 5 cm³-re bepároljuk. A mintákról a diklórometánt ezután nitrogénes lefűvással teljes mértékben eltávolítjuk. Az extrakciós maradékot 0.5 cm³ acetonnitrilben oldjuk. Az oldást kémcsőkeverő és ultrahangos fürdő alkalmazásával végezzük el. Mérésre az acetonnitriles oldat kerül a gradiens elúciós eljárással.

A szabad, oldott PAH-ok meghatározására a szűrletet használjuk. A szűrlethez kb. 20% acetonitrilt teszünk és a dúsítást folyadék-szilárd extrakcióval (szilárdfázisú extrakció) végezzük el. Erre a célra apoláris felületű adszorbenst kell alkalmazni. A C-18-as módosított szilikagél alapú töltetek közül a nagy pórusátmérőjű erre a célra megfelelő. A mintadúsító és tisztító kolonnákat felhasználás előtt tisztítani kell. Az apoláris kolonna szennyezőket diklórmetános mosással távolítjuk el. A kolonnán 5 cm³ diklórmetánt szívunk át, vagy fecskendővel nyomunk át. Ez a mintadúsító kolonna geometriai kialakításától függ. A diklórmetános mosást követi az acetonitriles mosás és végül a kolonna kondicionálása 20 térfogatrés acetonitril tartalmú nagy tisztaságú vízzel. A minta felviteléhez vákuumot alkalmazhatunk. A minta átáramlási sebessége nem lehet nagyobb, mint 8-10cm³/perc. A PAH-komponenseket a kolonnáról diklórmetánnal oldjuk le. Ehhez a kolonnát meg kell szárítani. A mintadúsító kolonnán nagy tisztaságú nitrogént áramoltatunk keresztül 30 percig. A megszáritott oszlopról 5cm³ diklórmetánnal oldjuk le a PAH vegyületeket. A diklórmetánt nitrogénnel lefűjjük, a száraz maradékot acetonitrilben (0.5 cm³) feloldjuk. Ezt a mintát használjuk fel mérésre. Mérésre ez az acetonitriles oldat kerül gradiens elúciós módszerrel.

Össz PAH meghatározás ivóvízben

Össz PAH meghatározásakor a mintát 2 µm pórusátmérőjű szűrőn szűrjük, és a szűrletet használjuk fel mérésre. Az eljárás megegyezik a szabad PAH meghatározásnál leírtakkal.

Ivóvizek nagy gyűrűszámú PAH vegyületeinek meghatározása

Az ivóvizek PAH tartalmára az egyes nemzeti előírások sok esetben csak a benz(a)pirén meghatározását írják elő. A benz(a)pirén ugyanis bizonyítottan rákkeltő hatású. A meghatározásnál ekkor ugyanazon vivőanyagú (izokratikus) elválasztást lehet használni. A kolonna kiválasztására ugyanazok a szabályok érvényesek, mint a gradiens elúciós módszernél.

Tájékoztatásul közlünk néhány erre a célra elfogadott kolonnát és a minősítésére felhasznált B(a)p/TBN relatív retencióját.

kolonna neve	B(a)P/TBN relatív retenciója
Bakerbond C-18 wide-pore	0,56
Hypersil Green PAH	0,58
Phenomenex Envirosep PP	0,58
Chromospher PAH	0,59
Biorad RP 318	0,59
Supelcosil LC-PAH	0,63
Vydac 201 TP	0,74
Spherisorb PAH	0,82
Erbasil c-18 H	0,91

21. táblázat

A kereskedelmi forgalomban kapható PAH analízisre alkalmas kolonnák

A fenti kolonnák használatakor nem kell az elsődleges kolonna tesztet elvégezni, mert ezt a forgalomba hozatal előtt elvégzik. El kell viszont végezni az elválasztási tesztet a nagyobb gyűrű tagszámú PAH-okra.

Ezek a következők:

	gerjesztési hullámhossz	mérési hullámhossz
benz(b)flurantén	295	425
benz(k) fluorantén	296	405
benz(a)pirén	296	405
dibenzo(a,h) antracén	296	405

22. táblázat

Az ivóvíz nagy gyűrűszámú PAH és benz(a)pirén meghatározásakor kolonna vizsgálatra (tesztre) használt vegyületek. és gerjesztési és mérési hullámhosszuk.

A tesztnél a mozgó fázis összetétel 85 térfogatrész acetonitril 15 térfogatrész nagy tisztaságú víz. A mozgó fázis térfogatáramlási sebessége: 1 cm³/perc. A gerjesztési és detektálási hullámhosszakat a mérendő vegyületeknél adtuk meg. Amennyiben a vegyületek alapvonalon elválnak és a benz(a)pirén visszatartási tényezője $k < 5$. akkor a rendszer alkalmas a mérésre. Ha $k > 5$, akkor a mozgó fázis acetonitril tartalmát 5 térfogatrésszel növeljük, ha $k < 2$ akkor a víztartalmat növeljük ugyanilyen mértékben.

A minta előkészítés megegyezik az előzőekben leírtakkal.

Valós talajminták vizsgálata

Olajtartalom meghatározása

Összes szénhidrogén meghatározására a következő módszereket alkalmaztunk: a klasszikus oxidimetriás titrálásos módszert, az infravörös spektroszkópiás módszert, valamint a gőztéranalízis. Emellett minőségi azonosításra a GC-MS eljárást is felhasználtuk.

Oxidimetriás módszer: A feltáró üvegedénybe bemértünk kb. 5 g talajmintát, ráértünk 12 ml széntetrakloridot. Ezután a minta kötöttségétől függően hozzáadtunk 1-3 ml habosító (H) reagenst. Az acélrudas keverővel 1-2 percig kevertettük, majd ráértünk 0,2-0,5 ml ammónia reagenst és a keverést addig folytattuk, míg a habosító reagens el nem bomlott (kb. 0,5 perc). Ezután a széntetrakloridos fázist egyszerűen leöntöttük vizsgálat céljára. Ebből az extraktumból 4,13 ml mennyiséget titráltunk meg, és a mérőoldat fogyásából számítottuk ki az összes szénhidrogén mennyiségét. (Az oxidimetriás módszer részletes leírását és kidolgozását az I. munkaszakasz 2. Részfeladatában írtuk le.)

Vonatkoztatási (standard) oldatként a kerozin széntetrakloridos oldatát titráltuk meg, melyből a mérőoldat titrálási faktorát számítottuk ki.

Infravörös spektroszkópia: A feltárási lépés hasonló volt az oxidimetriás titrálásnál. Az extraktumból 2-3 ml mennyiséget öntöttünk a küvettába, és mértük az elnyelést.

Mennyiségi meghatározáshoz a kerozin széntetrakloridos oldatából kalibrációs sort készítettünk.

Gőztéranalízis: A talajmintákból kb. 2 g mennyiségek kerültek bemérésre, melyekhez 0,5 g Silicagel 60 szárítószert adtunk vízmegkötés céljából.

Viszonyító oldatokként különböző hígítású kerozin elegyeket használtunk, valamint a Perkin Elmer n-alkán sorozat R-6 és R-12 STD mintáját. Az összehasonlító elegyekből (K-Hordó, K-Kút) 0,5 ml-t mértünk be egy-egy 5 ml-es mérőlombikba, amit hexánnal jelre töltöttünk. Ezekből a törzsoldatokból 1, 2, 3 µl-t mértünk be a mintatartókba. Az n-alkán sorozatot csak minőségi azonosításra használtuk; a kerozin C₉-C₁₅ szénatom számú illékony komponensekből áll.

Headspace:

Készülék: Perkin Elmer Headspace Sampler HS40

Termosztálási idő: 10 perc

Termosztálás hőmérséklete: 100°C

Tű hőmérséklete: 155°C

Injektálási idő: 0,5 perc

Vivőgáz, nyomása: N₂, 160 psi

Gázkromatográf:

Készülék: Perkin Elmer Autosystem XL Gas Chromatograph

Kolonna: VOCOL, 60m x 0,53mm x 3 □m

Kolonna hőmérséklet: 70°C, 40°C/perc 120°C-ig

120°C-on 2 perc tartás

10°C/perc 210°C-ig

210°C-on 2 perc tartás

Detektor, hőmérséklete: FID, 250°C

Injektor hőmérséklete: 150°C

GC-MS eljárás: Ezzel a módszerrel csak minőségi elemzést tudunk végezni

Gázkromatográf:

Készülék: Perkin Elmer Autosystem XL Gas Chromatograph

Kolonna: HP-5MS, 50m x 0,20mm x 0,33 □m

Kolonna hőmérséklet: 40°C-on 3 perc tartás

4,5°C/perc 175°C-ig

175°C-on 2 perc tartás

Detektor: MS

Vivőgáz: He

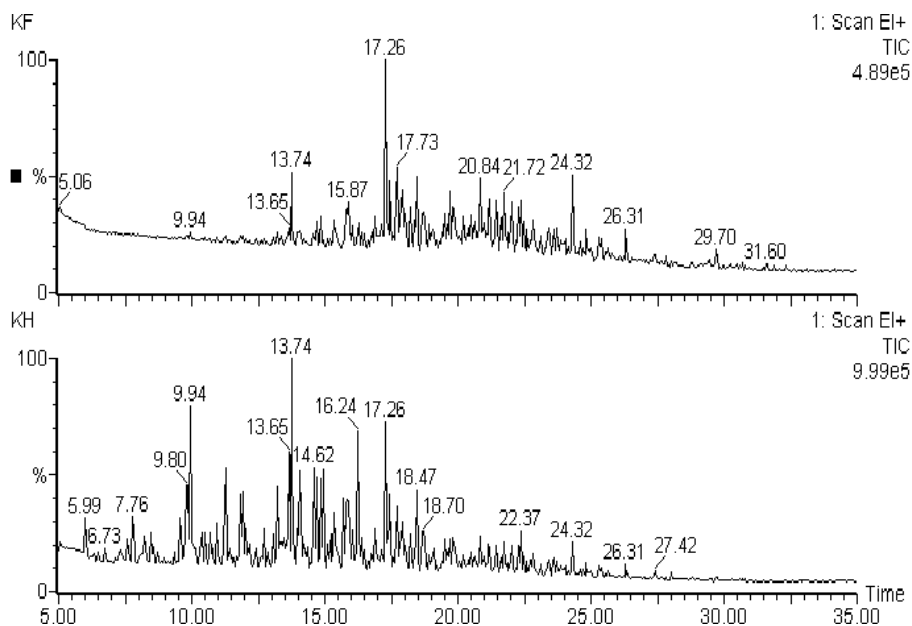
Split: -0,5 perc – ki

3,0 perc – be (40 ml/perc)

4,0 perc – ki

MS:

Tömegszám: Full Scan (50-250 m/e⁻)



5. ábra A K-Hordó és a K-Kút jelű referenciák kromatogramjai

PAH tartalom meghatározása

A poliaaromás szénhidrogének meghatározására folyadék kromatográfias eljárást alkalmaztunk.

A talajmintákból kb. 5 g mennyiségeket kb. 10 g Na₂SO₄-tal összekevertünk, majd ebből 15 g-ot bemérve 3x 5 percen keresztül ultrahangban 20 ml hexánnal extraháltuk a talajokat. Az összeöntött extraktumokat rotadeszt és lefűtatás segítségével 1 ml-re pároltuk be. Ezután hozzáadtunk acetonitrilt, és lefűtatással a maradék hexánt is eltávolítottuk.

Standardként néhány, a kerozinban előforduló PAH vegyületet mértünk.

Az olajminták esetében a mintaelőkészítés úgy történt, hogy 2,5 g mintát 10 ml acetonitrillel extraháltunk 15 percen keresztül ultrahangos fürdőben. A felülúszót egy 0,45 µm-es szűrőn leszűrtük, majd az acetonitriles fázis 2 ml-éhez 2 µl vizet adva Sep-Pak C₁₈ kolonnán átnyomtuk. A kolonnáról eljövő első 10 cseppet eldobtuk, a többit felfogtuk, és ennek 100 µl-ét 10 ml-es lombikban 50/50 ACN-víz elegyével felhígítottuk. Végül ez a mintaoldat került injektálásra.

Folyadékkromatográf:

Készülék: Merck Hitachi

Kolonna: Supelco Silica PAH 25,0cm x 4,6mm x 5µm

Eluens: 70:30 ACN-víz

Detektor: FL, UV

Minta	THC			PAH
	Oxidimetria	IR	HSGC	HPLC
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(μ g/kg)
4 (0,0)	118,3	-	71,7	10,6
4 (0,5)	423,2	545,9	51,3	13,9
4 (1,0)	247,5	341,7	106,8	13,1
4 (1,5)	1436,4	1290,7	78,8	69,2
4 (2,0)	844,9	769,8	70,0	21,8
5 (0,0)	199,6	199,7	45,0	1,6
5 (0,5)	1440,5	1587,1	65,0	13,7
5 (1,0)	697,5	650,8	65,5	31,3
5 (1,5)	346,0	293,3	30,6	18,6
5 (2,0)	844,9	676,1	56,1	15,0
6 (0,0)	116,3	133,8	46,5	2,2
6 (0,5)	166,1	161,5	51,9	2,5
6 (1,0)	239,5	244,1	71,4	8,4
6 (1,5)	813,5	899,5	-	40,6
6 (2,0)	760,4	605,9	64,1	44,2
I/1 (0,6)	41,7	-	-	502,9
I/1 (1,6)	3332,2	-	-	267,6
I/2 (0,6)	41,7	-	-	348,5
I/2 (1,6)	2776,8	-	-	0,2
I/3 (0,6)	138,8	-	-	227,7
I/3 (1,6)	7775,0	-	-	9252,2
I/4 (0,6)	55,5	-	-	2329,9
I/4 (1,6)	3054,5	-	-	1,5
I/5 (0,6)	305,4	-	-	3613,1
I/5 (1,8)	2499,1	-	-	1193,7

23. táblázat Az oxidimetriás titrálás, IR, HS-GC és HPLC mérési adatok

Valós talajvízminták vizsgálata

Olajtartalom meghatározása:

A vízminták olajtartalmának meghatározását oxidimetriás titrálással és infravörös spektroszkópiás módszerrel végeztük.

Oxidimetriás módszer: A vízmintákat először leszűrtük, hogy a lebegő anyagokat eltávolítsuk. Ezután egy extrakciós műveletet végeztünk, melynek során a szennyezőket CCl_4 oldószerbe vittük át. A vizsgálandó talajvízből 100 ml mintát kb. 0,5 ml 1:1 hígítású kénsavval megsavanyítottuk. Ezután 10 ml speciális tisztaságú széntetrakloriddal rázótlécsérben kiráztuk, majd a műveletet még kétszer megismételtük, végül az extraktumokat egyesítettük. Standard oldatként a kerozin széntetrakloridos oldatát titráltuk meg, melyből a mérőoldat titrálási faktorát számítottuk ki.

Infravörös spektroszkópia: A szűrés után a vízmintából 50 ml mennyiséget 2x 25 ml speciális tisztaságú széntetrakloriddal extraháltuk ki rázótlécsérben.

Mennyiségi meghatározáshoz a kerozin széntetrakloridos oldatából kalibrációs sort készítettünk.

PAH tartalom meghatározása:

A poliaaromás szénhidrogének meghatározására folyadék kromatográfias eljárást alkalmaztunk.

A vízmintákat (4F5, 4F6, 4T3) először megszűrtük a lebegő anyagoktól, majd azokból 200 ml mennyiségeket nyomtunk át Sep-Pak C₁₈ kolonnán dúsítás céljából. A leoldás 0,5 ml acetonitrillel történt.

Szűrés után a vízminták (bemenő, kimenő) 150 ml-éhez kevés metanolt adtunk, hogy 3%-os legyen a metanol tartalom. Ezután aktivált Sep-Pak C₁₈ kolonnán dúsítottuk a mintákat, végül a leoldást 2,5 ml acetonitrillel végeztük.

Standardként néhány, a kerozinban előforduló PAH vegyületet mértünk.

minta	THC		PAH	minta	PAH
	Oxidimetria	IR	HPLC		HPLC
	(mg/l)	(mg/l)	(µg/l)		(ppb)
kútvíz	-	274,8	-	terra4F5	0,43
bemenő	1,6	-	0,08	terra4F6	0,38
kimenő	2,5	-	1,21	terra4T3	0,13

27.táblázat

Vízminták vizsgálatának eredményei

Enzimgátláson alapuló szennyezettség meghatározása:

Bizonyos enzimek egyes anyagok átalakítása vagy bontása során fényt emittálnak; az ezen alapuló mérési eljárásokat kemilumineszcenciának nevezzük. A kibocsátott fény intenzitását a rendszerben jelen lévő szennyező anyagok csökkentik, így a fény emisszió mérésével, az enzim működés gátoltságával következtethetünk a szennyezettség mértékére. Ez az eljárás csak vizes közegben alkalmazható, de előnyeként említhető a mérés gyorsasága és a helyszínen történő mérés lehetősége, ezenkívül összehasonlítható eredményeket szolgáltat a KOI és BOI mérésekkel.

Kemilumineszcencia: 1 ml vízmintát tettünk az átlátszó műanyag mintatartóba, az oldathoz 100 µl ún. Signal reagenst adtunk automata pipettával. Az enzim reagensből 20 µl-t adunk az elegyhez, majd a mérést azonnal elindítottuk. Egy mérés 4 percig tartott. A mérések során egy gátoltsági %-ot kaptunk, mely azt mutatta, hogy az enzim működése során a kibocsátott fény hány százaléka jelent meg az adott mintánál az előzetesen lemerített referenciához képest. A gátoltsági százalék végső soron két részből tevődik össze: az egyik az, hogy a szennyező mennyiben gátolta az enzim működését, a másik pedig, hogy a szennyező anyag az emittált fényből is elnyel, mielőtt az a detektorba jut.

Referencia oldatokként kétszer desztillált vizet, illetve csapvizet mértünk.

Néhány talajmintából vizes kivonatot készítettünk, hogy összehasonlításokat tudjunk végezni más módszerekkel. Ezt úgy végeztük, hogy 10 g talajra 50 ml kétszer desztillált vizet öntöttünk, majd 1 napig állni hagytuk. Ezután leszűrtük a vizet eluens szűrőn és mértük a gátoltságot.

Referencia: csapvíz		1265682
minta	hígítás	%
bemenő víz	1	38
kimenő víz	1	30
I/1 (0.6)	1	59
I/1 (1.6)	5	49
I/2 (0.6)	1	50
I/2 (1.6)	5	26
I/3 (0.6)	1	59
I/3 (1.6)	5	73
I/4 (0.6)	1	28
I/4 (1.6)	5	60
I/5 (0.6)	1	59
I/5 (1.8)	5	23

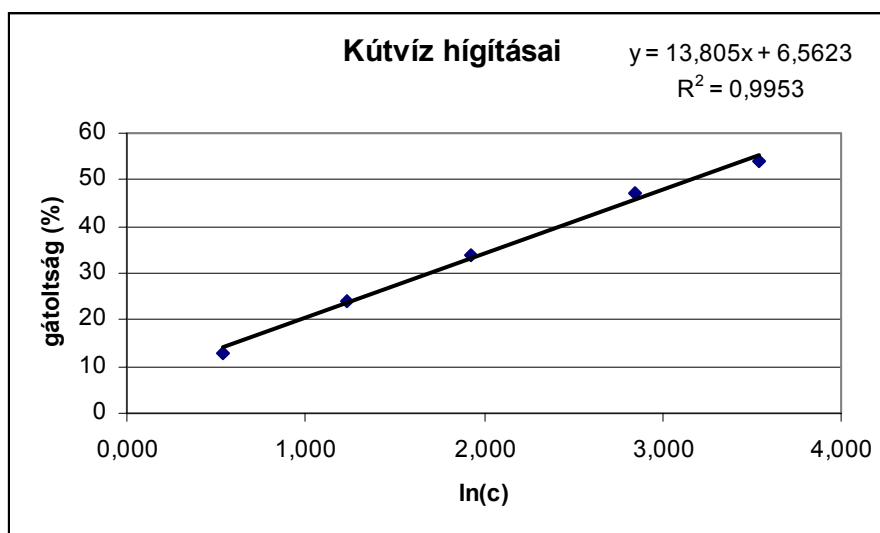
28.táblázat

Vízminták és talajminták vizes extraktumainak vizsgálata

kútvíz	hígítások	c (ppm)	ln(c)	%
343,5 ppm	2	171,75	5,146	95
	5	68,70	4,230	78
	10	34,35	3,537	54
	20	17,18	2,843	47
	50	6,87	1,927	34
	100	3,44	1,234	24
	200	1,72	0,541	13

29.táblázat

Kútvíz minta hígítási sorának eredményei



13.diagram

A valós minták eredményeinek összefoglalása

A 23.táblázat adatai alapján az alábbi következtetések vonhatók le:

Az oxidimetriás és IR módszerrel kapott eredmények a kísérleti metodika határain belül azonos eredményeket adtak.

A HS-GC (automatikus gőztéranalizátorral ellátott gázkromatográf) eredményei egy nagyságrenddel kisebb adatokat szolgáltatottak. Ennek oka az, hogy a maradék olajkomponensek egy jelentős része nagyobb forráspontú, elágazó, nehezen bontható és aromás szénhidrogén. A természetbe kikerülő ásványolaj ipari termékek (olajok) komponense közül a természetes biodegradációban könnyen bonthatók a nyílt szénláncúak, a több gyűrűsök csak kisebb sebességgel. Az oxidimetriás, az IR és a HS-GC adatok alapján valószínűsíthető, hogy nemcsak kerozin szennyezés, hanem nagyobb forráspontú szénhidrogén tartalmú szennyeződés is érte a múltban a területet. Ez valószínűleg a vontatáshoz és egyéb szállításokhoz használt járművek hajtóanyaga, azaz gáz- vagy dízelolaj. A HPLC-fluoreszcens detektálással elvégzett mérések is az előbbi feltevést támasztják alá (23. táblázat utolsó oszlopa). A K-Hordó és a K-Kút többgyűrűs aromás tartalma jelentősen eltér a talajmintákétól; talajokban a nagyobb számú többgyűrűs szénhidrogének (PAH-ok) mennyisége jelentős. A nem vizes, elkülönülő fázisban is lassú biodegradáció és/vagy kémiai oxidáció eredményeképp az aromás tartalom 50-60%-ban csökken.

Összefoglalva az előzőekben leírtakat, a területen a többgyűrűs szénhidrogén (PAH) maradványok jelentik a nehezen lebontható komponenseket. A PAH-ok egyben bioindikátorai is a lebontási folyamatnak. A modell kísérleteknél alapvető tehát annak vizsgálata, hogy az aromás és a többgyűrűs aromás szénhidrogénekből mennyi marad változatlan formában. Mivel bizonyítást nyert, hogy az egyik többgyűrűs szénhidrogén (PAH) forrás a gáz- vagy a dízelolaj, így a módszertani kidolgozásnál a jól definiált és kereskedelmi forgalomban közel azonos összetételben kapható gázolajat alkalmaztuk.

Összefoglalás

Kétrészes cikkünk a környezetvédelem legaktuálisabb kérdésével, az olajszennyezések meghatározásával foglalkozott. Megpróbáltuk úgy összefoglalni ezt a hatalmas anyagot, hogy az közérthető legyen, ugyanakkor a szakmabeliek is találjanak benne olyan információt, ami elegendő arra, hogy az analitikai feladat megoldásában segítséget adjon.

Irodalmi összefoglalót az első részben adtunk, ebben a második részben azonban már tényleges módszerleírásokat adunk. A gyakorlati példa bemutatása lehetőséget ad arra, hogy érzékeljék, mennyire nem egyszerű egy ún. "olajszennyezés" behatárolása, a biológiai lebomlás nyomon követése, vagy egyáltalán a "koncentráció" meghatározása.

Összehasonlítottunk több, jelenleg is szabványos, illetve elfogadott módszert, bemutatva azt, hogy egyetlen mérés nem elegendő a teljes szennyezés minden elemének meghatározására. Az is világosan látszik, hogy a "divatos" GC-MS módszer mennyire nem ad helyes képet az olajszennyeződés milyenségéről, de sokszor a mennyiségi meghatározással is baj van. Egy-egy katasztrofális olajkiömlés felszámolásához **MINDIG** többoldalú vizsgálat szükséges, mert ennek hiányában sokszor a katasztrófa mind térbeli, mind biológiai hatás kiterjedése nem határozható meg.

Hadd zárjuk cikkünket egy James Lovelock-tól származó idézettel, mely azt példázza, mennyire ki vagyunk szolgáltatva a természet erőinek:

"Nem a Föld sérülékeny, hanem mi magunk. A Természet az általunk előidézetteknél sokkal nagyobb katasztrófákat is átvészelt már. A tevékenységünkkel nem pusztíthatjuk el a természetet, de magunkat annál inkább."