

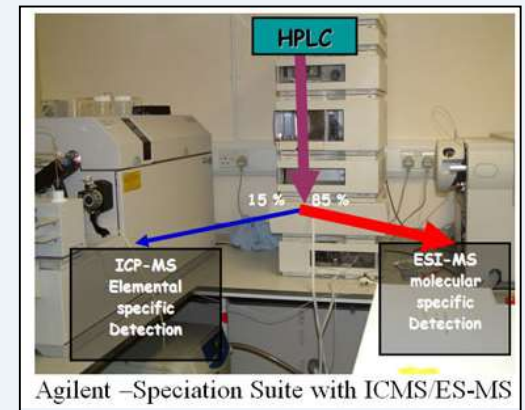
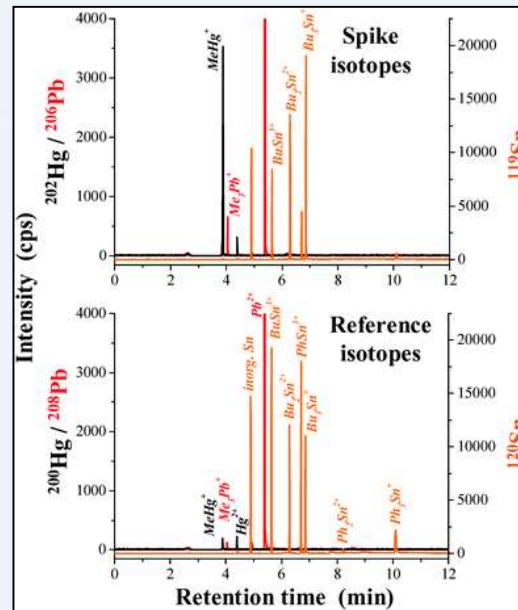
Analiza specjacyjna + Hg

Chemical Speciation & Bioavailability



ISSN 0954-2299

Volume 25 No.4 2013



Analiza specjacyjna

Chemiczne, biologiczne i toksykologiczne właściwości pierwiastka są w decydującym stopniu zależne od formy, w jakiej dany pierwiastek występuje w próbce

Specjacja

to występowanie danego pierwiastka w różnej postaci (w postaci jonów lub związków chemicznych, na różnych stopniach utlenienia oraz w połączeniu z różnymi ligandami).

Analiza specjacyjna

to identyfikacja i oznaczenie ilościowe poszczególnych indywidualów chemicznych.

Rodzaje specjacji

1. Specjacja właściwa

Określenie chemicznej istoty związków w badanym materiale (wyodrębnienie MeHg^+ w mięśniach ryby)

2. Specjacja grupowa

Badania łącznej zawartości pewnej grupy związków np. związki organiczne danego pierwiastka (ekstrakcja toluen)

3. Specjacja funkcjonalna

Wyodrębnienie grupy związków zachowujących się podobnie (usuwanie Hg z węgla w procesie pirolizy – grupa zw. o zbliżonej temperaturze rozkładu)

Dlaczego specjacja?

TOKSYCZNOŚĆ

Toksyczność form As (malejąca)

AsH_3 → nieorg. As^{3+} → org. As^{3+} → nieorg. As^{5+} → org. As^{5+} → związki arsoniowe → arsen metaliczny

As jest rakotwórczy

Chrom

Cr^{6+}

DL₅₀ 17.0 mg/kg mc

Kancerogeny

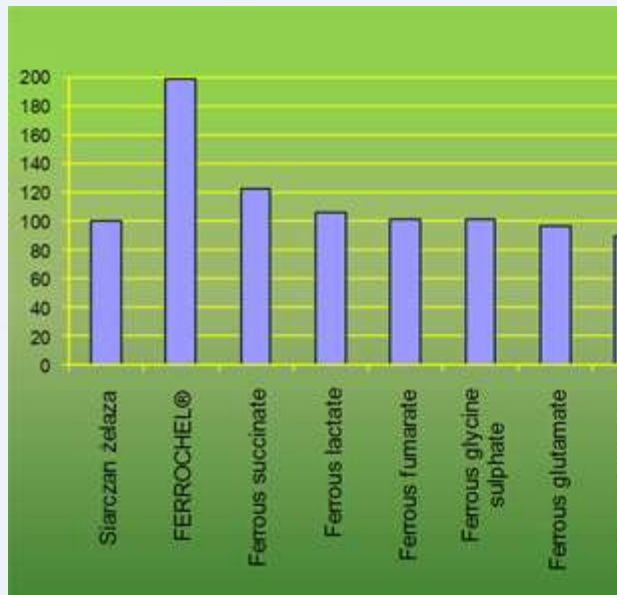
Cr^{3+}

DL₅₀ 39.9 mg/kg mc

Znaczenie fizjologiczne

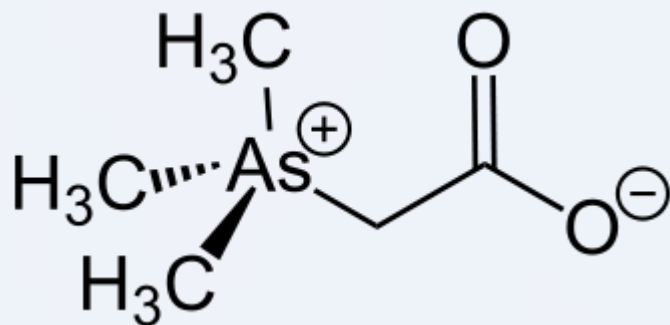
Dlaczego specjacja?

Biodostępność żelaza

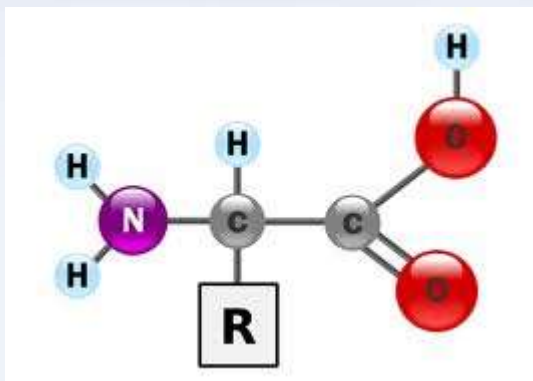


FORMY ORGANICZNE METALI I METALOIDÓW W ŚRODOWISKU

1. Metylacja rtęci, selenu, cyny, bizmutu (MeHgCl)
2. Karbonylacja molibdenu i wolframu $\text{Mo}(\text{CO})_6$
3. Metaloorganiczne zanieczyszczenia organiczne ($\text{Et}_x\text{Me}_y\text{Pb}$)
dodatek przeciwstukowy do benzyny + produkty jego degradacji
i biometylacji
4. Produkty metabolizmu arsenu przez florę i faunę morską
arsenocukry



5. Biosynteza selenoaminokwasów, peptydów i białek przez grzyby, bakterie i rośliny

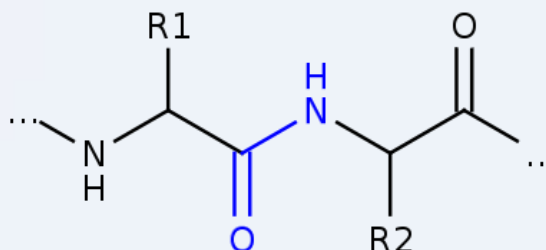


Wzór ogólny aminokwasu



Jagody Goi

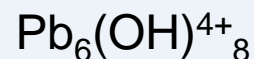
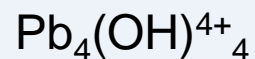
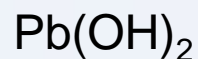
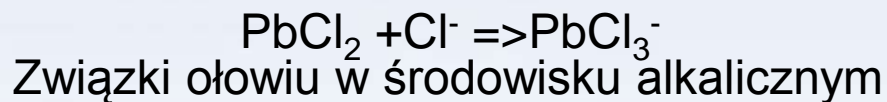
6. Peptydy wiążące metale ciężkie w organizmach narażonych na ekspozycję



Wiązanie peptydowe łączące cząsteczki aminokwasów

Związki ołowiu w środowisku

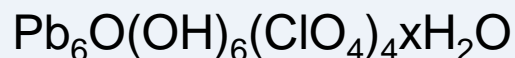
Tworzenie jonów kompleksowych w wodach zasolonych



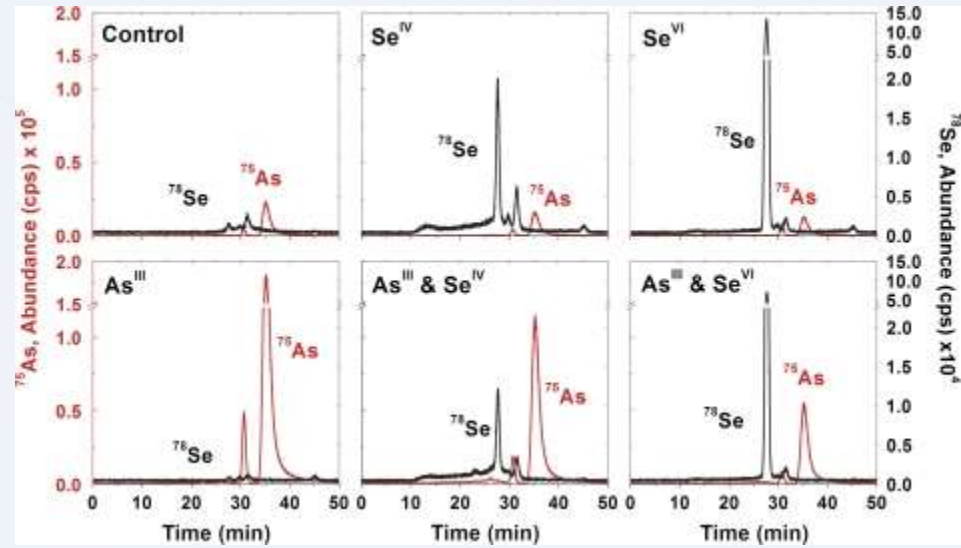
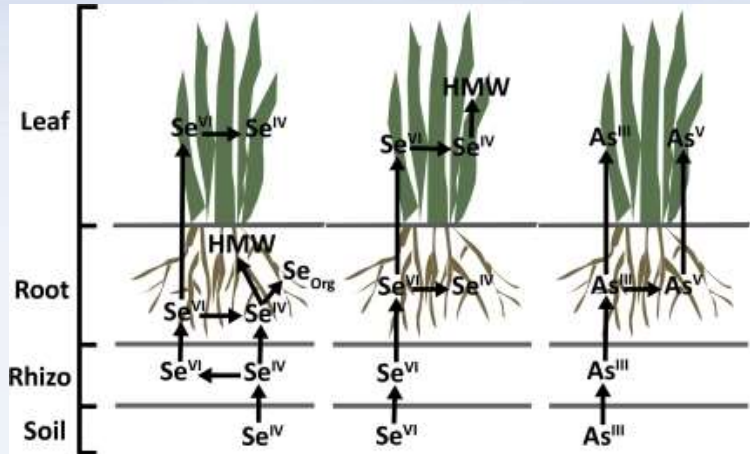
Związki ołowiu w odciekach składowiskowych



W obecności kwasów chlorowych (VII)



Specjacja - ICPMS



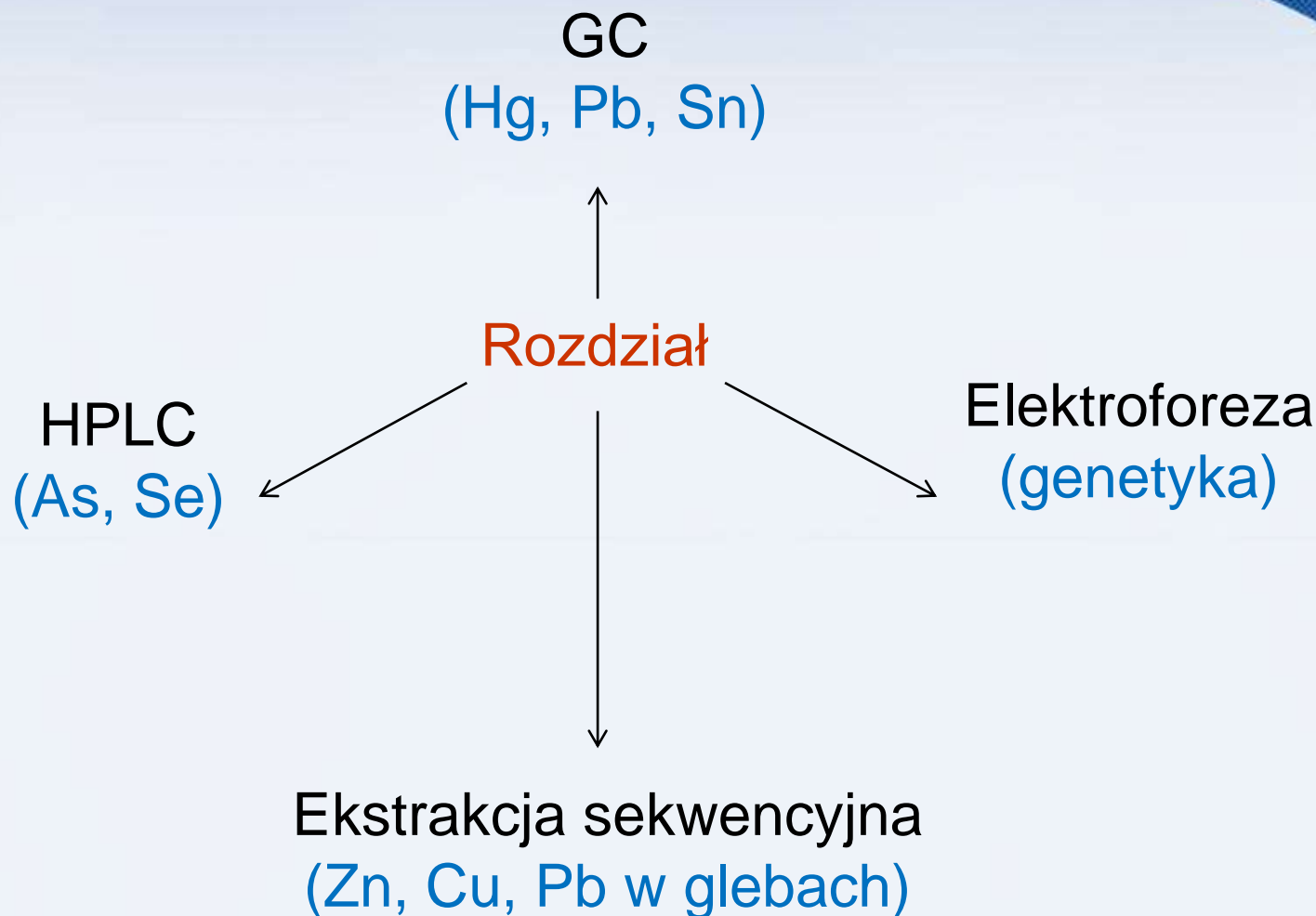
Zawartości różnych form selenu i arsenu w ekstrakcie z korzeni (dobór metody nawożenia)

Techniki łączone w analizie specjacyjnej

Wymagania stawiane technikom analitycznym stosowanym do specjacji:

- **selektywność** – dotarcie do detektora poszczególnych form analitu, oddzielonych od siebie i od interferentów.
- **czułość techniki detekcji** (x/tot. niewielkie stężenia substancji oznaczanych)
- **identyfikacja formy** – poprzez czas retencji (wymagane odpowiednie wzorce lub przy braku wzorca użycie techniki detekcji specyficznej dla cząsteczki)

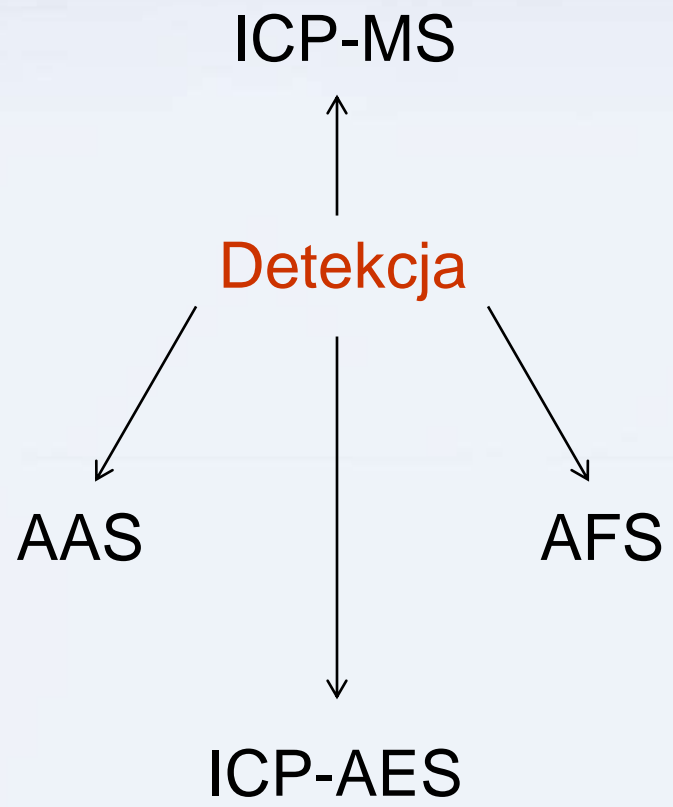
Techniki analizy specjacyjnej



Community Bureau of Reference (BCR) trój etapowy schematu ekstrakcji:

0,11 mol/dm³ CH₃COOH, – 0,1 mol/dm³ NH₂OH·HCl* (pH=2), – 30% H₂O₂ (pH=2) oraz 1 mol/dm³ CH₃COONH₄ (pH=5). * - Chlorowodorek hydroksyloaminy

Techniki analizy specjacyjnej



Ekstrakcja sekwencyjna (procedura EPA)

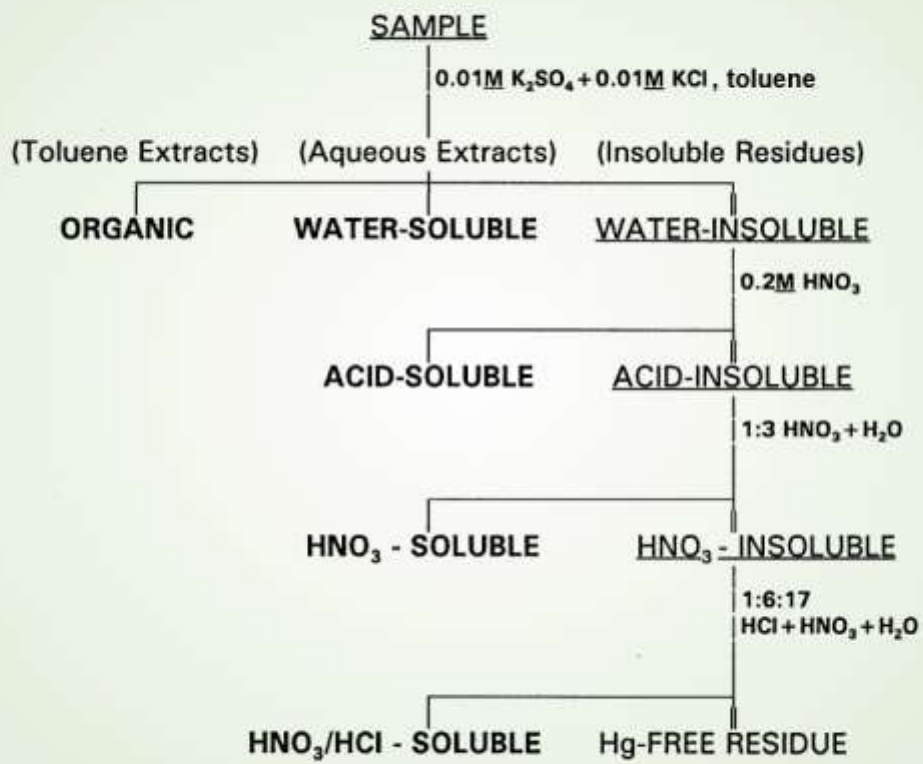
Table 1. Model Compounds used to Develop and Test Mercury Speciation Procedure.

Class of Hg Compound	Model Compound(s)
Organic	$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, CH_3HgCl , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$
Water-Soluble	HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, low HgO^*
Acid-Soluble	high HgO^* , HgSO_4^*
Nitric Acid-Soluble	Hg , $\text{Zn}(\text{Hg})$, $\text{Cu}(\text{Hg})$
Nitric/Hydrochloric Acid - Soluble	HgS , Hg_2Cl_2

*Both HgO and HgSO_4 have limited solubilities in water (~ 0.1 g/L). Also, the solubilities of ionic Hg compounds depend upon the physical-chemical characteristics of the host soil.

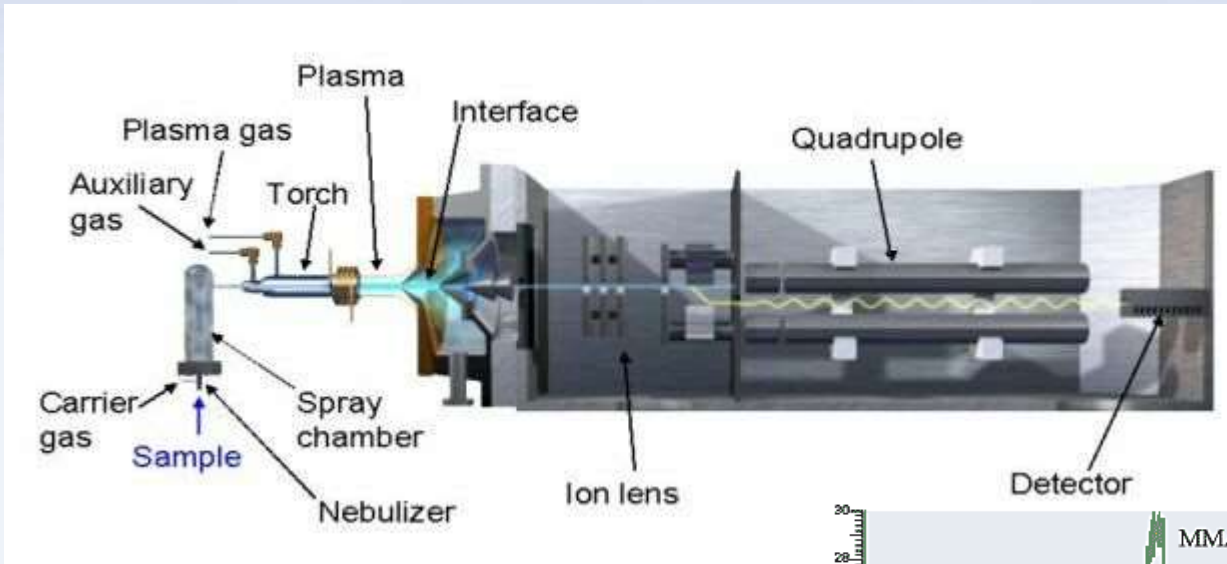
Ekstrakcja sekwencyjna (procedura EPA)

Figure 1. Sequential Extraction Procedure for Speciating Hg Compounds in Soils

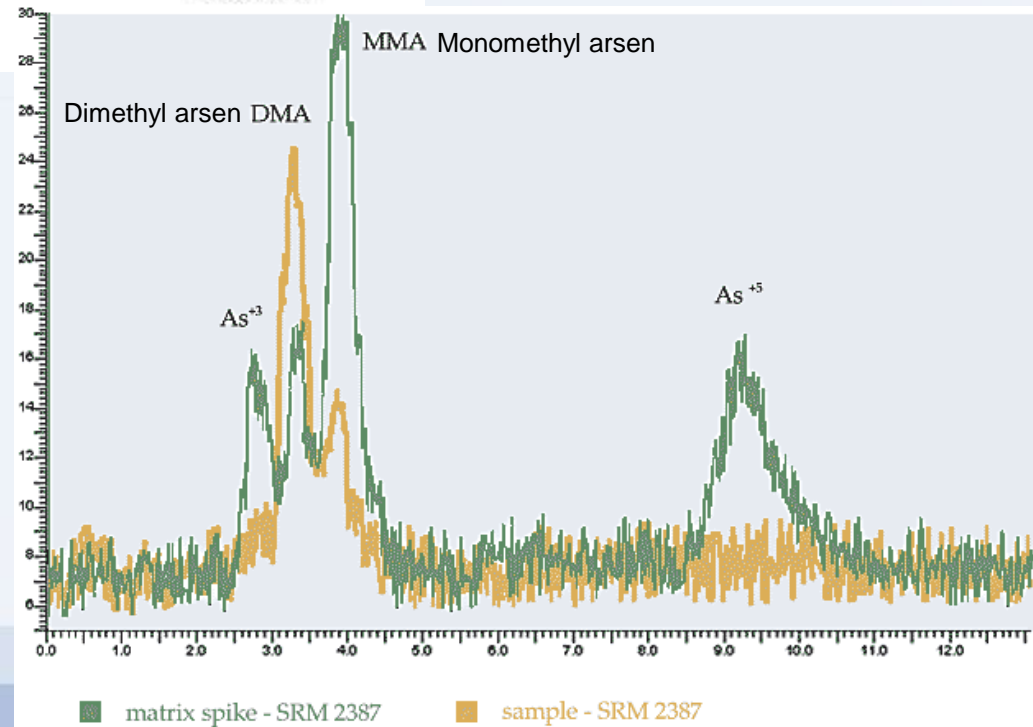


Note: Residues are extracted at 95 °C for 30 minutes.

Specjacja arsenu – GC ICP MS



www.chem.agilent.com



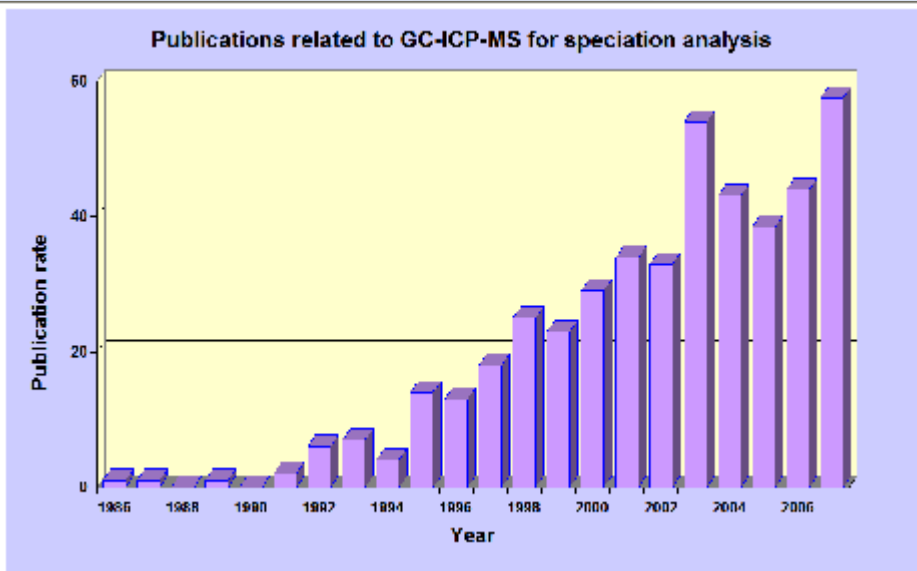
Specjacja arsenu

Specjacja arsenu

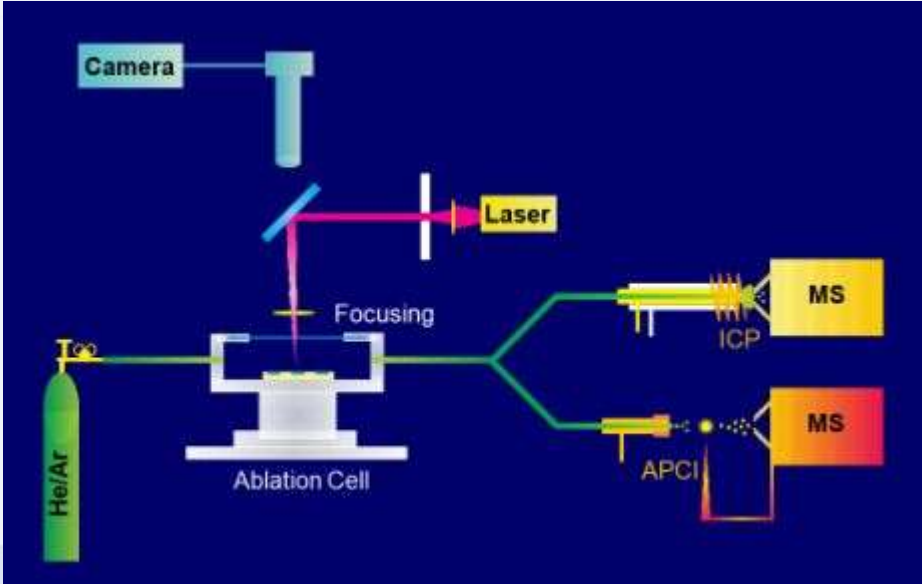


PSA 10.825 ISOCRATIC LC SYSTEM (HPLC HG AFS) USED IN CONJUNCTION WITH THE PSA MILLENNIUM EXCALIBUR FOR THE SPECIATION OF ARSENIC

Specjacja - zastosowanie ICPMS

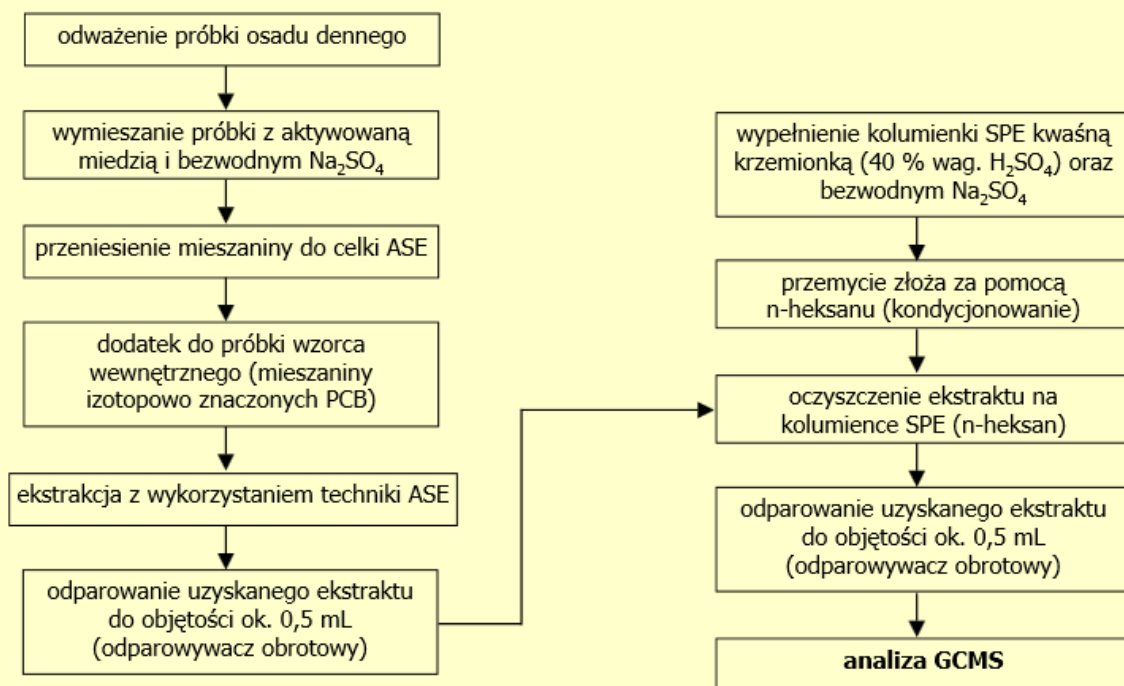


„Mapy specjacyjne”



Przykład zastosowania techniki IDMS

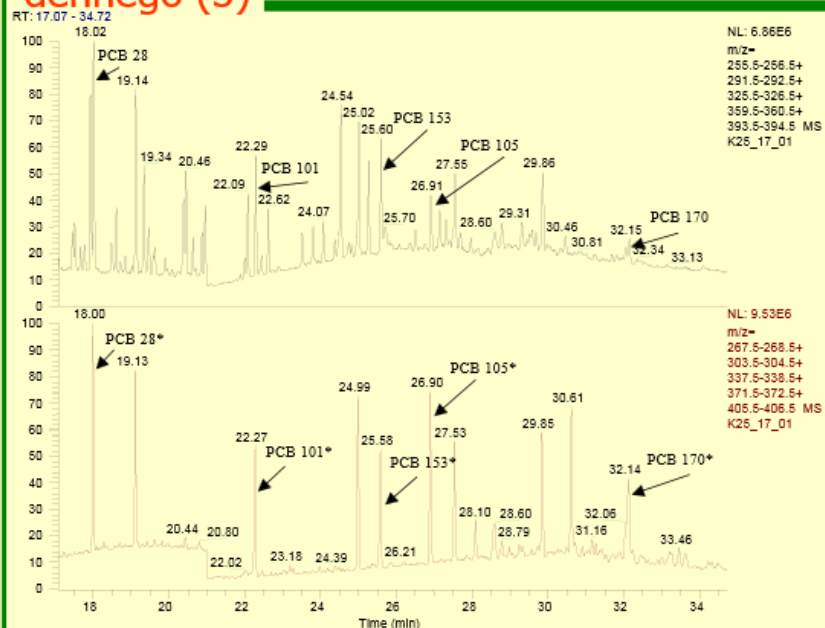
oznaczanie zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadu dennego (2)



Izotop jest rozcieńczany za pomocą próbki

Przykład zastosowania techniki IDMS

oznaczanie zawartości analitów z grupy PCB w próbkach osadu dennego (3)



Górny rysunek przedstawia chromatogram analitów z grupy PCB „naturalnie” występujących w próbce.

Dolny rysunek przedstawia chromatogram dla ich izotopowo znaczonych odpowiedników.

Przykładowy chromatogram uzyskany w trakcie oznaczania zawartości analitów z grupy PCB w ekstrakcie rozpuszczalnikowym uzyskany z próbki osadu dennego z wykorzystaniem techniki IDMS z zastosowaniem kolumny DB-17.

Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska

Rozdział 1 Przepisy ogólne

Art. 1. 1. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska jest organem kontroli przestrzegania przepisów o ochronie środowiska oraz badania stanu środowiska.

2. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska podlega Ministrowi Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa.

Art. 2. Do zadań Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska w szczególności należy:

- 1) kontrola przestrzegania przepisów o ochronie środowiska i racjonalnym użytkowaniu zasobów przyrody,
- 2) kontrola przestrzegania decyzji ustalających warunki użytkowania środowiska,
- 3) udział w postępowaniu dotyczącym lokalizacji inwestycji,
- 4) udział w przekazywaniu do eksploatacji obiektów, które mogą pogorszyć stan środowiska, oraz urządzeń chroniących środowisko przed zanieczyszczeniem,
- 5) kontrola eksploatacji urządzeń chroniących środowisko przed zanieczyszczeniem,
- 6) podejmowanie decyzji wstrzymujących działalność prowadzoną z naruszeniem wymagań związanych z ochroną środowiska lub naruszeniem warunków korzystania ze środowiska,
- 7) współdziałanie w zakresie ochrony środowiska z innymi organami kontrolnymi, organami ścigania i wymiaru sprawiedliwości oraz organami administracji państwowej i rządowej, samorządu terytorialnego i obrony cywilnej, a także organizacjami społecznymi i opiekunami społecznymi,
- 8) organizowanie i koordynowanie państwowego monitoringu środowiska, prowadzenie badań jakości środowiska, obserwacji i oceny jego stanu oraz zachodzących w nim zmian,
- 9) opracowywanie i wdrażanie metod analityczno-badawczych i kontrolno- pomiarowych,
- 10) inicjowanie działań tworzących warunki zapobiegania nadzwyczajnym zagrożeniom środowiska oraz usuwanie ich skutków i przywracania środowiska do stanu właściwego.

Organizacja Małopolskiego WIOŚ

Szczegółową organizację i zasady działania Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie określa Regulamin Organizacyjny ustalony zarządzeniem Nr 12/2009 Małopolskiego Wojewódzkiego Inspektora Ochrony Środowiska z dnia 15 września 2009r. zatwierdzony przez Wojewodę Małopolskiego zarządzeniem nr 498/09 z dnia 28 grudnia 2009r., zmienionego zarządzeniem Nr 416/11 Wojewody Małopolskiego z dnia 30 września 2011r. oraz zarządzeniem Nr 7/2011 Małopolskiego Wojewódzkiego Inspektora Ochrony Środowiska z dnia 9 grudnia 2011 r.

W skład Wojewódzkiego Inspektoratu wchodzi:

Wydział Inspekcji;

Wydział Monitoringu Środowiska;

Laboratorium Wojewódzkiego Inspektoratu z podległymi Pracowniami:

a) Pracownia Badań Fizykochemicznych,

b) Pracownia Badań Automatycznych Powietrza,

c) Pracownia Badań Terenowych,

d) Pracownia Badań Środowiskowych w Delegaturze w Nowym Sączu,

e) Pracownia Badań Środowiskowych w Delegaturze w Tarnowie.

Wydział Budżetu i Finansów

Wydział Organizacyjno - Administracyjny;

Samodzielne Stanowisko ds. Prawnych;

Samodzielne Stanowisko ds. Informatycznych;

Samodzielne Stanowisko ds. BHP i Przeciwpożarowych;

Samodzielne Stanowisko ds. Zamówień Publicznych;

Samodzielne Stanowisko ds. Obronnych;

Delegatury:

a) w Nowym Sączu,

b) w Tarnowie.

Strona www Małopolskiego WIOŚ

środa, 22. kwiecień 2010 11:14:00

Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie

Strona główna

- O nas
- Nadzór
- Inspekcja
- Laboratorium
- Publisytyka
- Informacje i szkolenia
- Ciepła linia informacyjna
- Współpraca międzynarodowa
- Pomoc
- FAQ
- Hasła w WIOŚ

nas

- struktura
- obszar działania
- adresy i telefony
- organizacja

Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie stanowi aparat pomocniczy Małopolskiego Wojewódzkiego Inspektora Ochrony Środowiska jako kierownika wojewódzkiej inspekcji wchodzącej w skład zespołowej administracji wojewódzkiej. Działa na obszarze województwa małopolskiego. Małopolski Wojewódzki Inspektor wykonuje w imieniu Wojewody Małopolskiego zadania i kompetencje Inspekcji Ochrony Środowiska określone w ustawie o Inspekcji Ochrony Środowiska z dnia 20 lipca 1991r. (Dz.U. 2007-46.287 z póź. zm.) i przepisach odrębnych.

Małopolski Wojewódzki Inspektor Ochrony Środowiska	Powiat Cielce
Z-ca Małopolskiego Wojewódzkiego Inspektora	Ryszard Lichwan
Komórki organizacyjne	
Wydział Inspekcji	Naczelnik Wydziału Monika Janik
Wydział Organizacyjno-Administracyjny	Naczelnik Wydziału Beata Baturowicz
Wydział Budżetu i Finansów - Główna Księgowia	Naczelnik Wydziału Barbara Raczny-Tatara
Wydział Monitoringu Środowiska	Naczelnik Wydziału Barbara Rajgł
Laboratorium WIOŚ	Kierownik Laboratorium Leszek Turczalski
Delegatury	
Delegatura w Nowym Sączu	Kierownik Delegatury Ewa Gondek
Delegatura w Tarnowie	Kierownik Delegatury Kryszyna Golębowska

11:14 2010-02-11

 strona główna


 O nas

 Monitoring


 Inspekcja

 Laboratorium

 Publikacje

 Informacje o środowisku

 Dostęp do informacji

 Współpraca międzynarodowa

 Przetargi

 FAQ

 Praca w WIOŚ

Publikacje

..: *Biuletyn miesięczny o jakości powietrza*

..: *Informacje o środowisku*

..: *archiwum lata 1994-2003*


Opracowania z obszaru działania Delegatury w Tarnowie dostępne [>>tutaj](#)

WYKAZ OPRACOWAŃ z obszaru działania WIOŚ w Krakowie


rok wydania

Tytuł opracowania


2013

 *Ocena jakości powietrza w województwie małopolskim w 2012 roku*

2013

 *Sprawozdanie z badań zanieczyszczenia powietrza benzenem na obszarze województwa małopolskiego w 2012 roku*

2013

 *Sprawozdanie z pomiarów hałasu komunikacyjnego w wybranych punktach miasta Nowego Sącza oraz powiatów: nowosądeckiego, limanowskiego i gorlickiego w 2012 roku*


2013

 *Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim w 2011 roku (BMS)*


2012

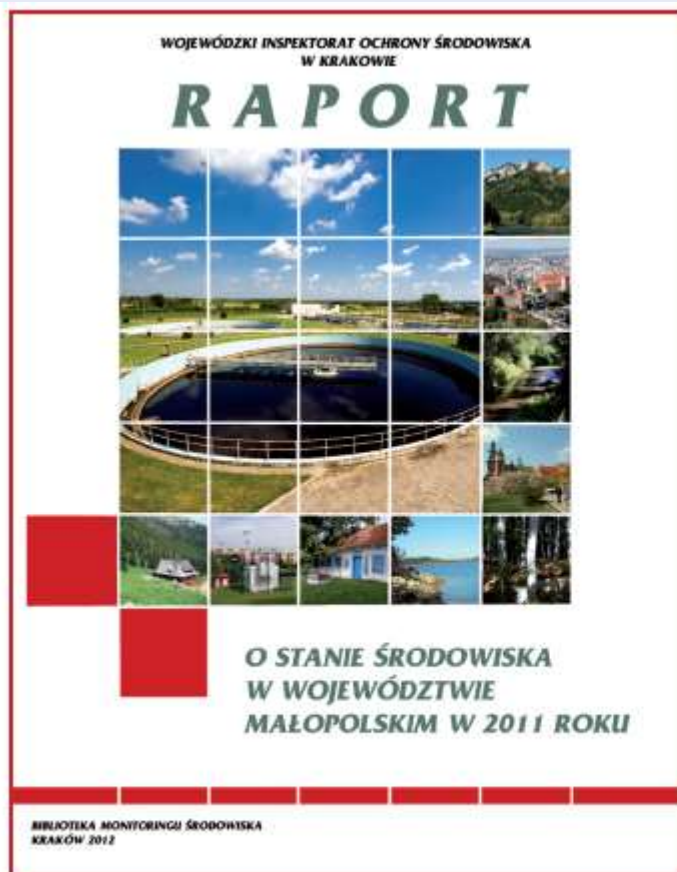
 *Ocena jakości powietrza w województwie małopolskim w 2011 roku*

2012

 *Sprawozdanie z badań zanieczyszczenia powietrza benzenem na obszarze województwa małopolskiego w 2011 roku*

2012

 *Sprawozdanie z pomiarów hałasu komunikacyjnego w wybranych punktach miasta Nowego Sącza oraz powiatów: nowosądeckiego, limanowskiego, tatrzańskiego, nowotarskiego w 2011 roku*



Publikacja została udostępniona jako pliki typu pdf

SPIS TREŚCI

1. Wstęp i spis treści
2. Informacje o regionie (1,4MB)
3. Powietrze (2,4MB)
4. Wpływ zanieczyszczenia powietrza na zdrowie ludzkie (4,5MB)
5. Wody powierzchniowe - część I (5,2MB)
6. Wody powierzchniowe - część II (4,6MB)
7. Hałas (2,2MB)
8. Promieniowanie elektromagnetyczne (0,8MB)
9. Odpady (1,2MB)
10. Działalność kontrolna (1,0MB)
11. Działalność laboratoryjna (1,0MB)
12. Działalność Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska w Krakowie (0,4MB)

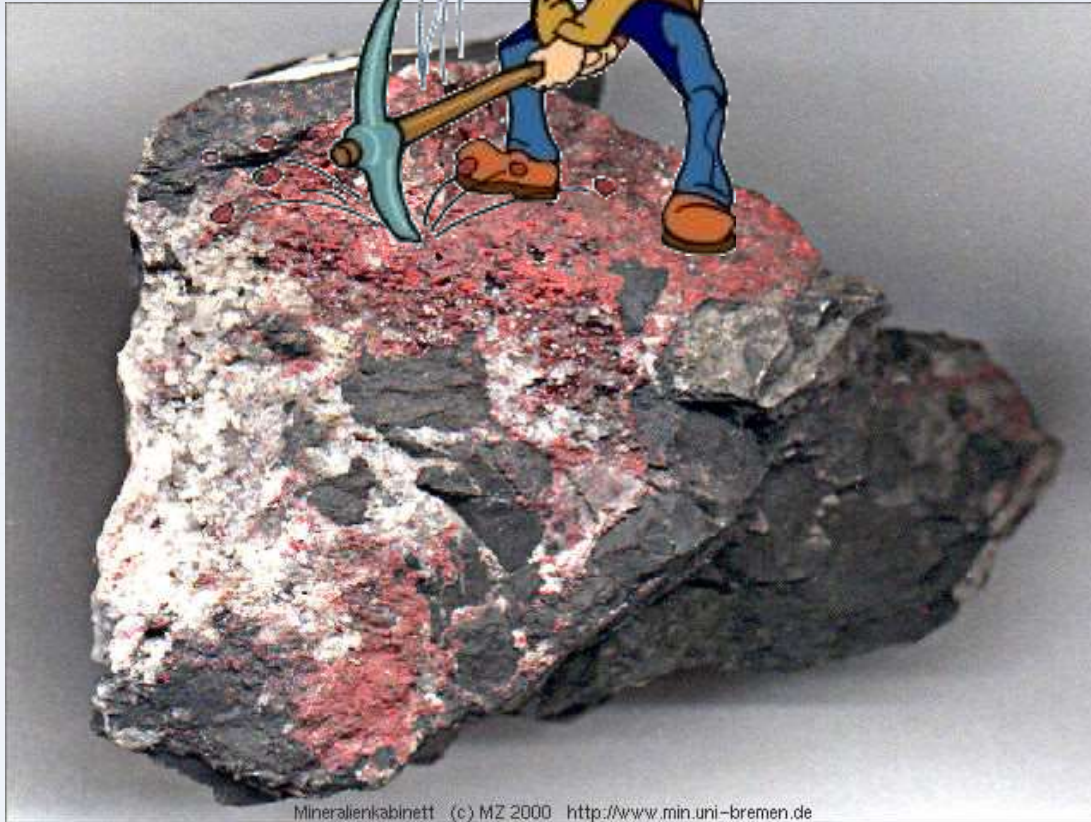
Do pobrania - Raport całość (wielkość pliku 9,5MB)

The fate and the determination of mercury and methylmercury in the environment



Jerzy Górecki
Department of Environmental Sciences
in Energy Research

AGH UST



Mineralienkabinett (c) MZ 2000 <http://www.min.uni-bremen.de>

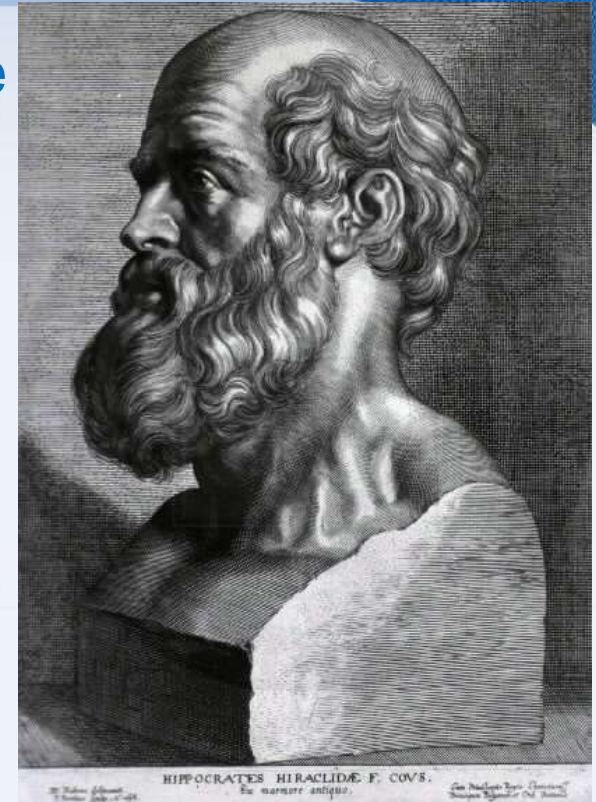
3600 y. ago (Kurn) - the oldest known sample containing mercury compounds



2600 y. ago India and China Hg was used as an aphrodisiac

2400 years ago - Hg used as a drug by Hippocrates

określenie całkowitej ilości analitu w próbce



77 y - in Rome annually 4.500 kg of HgS was used for homes decoration

1557 y - the begining of use Hg in extracting gold and silver



Historical sources:

- chloralkali industry
- paint containing mercury additives
- pharmaceuticals
- pesticides

Most significant modern sources:

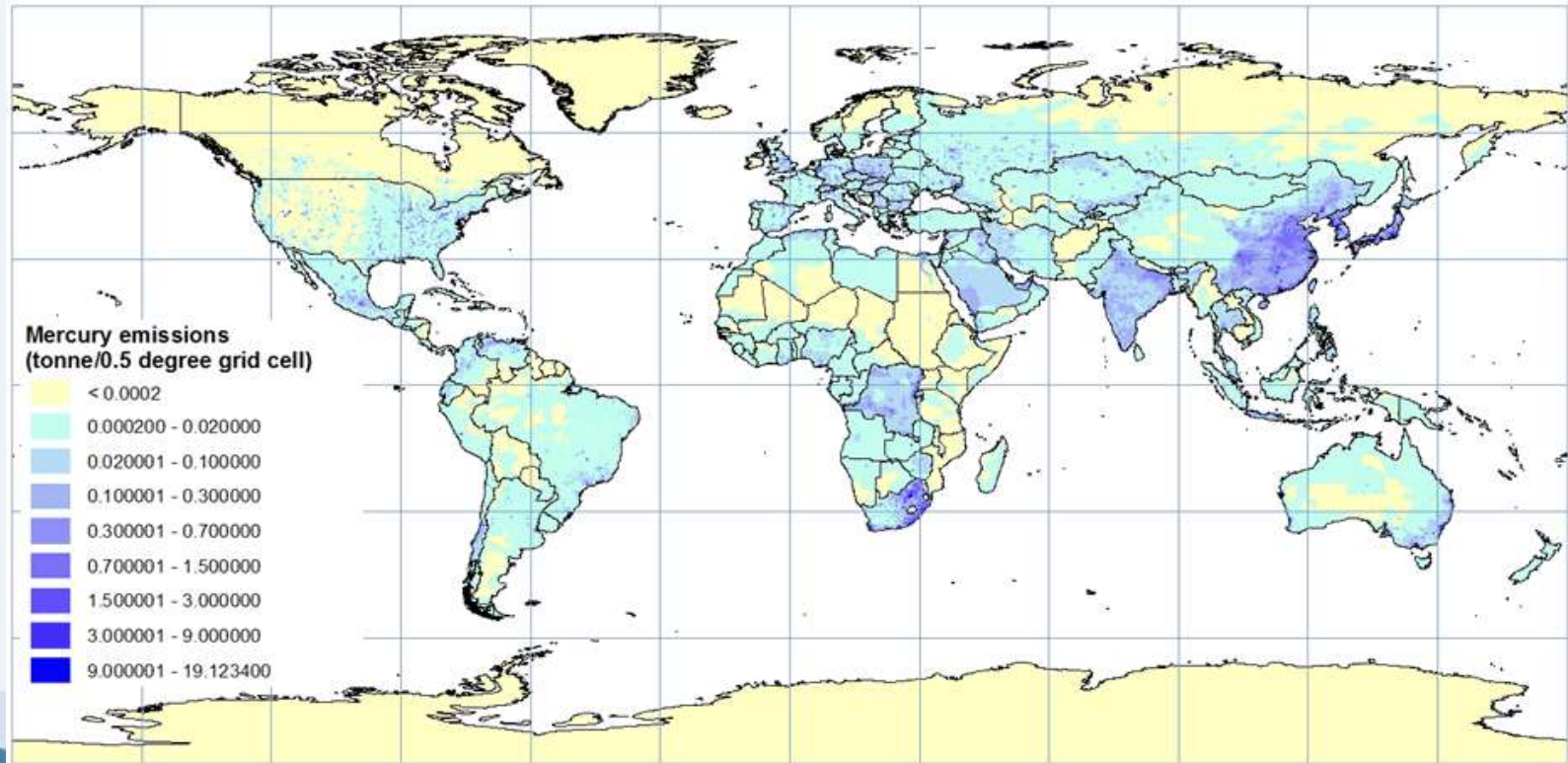
- fossil fuel combustion
- waste incineration
- mining
- smelting



Mercury emission

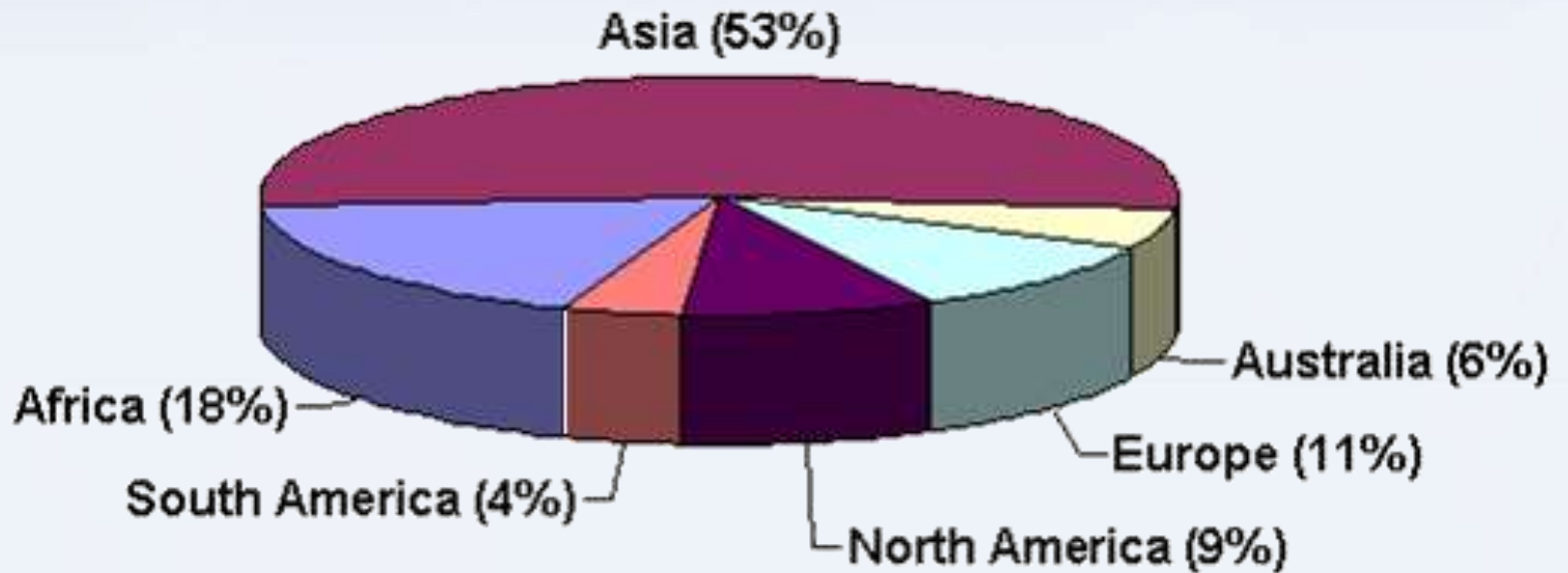


- Natural Emissions
- Human-Caused Emissions (Direct)
- Human-Caused Emissions (Re-emitted)

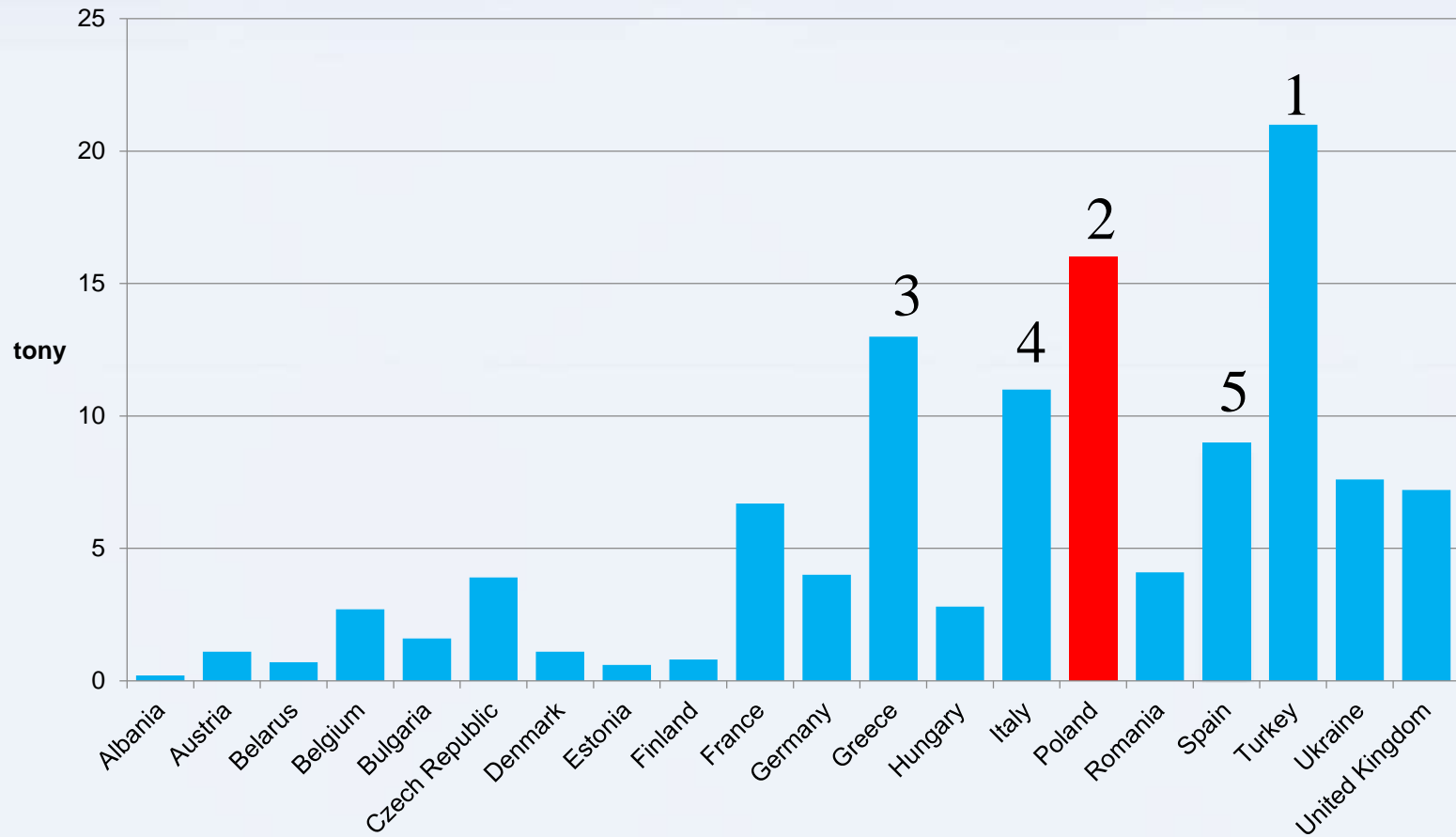


atial distribution of the global Hg emissions within 1° by 1° grid cell system. (Source: Wilson S.J., 2006)

Mercury emission



Mercury emission in Europe

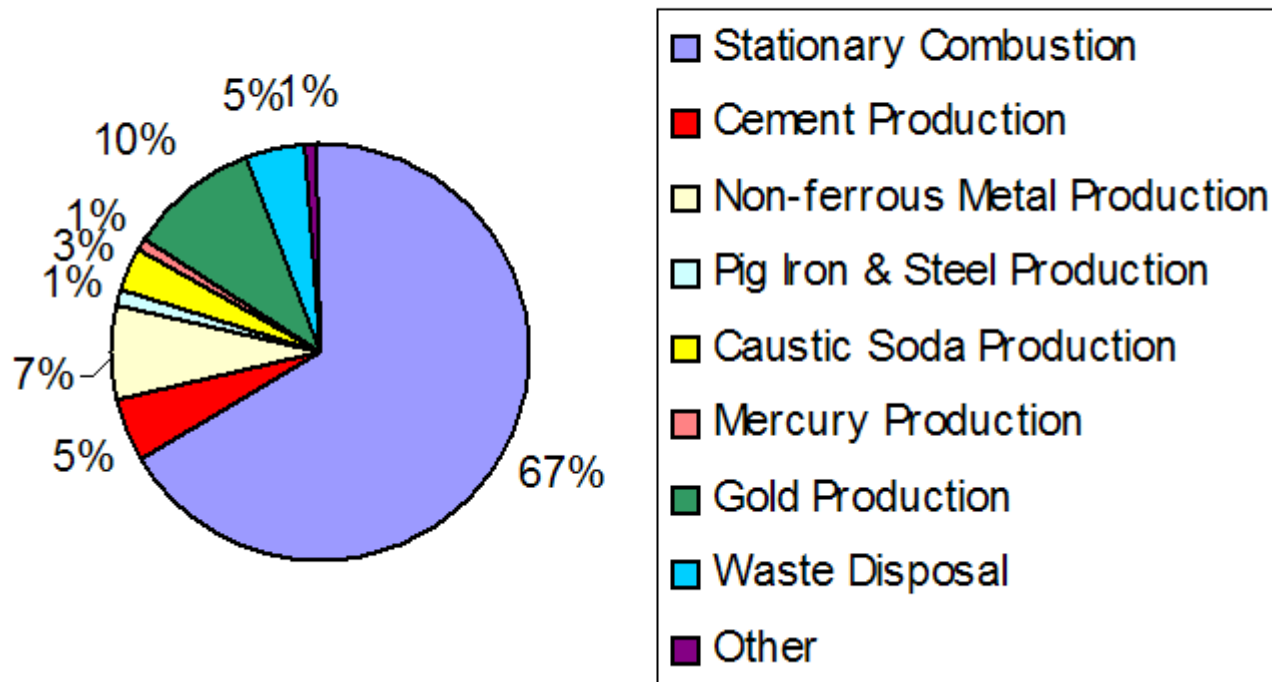


Mercury in energy sector

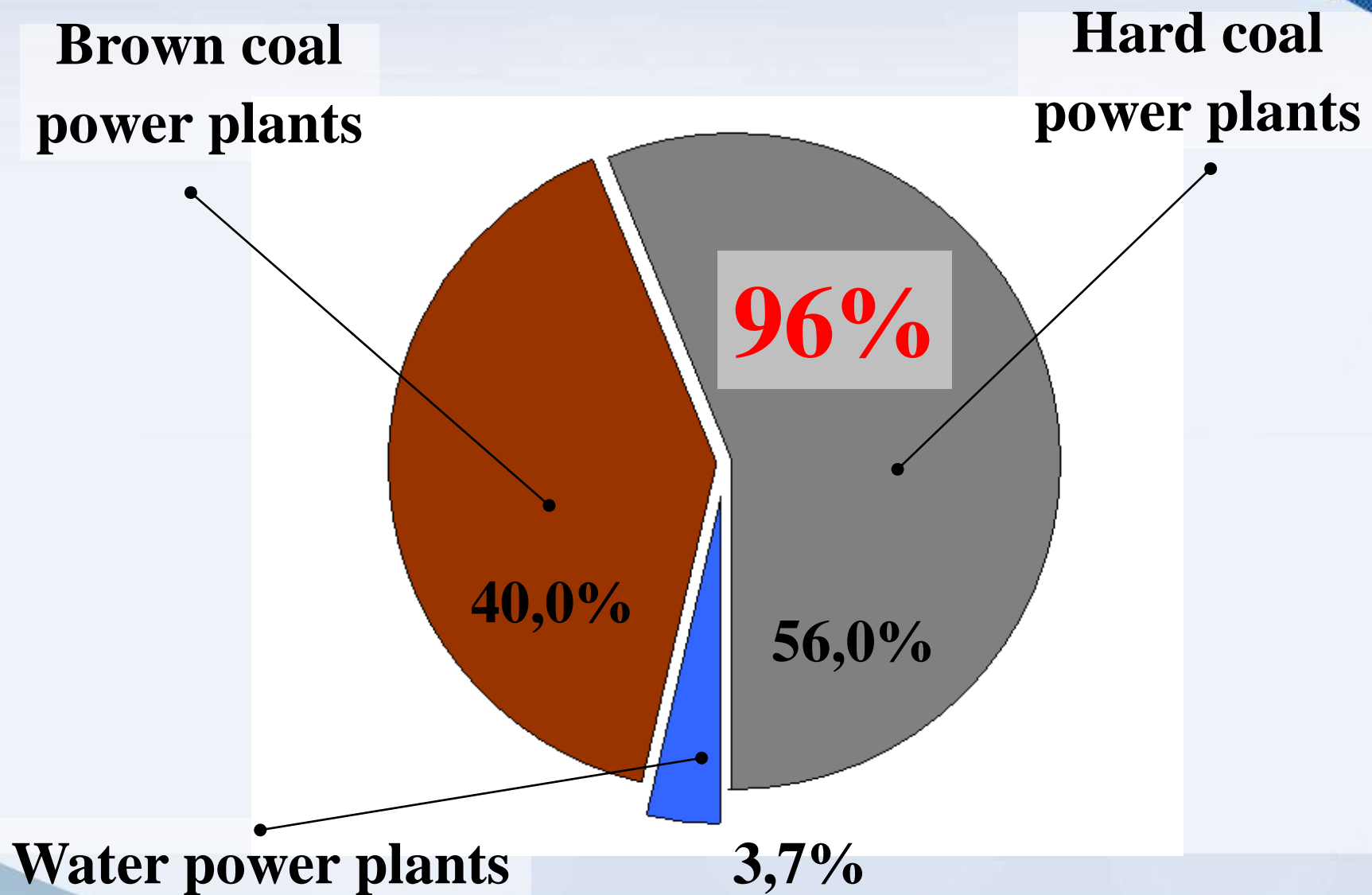


Global emissions of total Hg from anthropogenic sources in the year 2000 by source category

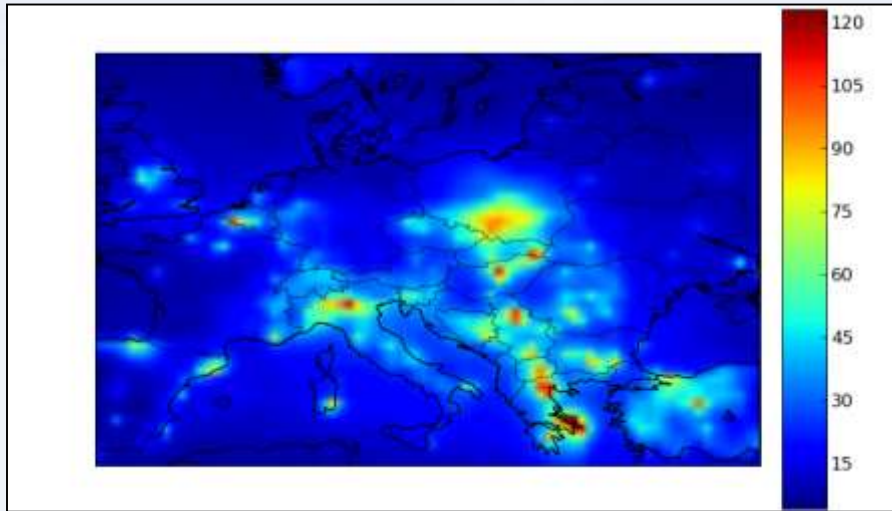
Categories - Total emission: 2269 tonnes



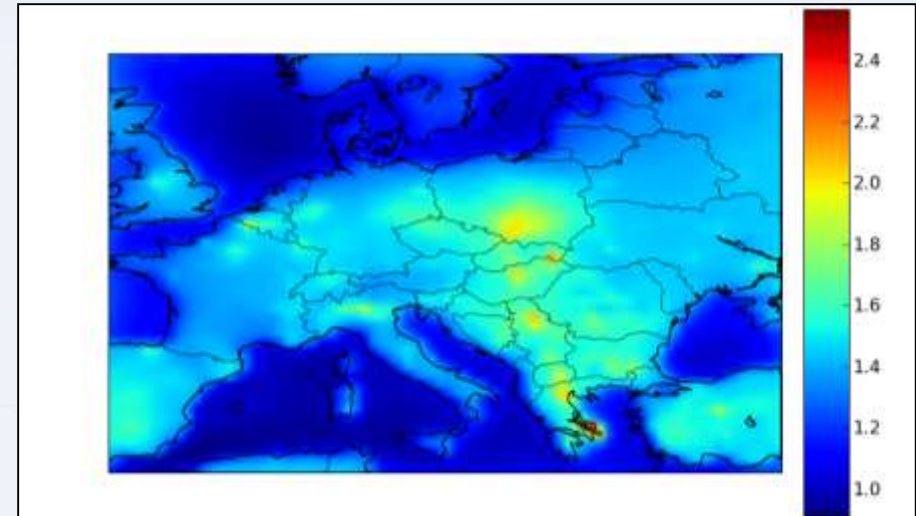
Electricity generation in Poland



Mercury emission in Europe

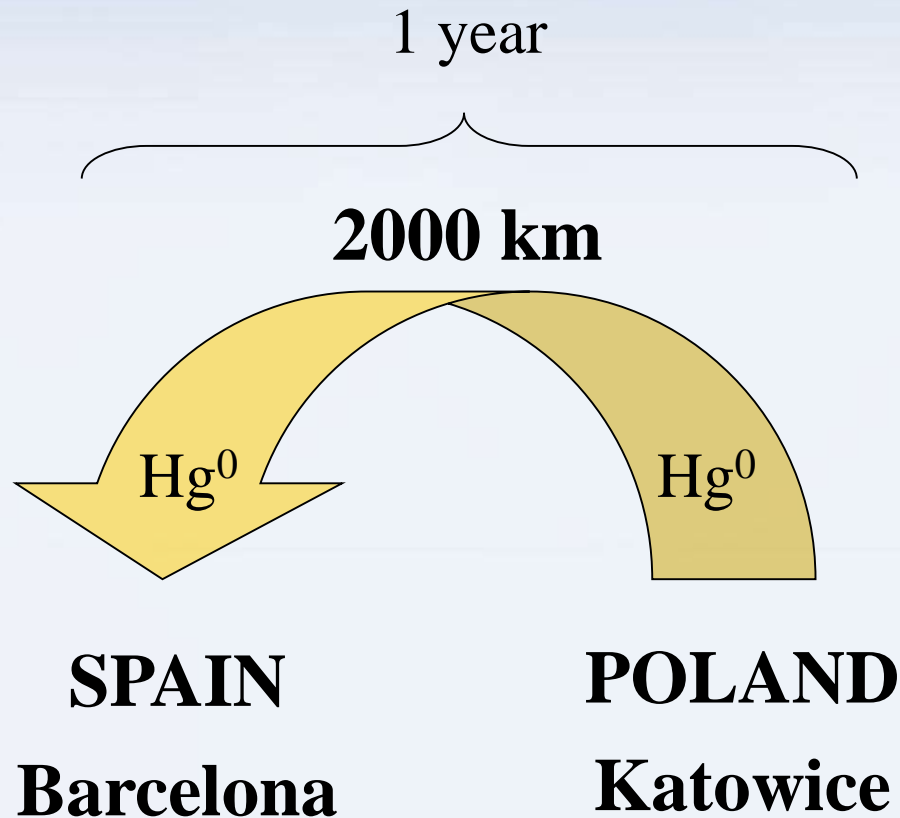


Simulation of concentration of
Hg(II) in Europe in 2005
[pg/m³]



Simulation of concentration
of Hg (0) in Europe in 2005
[ng/m³]

Hg global contaminant



$$2000 \text{ km} / 365 \text{ days} = \text{below } 0.3 \text{ km/h}$$

Toxicity of mercury

Mercury has the following few main effects on humans:

- disruption of the nervous system
- damage to brain functions
- DNA damage and chromosomal damage
- allergic reactions and headaches
- negative reproductive effects, such as sperm damage, birth defects

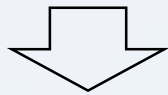
amount of mercury absorbed through digestive tract:

elemental mercury below 0.01%

methyl mercury nearly 100%

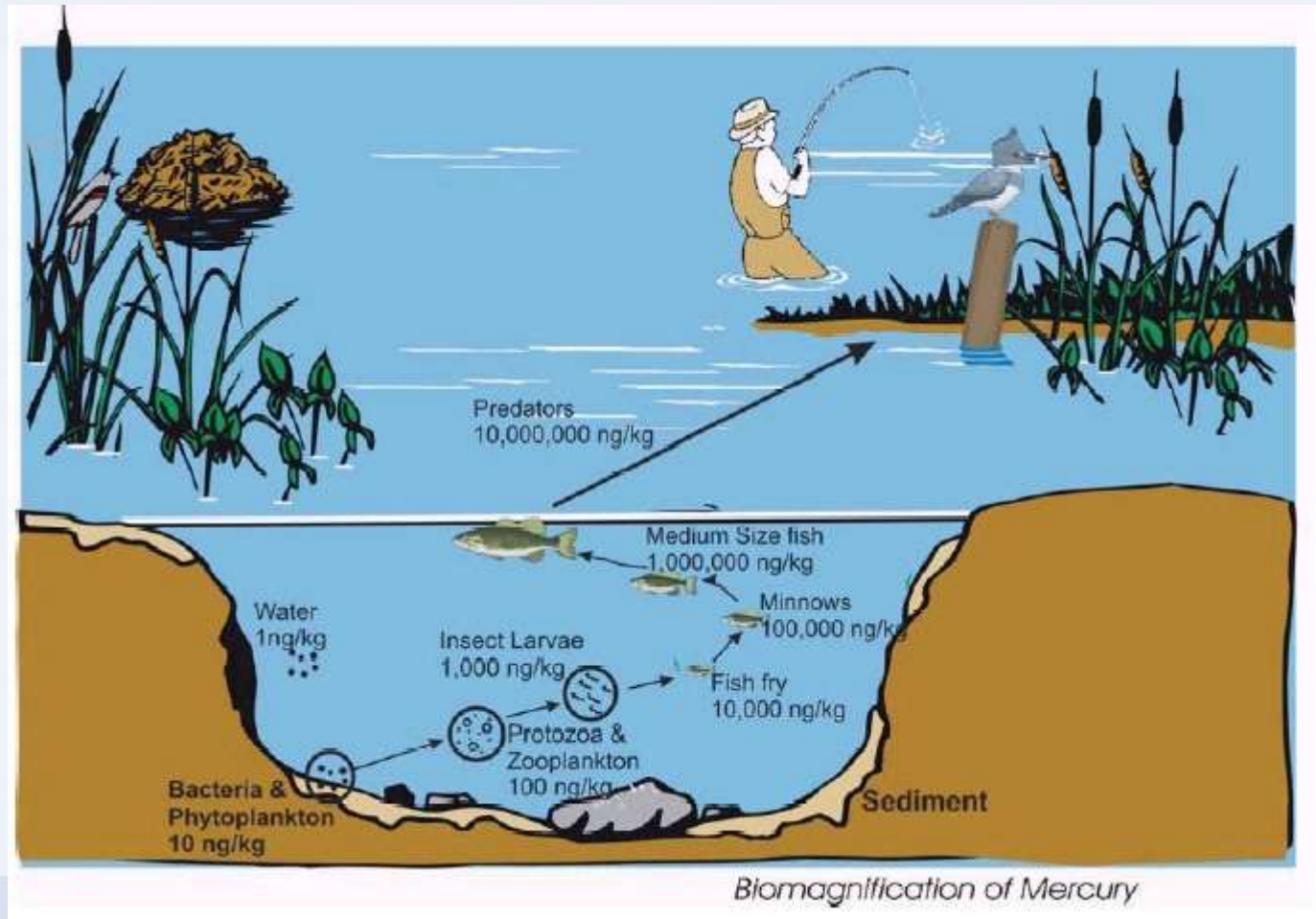
amount of mercury absorbed through inhalation - about 75 %

mercury can be bioaccumulated and biomagnified

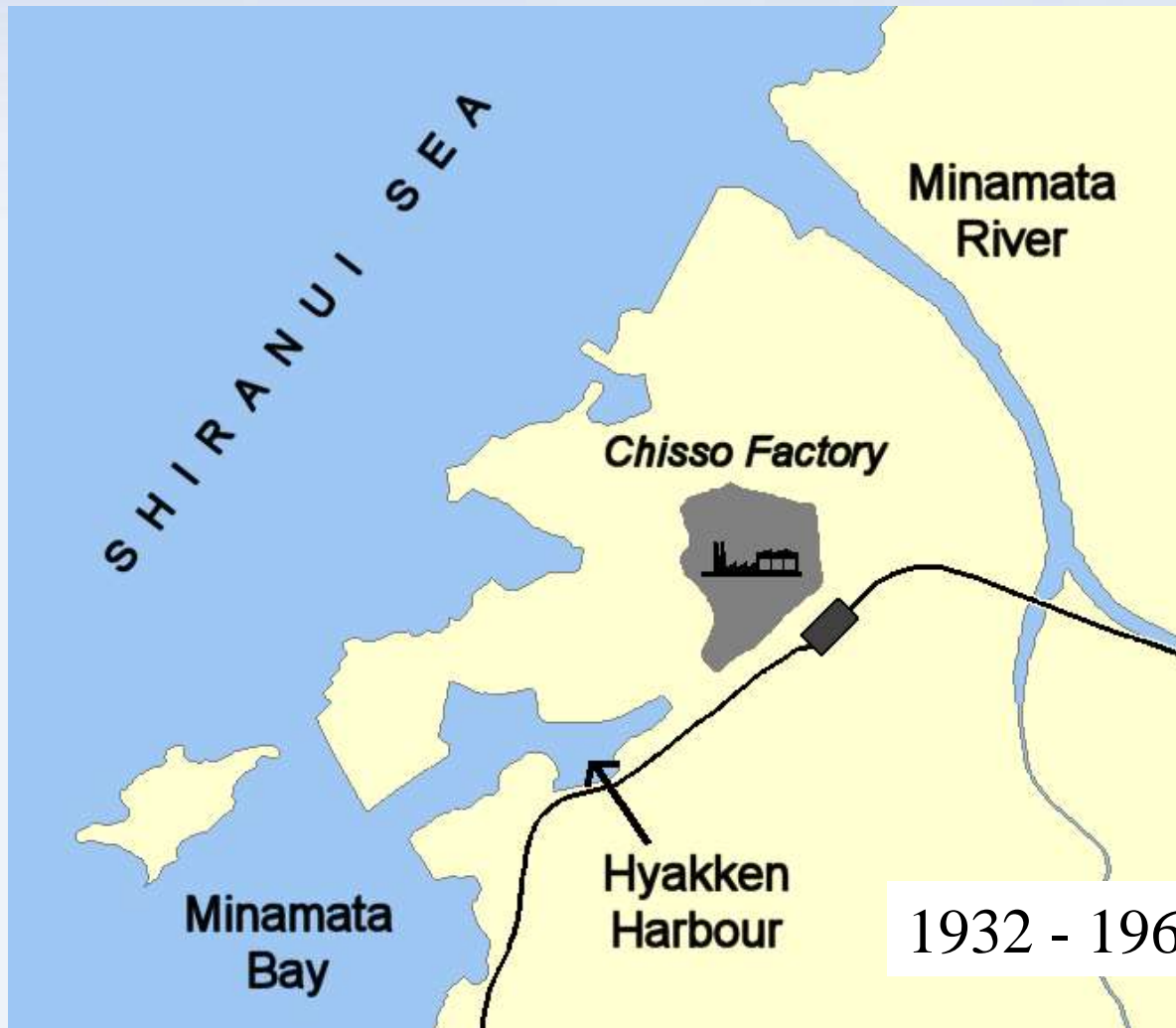


the biological half-life of mercury is 60 days

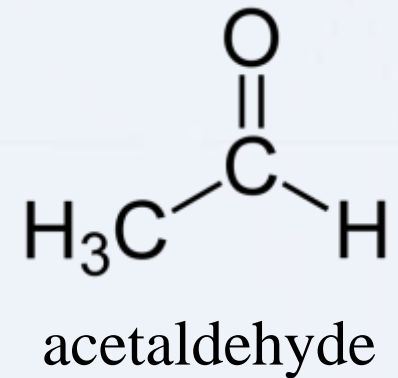
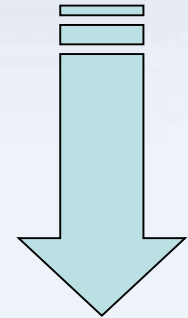
Biomagnification of mercury



Minamata Bay



mercury catalyst



1932 - 1968 = 27 t. of mercury

More than 10,000 people were affected.

Mercury content in the sediment of Minamata Bay:

2010 ppm - near the drainage outlet of the plant

12.2 - 133 ppm Minamata Bay (**0.4 - 3.1 ppm** - control area)





1973 - 1987 – sediment dredging

1,500,000 m³ has been removed from an area of 2,000,000 m²

The total cost for the project was approximately \$40 million U.S. dollars.

By 2004, Chisso Corporation had paid \$86 million in compensation

Selected methods of mercury determination

CV AAS

CV AFS

CV AES

wet sample digestion

Hg²⁺ reduction (SnCl₂)

Hg⁰ determination

ICP MS

ICP AES

wet sample digestion

Hg²⁺ determination

AMA-254

MA-2

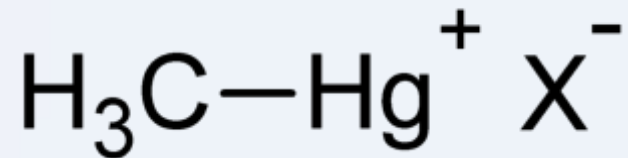
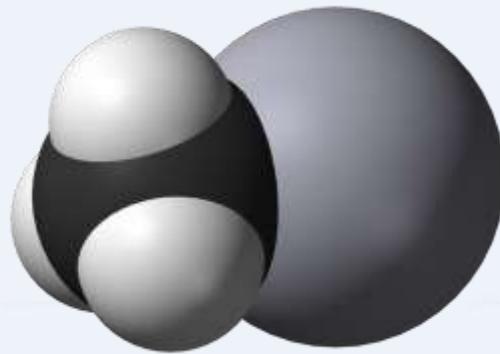
thermal decomposition

Hg⁰ amalgamation

Hg⁰ determination

Mercury speciation

Why methylmercury?



Ingested methylmercury is readily and completely absorbed by the gastrointestinal tract

Oznaczanie metylortęci



Orzeł bielik



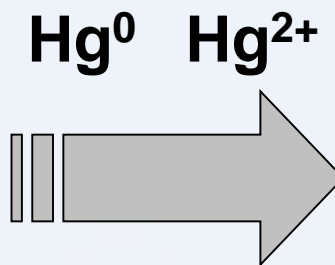
Nurogęś



Szop pracz



Spalanie węgla



Metylacja rtęci

MeHg determination

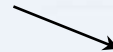
MeHg extraction



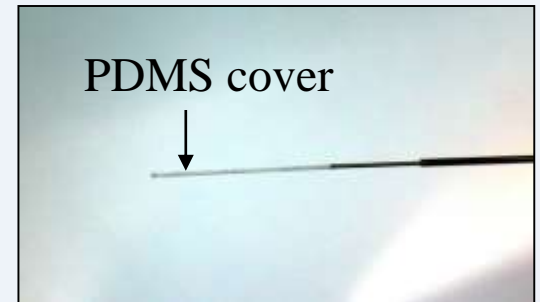
MeHg derivatisation with NaBEt_4



MeHgEt collection

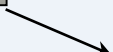


Tenax



PDMS fibre

MeHgEt releasing



Oznaczanie rtęci w powietrzu

POWIETRZE

powietrze
zasysane do
pułapki

pułapka
montowana
do układu
pomiarowego

aparatura
podgrzewa
pobraną
próbkę
powietrza w
pułapce

uwalnia się
rtęć, która
przeływa
wraz z gazem
nośnym

DETEKTOR-
pomiar
zawartości
rtęci

Dziękuję za uwagę

