

## Výskyt a stanovenie ropných látok v povrchových vodách

*D. Samešová, J. Ladomerský: Occurrence and Assessment of Oil Substances in Surface Water. Život. Prostr., Vol. 40, No. 2, p. 84 – 87, 2006.*

The opportunities and limitations of using spectral methods for an assessment of oil substances in water are discussed. The most commonly used are methods such as gravimetric, spectrophotometric and chromatographic, as well as newly developed immunoassay analysis. For continuous in-situ measurements, we consider the UV and IR spectral methods as acceptable in spite of the fact that validation of analytical methods and inter-laboratories comparisons showed that assessment of hydrocarbons in surface waters by gas chromatography gives more information about their quantitative composition. The UV and IR analysis give the opportunity to obtain relatively prompt information for decision making in case that water is contaminated

Ropnými látkami sa podľa STN 75 34 15 označujú uhľovodíky a ich zmesi, ktoré sú pri teplote 40 °C ešte kvapalné. Je to všeobecné pomenovanie organických látok, ktoré bezprostredne pochádzajú z ropy. Ako závažné kontaminanty sa dostávajú do životného prostredia pri činnostiach súvisiacich s ťažbou a spracovaním ropy, skladovaním, prepravou či využívaním ropných produktov vo výrobných procesoch i v domácnostiach. Napriek platným legislatívnym ustanoveniam môže vzniknúť nárazové havarijné znečistenie, ako aj dlhodobá menej intenzívna kontaminácia. K menším, ale „kontinuálnym zdrojom“ ropných látok patrí doprava, rôzne stavebné mechanizmy, či mechanizmy na ťažbu a zväzanie dreva. Dôsledky kontaminácie sú dlhodobé, odstraňovanie následkov je zložité a nákladné.

Na účely analýzy kontaminácie životného prostredia ropnými látkami sa zaužíval skupinový ukazovateľ *nepolárne extrahovateľné látky* (NEL), zakotvený v zatiaľ platnej norme pre povrchové vody (STN 830530). Nepolárne extrahovateľné látky môžu pochádzať okrem ropných produktov aj z rastlín, mikroorganizmov, teda v malom množstve sú prirodzenou súčasťou vody. Producentom iných závažných nepolárnych extrahovateľných látok neropného pôvodu je aj drevospracujúci priemysel (Ladomerský, Samešová, 2003).

V rôznych oblastiach a na rôzne účely sa doteraz využívajú metódy stanovenia NEL založené na štyroch princípoch:

- gravimetrické,
- spektrálne – spektrometria v ultrafialovom (UV) spektre elektromagnetického žiarenia a spektrometria v infračervenom (IR) spektre elektromagnetického žiarenia,
- chromatografické – plynová chromatografia (GC) najvhodnejšie v kombinácii s hmotnostnou spektrometriou (MS) a vysokoúčinná kvapalinová chromatografia (HPLC),
- biochemické – najmä immunoassay-analýza.

*Gravimetrické metódy* patria k najstarším. Sú založené na extrakcii ropných látok z vody vhodným rozpúšťadlom a určením hmotnosti po oddestilovaní rozpúšťadla. Výsledky sú zafaržené značnou chybou, vzhľadom na prchavosť niektorých uhľovodíkov. Stanovenie je len orientačné, vhodné pre vysoké koncentrácie NEL.

*Spektrálne metódy* postupne nahradili gravimetrické, ale už v súčasnosti ich možno považovať za nedostačujúce, obzvlášť ak je vzorka ovplyvnená látkami biogénneho pôvodu. V takom prípade sa musí použiť iná metóda, napr. plynová chromatografia, ktorá poskytuje viac informácií o kvalitatívnom zložení NEL. Na niektoré účely konania pred štátnou správou vo veciach znečisťovania vôd ropnými a inými nepolárnymi extrahovateľnými látkami sa preto mení postup stanovenia NEL. Doteraz najviac využívané spektrálne

ne metódy postupne nahrádzajú *chromatografické metódy*.

V príspevku sa zaoberáme možnosťami a obmedzeniami spektrálnych metód v oblasti analýz NEL a chceme tiež poukázať na možnosti ich využitia na kontinuálne monitorovanie týchto látok.

### Možnosti využitia spektrálnych metód pri kvalitatívnom a kvantitatívnom stanovení NEL a ich monitorovaní

• **Stanovenie v infračervenom spektre** využíva absorbančie elektromagnetického žiarenia v oblasti valenčných vibrácií pre pásy  $\text{CH}_3$  – pri vlnočte  $2\,960\text{ cm}^{-1}$ , pre pásy  $\text{CH}_2$  – pri vlnočte  $2\,925\text{ cm}^{-1}$  a pre aromatické uhľovodíky pri vlnočte  $3\,055\text{ cm}^{-1}$ . Tvar spektra možno čiastočne využiť aj na kvalitatívnu analýzu ropných látok (Valdauf, Procházka, 1989). Výpočet koncentrácie NEL závisí od ich zloženia a je rozdielny v troch prípadoch:

- vysoký obsah skupín  $\text{CH}_3$  a aromatických uhľovodíkov,
- vysoký obsah skupín  $\text{CH}_2$ ,
- veľmi nízke koncentrácie NEL.

• **Stanovenie v ultrafialovej oblasti** je vhodné pre látku s obsahom aromatických uhľovodíkov. Pre vlastnú analýzu majú význam chromofory, ako  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  s charakteristickými valenčnými pásmi.

UV a IR spektrofotometria dnes patria medzi klasické fyzikálnochemické analytické metódy a používame ich nie preto, žeby neexistovali presnejšie metódy na podobný výskum. Ich význam spočíva hlavne v dostupnosti prístrojového zariadenia (v porovnaní s inou, cenovo náročnou prístrojovou technikou) a tiež v relatívnej jednoduchosti. To sú základné predpoklady navrhovania jednoduchých analyzátorov na kontinuálne monitorovanie ropných látok vo vodách. Takýto monitoring by bol veľmi žiaduci najmä na výpustoch mnohých výrobných podnikov, skladov a distribučných závodov ropných produktov, ale aj servisných remeselných podnikov. Paradoxne, ani voda v chránených krajinných oblastiach nie je chránená proti možnostiam znečistenia ropnými látkami (Samešová, Ladomerský, 2003).

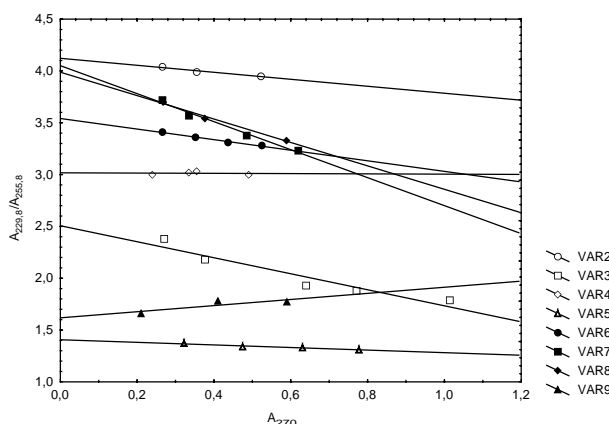
Ku každému prípadu kontaminácie však treba pristupovať individuálne. UV metóda sa napr. osvedčila ako rýchla a jednoduchá metóda súčasného sledovania biodegradácie extrahovateľných látok jednak nepolárnych (v citovanom prípade hlavne polycyklických aromatických uhľovodíkov z kamennouhoľných dechtov) a jednak polárnych (fenol) látok v depónii priemyselného podniku (Ladomerský, Samešová, 2000).

Naše normy, napr. STN 830530 a STN 83 0540, pripúšťajú stanovenie NEL spektrofotometricky v UV oblasti elektromagnetického spektra alebo v IR oblasti po ich predchádzajúcej extrakcii vo vhodnom rozpúšťadle. V minulosti sa ako vhodné rozpúšťadlo v IR spektroskopii najviac využíval chlorid uhličitý ( $\text{CCl}_4$ ), ale neskôr, po preukázaní jeho karcinogénnych účinkov, ho museli nahradiť iné. Ďalším rozpúšťadlom je 1,1,2-trichlór, trifluoretán (obchodný názov LEDON), ktorý patrí do skupiny freónov, preto je environmentálne nevhodný. Freóny majú veľmi dobré difúzne vlastnosti, ale poškodzujú ozónovú vrstvu Zeme. Iné rozpúšťadlá, napr. hexán a n-heptán, majú isté obmedzenia v dôsledku absorpcie elektromagnetického žiarenia v určitých oblastiach spektra.

V priebehu aplikácie a vývoja metód stanovenia NEL sa našlo dostatok praktických podkladov na spochybnenie výsledkov získavaných spektrálnymi metódami, hlavne pri stanovení NEL v odpadových vodách. Preto dnes majú spektrálne metódy obmedzené možnosti využitia a v odôvodnených prípadoch sa musí analýza vykonať metódou plynovej chromatografie. Z týchto dôvodov dlho aplikovanú normu STN 83 0540 na stanovenie NEL nahradila nová STN EN ISO 9377 (Stanovenie uhľovodíkového indexu, metóda plynovej chromatografie po extrakcii rozpúšťadlom). Výsledky stanovenia NEL sú podľa týchto dvoch noriem zásadne odlišné a principiálne chýbajú medzi nimi korelácie, a tým vzájomné prepočtové koeficienty.

### Problémy stanovenia NEL spektrometricky v UV oblasti

Na stanovenie nepolárnych extrahovateľných látok pôsobí celý rad rušivých vplyvov a uplatňujú sa rôzne špecifiká normalizovaného stanovenia, ktoré treba preskúmať pri validácii metódy. Pri extrakcii prechádzajú do výluhu i látky neropného, najmä biogénneho pôvodu, preto treba overovať nevyhnutné množstvo pridávaného silikagélu. Rušivo pôsobí emulzia, ktorá vznikne pri extrakcii ropných látok, musí sa optimalizovať spôsob rozrušenia emulzie a získania olejovej a vodnej frakcie. V špecifických prípadoch, napr. po prechode ropných látok čistiarňou odpadových vôd, nastávajú zmeny kvalitatívneho zloženia. Do vyčistenej vody sa dostávajú v prvom rade ľahšie rozpustné aromatické uhľovodíky, z toho vyplýva problém voľby vhodného štandardu na kalibráciu. Triviálny je problém nedostatočne čistých chemikálií a extrakčného činidla. Aj napriek používaniu vysoko čistých chemikálií treba overovať spektrum čistého rozpúšťadla a prípadné vplyvy samotných chemikálií. Samozrejmosťou postupu je dodržiavanie vysokej čistoty che-



1. Niektoré príklady závislosti pomerov absorbiencií  $A_{229,8}/A_{255,8}$  od absorbiencie  $A_{270}$  (de facto koncentrácie) nepolárnych extrahovateľných látok. (Do úvahy sa brali len výsledky, pri ktorých trojice absorbiencií pri vlnových dĺžkach 229,8, 255,8 a 270 nm boli v rozpätí 0,2 - 2,2 j.A.). Jednotlivé varianty: VAR2 – ON-3, VAR3 – ťažký vykurovací olej, VAR4 – 1 diel Emulzín, 2 diel K-8, 1 diel ON-3, 1 diel PP-90, 1 diel nafta, VAR5 – 2 diely Emulzín, 1 diel K-8, 1 diel ON-3, 1 diel impregnačný olej, VAR6 – K-8, VAR7 – PP-90, VAR8 – PP-90 + K-8 (1:1), VAR9 – PP-90 + impregnačný olej.

mických nádob a vzorkovníc, ako aj dodržiavanie zásad správnej laboratórnej praxe.

Pri stanovovaní ropných látok je tiež veľmi dôležitá kalibrácia prístroja pomocou kalibračných roztokov. Po zmeraní príslušných absorbiencií sa zhotoví kalibračný graf závislosti absorbiencie od koncentrácie a metódou najmenších štvorcov sa vypočíta lineárna závislosť. Pri lineárnej závislosti je účelné vypočítať kalibračnú konštantu [v mg (ropných látok)/ml (extraktu) · j.A., kde j.A. predstavuje symbol pre jednotky absorbiencie].

Pri stanovení s UV spektrofotometrickou koncovkou je závažným problémom skutočnosť, že jednotlivé látky typu NEL sa vyznačujú výraznými rozdielmi kalibračných závislostí a kalibračná konštanta zmesi je váženým geometrickým priemerom kalibračných konštánt zložiek (Ladomerský, Samešová, 2000). To znamená, že výsledky stanovenia budú v niektorých prípadoch zaťažené veľkou chybou, dokonca môžu byť celkom nesprávne.

Napriek tomu netreba význam spektrálnych metód zatracovať. Majú veľký potenciál využitia ako monitorovacie metódy v riadení procesov, pri ktorých môže vzniknúť odpadová kvapalina znečistená ropnými alebo inými NEL. V prípadoch, keď sa matrica odpadovej

kvapaliny alebo odpadovej vody v zásade nenej, spektrálne metódy sa môžu využívať na monitorovanie NEL v odpadovej vode.

Armstrong a Bolch (1977) už r. 1961 dokazovali, že UV spektrá možno využiť ako dostatočne preukazný analytický nástroj. Neskôr aj ďalší autori uvažovali o možnosti využitia pomeru absorbiencie, najmä pri vlnových dĺžkach 228 a 256 nm, na určenie druhu príslušnej frakcie ropnej látky. Diskutovalo sa o možnosti využitia iných vlnových dĺžok, najmä 270 nm. Zdalo sa však, že výsledky nemajú všeobecnú platnosť, pretože rozpustnosť jednotlivých uhľovodíkov vo vode závisí od mnohých parametrov, resp. od fyzikálnochemických vlastností vody. Tento stav môže interpretáciu výsledkov analýz nepolárnych látok zaťažiť značnou chybou.

### Experimentálne overenie možnosti kvalitatívnej spektrálnej analýzy NEL

Na základe uvedených poznatkov sme sa pokúsili overiť možnosti kvalitatívnej analýzy druhu kontaminujúceho produktu nepolárnych extrahovateľných látok v odpadových, povrchových a podzemných vodách z areálu a v okolí impregnačného závodu. Preskúmali sme UV spektrá v oblasti vlnových dĺžok 200 – 330 nm veľkého rozsahu ropných produktov a impregnačného oleja (na báze kamennouhoľných dechtov) a v rôznych rozpúšťadlách (1,1,2 trichlór trifluór etán, hexán, n-heptán). Väčšina produktov na ropnej báze nemá také pestré UV spektrum ako impregnačný olej. V rámci kvantitatívneho stanovenia NEL sme skúmali rozdiely kalibračných konštánt individuálnych produktov a ich zmesi. Séria výsledkov potvrdzovala do určitej miery pochybnosti niektorých autorov o možnosti využitia pomerov, alebo aspoň o absolútnej spoľahlivosti kvalitatívnej analýzy. Preto sme skúmali, za akých podmienok možno zvýšiť spoľahlivosť kvalitatívnej spektrálnej analýzy ropných látok v UV oblasti.

Experimentálne sme zistili, že pomery vhodných vlnových dĺžok UV spektra principiálne možno využívať na kvalitatívne určenie druhu ropného produktu ako kontaminantu. Ako základné obmedzenia sa ukázali: absorbiencia v oblasti vlnovej dĺžky 230 nm musí byť nižšia ako 2,2 a v oblasti vlnovej dĺžky 256 nm a 270 nm vyššia ako 0,2 (obr. 1).

Niektoré ropné produkty sa vyznačujú malou závislosťou pomeru absorbiencií pri vlnových dĺžkach  $I_{229,8 \text{ nm}}$  a  $I_{255,6 \text{ nm}}$  od koncentrácie. Tento prípad predstavuje napr. olej ON-3, ktorý má pomer absorbiencií okolo 4. V ďalších prípadoch je málo výrazná, ale celkom zjavná závislosť pomerov absorbiencie od riedenia vzorky. V iných ropných produktoch sú pomery absorbiencií silne závislé od koncentrácie, a teda ne-

využitelné na rýchlu kvalitatívnu analýzu alebo monitorovanie koncentrácie ropných látok v odpadových vodách.

Z hľadiska kvantitatívneho stanovenia NEL má veľmi významnú úlohu matrica vzorky, pričom experimentálne možno zistiť niektoré špecifiká jej prejavu v odpadových vodách. Zistili sme, že ľubovoľný pomer východiskových produktov ropných látok v zmesi má svoju vlastnú špecifickú kalibračnú konštantu. Experimentálne i teoreticky sa dokázalo, že UV spektrometricky sa dajú s dobrou presnosťou stanoviť len jednotlivé ropné produkty, v prípade zmesí možno kvantitatívne stanoviť len zmes s presne známym pomerom jednotlivých ropných produktov.

### Nové metódy stanovenia NEL

• **Chromatografické metódy v kombinácii s hmotnostným detektorom** umožňujú, na rozdiel od spektrálnych metód, presne detegovať jednotlivé organické zlúčeniny znečistenia vôd. Zároveň možno vykonať presnú kvantitatívnu analýzu. Sú to investične náročné metódy, čím stúpa aj cena jednej analýzy. Metóda zakotvená v STN EN ISO 9377-2, je založená na extrakcii extrakčným činidlom a odstránení polárnych látok na Florosile. Vyčistený alikvotný podiel sa analyzuje kapilárnou chromatografiou s nepolárnou kolónou a plameňoionizačným detektorom (FID). Meria sa celková plocha píkov medzi n-dekánom ( $C_{10}H_{22}$ ) a n-tetrakotánom ( $C_{40}H_{82}$ ). Koncentrácia minerálnych olejov sa vyhodnotí pomocou vnútorného štandardu, ktorý pozostáva z dvoch presne definovaných minerálnych olejov.

• **Imunoassay-analýza** je progresívna metóda stanovenia na princípe viazania protilátok obsiahnutých v reagente, ktoré je sprevádzané zmenou intenzity zafarbenia s nasledujúcou fotometrickou detekciou. Prednosť metódy je v tom, že nevyžaduje extrakciu spojenú s použitím freónov. Napr. firma HACH ponúka prenosné kolorimetre na stanovenie TPH (*total petroleum hydrocarbon test*) s limitom stanoviteľnosti na hranici 5 ppb. Predpokladáme, že podobným postupom sa bude v budúcnosti venovať čoraz väčšia pozornosť, pretože majú najväčší potenciál využitia aj v oblasti ekotoxikologických analýz.

Na viacerých plochách potenciálne kontaminovaných ropnými látkami sa dosiaľ nerobil systematický výskum. Početné analýzy UV a IR spektier kvapalnej a tuhej fázy v takejto oblasti by mohli poskytnúť rýchle a zaujímavé informácie pre rozhodnutie, do akého rozsahu by bolo efektívne realizovať podrobný výskum, hlavne metódami plynovej a vysokoúčinnnej kvapalino-

vej chromatografie v kombinácii s hmotnostnou spektrometriou.

\* \* \*

V príspevku sme poukázali na to, že okrem najnovších náročných metód analýz ropných látok sú v súčasnosti stále potrebné aj osvedčené postupy na princípe spektrálnych metód. Poznatky, ktoré sa nimi doteraz získali, budú sa pravdepodobne postupne využívať na kontinuálne monitorovanie ropných látok priamo pri ich zdrojoch.

UV spektrofotometria nepolárnych extrahovateľných látok prispela k riešeniu mnohých závažných problémov znečistenia životného prostredia. Naďalej by mohla prispievať k rozširovaniu poznatkov o kontaminácii prostredia v okolí skládok gudrónov, v okolí kontaminovaných priemyselných oblastí a podobných areálov.

*Práca vznikla s podporou grantových projektov VEGA č. 1/1282/04 Sediment contamination of the chosen rivers of the watershed Hron by oil and impregnated substances, heavy metals and radionuclides and their influence on benthic organisms a VEGA No.1/2418/05: Research and assessment of the forest ecosystem contamination from small pollution sources.*

### Literatúra

- Armstrong, F. A., Bolch, G. T.: The Ultra-Violet Absorption of Sea Water. *J. Mar. Biol.*, 41, 591, 1961, In: Kubelka, V. a kol.: Stanovení organických látek znečišťujících vodu, jako součást ochrany životního prostředí. *Chemické listy*, 71, 1977, s. 241 – 284
- Ladomerský, J., Samešová, D.: Environmentálne impakty a analýzy ropných látok. *Vedecké štúdie*, 12, 2000/A. Zvolen, 2000, 82 s.
- Samešová, D., Ladomerský, J.: The Contamination of Surface Water and Soil in Biosphere Reserve Poľana. In: *Ekologia* (Bratislava), 22, 2002, 3, p. 190 – 200.
- Valdauf, J., Procházka, T.: Přehled kapalných produktů distribuovaných k. p. Benzina a možnosti jejich stanovení IČ spektrometrií. *Bulletin*. Praha : Československá spektroskopická společnost, 58, 1989, 58, s. 11 – 19.

**Doc. Ing. Dagmar Samešová, PhD., Katedra chémie Fakulty prírodných vied Univerzity Mateja Bela, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, samesova@fprv.umb.sk**

**Prof. Mgr. Juraj Ladomerský, PhD., Katedra environmentálneho inžinierstva Fakulty ekológie a environmentalistiky TU Zvolen, Kolpašská 9/B, 969 01 Banská Štiavnica, ladomersky@fee.tuzvo.sk**