

WYBRANE ASPEKTY OZNACZANIA STĘŻENIA WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W WODZIE METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

Jerzy Oszczudłowski

Oszczudłowski J., 1994: *Wybrane aspekty oznaczania stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wodzie metodą chromatografii gazowej (Some aspects of the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by gas chromatographic method)*, Monitoring Środowiska Regionu Świętokrzyskiego nr 2, s. 29-31, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce.

Zarys treści: W pracy zastosowano metodę chromatografii gazowej do oznaczania stężenia 14 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodach gruntowych. Próbkę wody pobierano z terenu wokół stacji CPN w Kielcach. Opracowano metodykę oznaczania stężenia najbardziej toksycznych WWA. Stwierdzono zwiększoną zawartość niektórych poliaromatycznych węglowodorów w próbkach wody zanieczyszczonych również połączeniami ropopochodnymi.

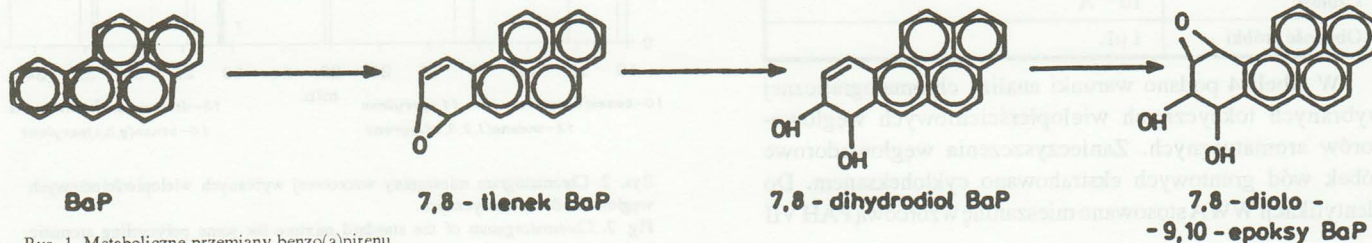
Jerzy Oszczudłowski, Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, ul. Chęcińska 5, 25-020 Kielce

1. Wprowadzenie

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA, w literaturze ang. PAH) należą do substancji kancerogennych i mutagennych.

W tabeli 1 wymieniono przykłady kancerogennych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [Jacob, Karcher, Wagstaffe, 1986]. Najczęściej źródłem zanieczyszczeń środowiska związkami WWA są: rafinerie ropy naftowej, ścieki przemysłowe, przemysł koksowniczy, elektrownie i elektrociepłownie, spalanie odpadów. WWA znajduje się również w spalinach samochodowych i w dymie papierosowym. Do wnętrza organizmu węglowodory dostają się przez drogi oddechowe, skórę i układ pokarmowy. Niemal wszystkie tego typu związki wykazują zdolność do bioakumulacji [Bąkowski, Bodzek, 1988]. Zdolność do bioakumulacji związana jest z procesami enzymatycznego utleniania w komórkach układu wątrobowego. Przykład metabolicznej aktywacji benzo(a)pirenu przedstawiono na rys. 1. Zdolność do przyłączania się do DNA i RNA mają ugrupowania epoksydowe [Simmo, Baden 1980].

Zgodnie z zaleceniami Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA) oznacza się 16 najbardziej toksycznych WWA (tab. 2). Zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia oznacza się 6 WWA w wodzie pitnej (w tab. 2 oznaczonych gwiazdkami *). W Polsce normowany jest dotychczas benzo(a)piren w środowisku. W tabeli 3 podano dopuszczalne stężenia benzo(a)pirenu w środowisku zgodnie z zarządzeniami Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa (1991) i Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej (1990).



Rys. 1. Metaboliczne przemiany benzo(a)pirenu.
Fig. 1. Metabolic transformations of benzo(a)pyrene.

Węglowodór	Wzór	Symbol	Masa atomowa
Benzo(a)piren		BaP	252,3
Dibenzo(a,h)antracen		DahA	278,3
Dibenzo(a,h)piren		DahP	302
Dibenzo(a,i)piren		DaiP	302
Benzo(j)fluoranten		BjF	252,3
5-metylochryzen		MCh	242,27
Benzo(b)fluoranten		BbF	252,3
Benzo(k)fluoranten		BkF	252,3
Benzo(g,h,i)perylene		BghiP	276,3
Indeno(1,2,3-c,d)piren		IP	276,3

Tab. 1. Przykłady kancerogennych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych
Tab. 1. Examples of cancerogenic polycyclic aromatic hydrocarbons

Tab. 2. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oznaczone w środowisku zgodnie z zaleceniami amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA)

Tab. 2. Polycyclic aromatic hydrocarbons determined in environment according to US Environmental Protection Agency

1. Acenaphthene	9. Chrysene
2. Acenaphthylene	10. Dibenzo(a, h)anthracene
3. Anthracene	11. Fluoranthene*
4. Benzo(a)anthracene	12. Fluorene
5. Benzo(a)pyrene*	13. Indeno(1, 2, 3-cd)pyrene*
6. Benzo(b)fluoranthene*	14. Naphthalene
7. Benzo(k)fluoranthene*	15. Phenanthrene
8. Benzo(g, h, i)perylene*	16. Pyrene

Tab. 3. Dopuszczalne normy stężenia benzo(a)pirenu

Tab. 3. Permissible concentrations of benzo(a)pyrene

Powietrze	5.0 ng/m ³ dla 24 h 1.0 ng/m ³ średnio w roku
Woda pitna	15.0 ng/dm ³
Woda powierzchniowa	200 ng/dm ³
Gleba	0.02 mg/kg suchej masy

2. Część eksperymentalna

Ponieważ wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne należą do połączeń wysokowrzących o prawie identycznych własnościach chemicznych do ich analizy zastosowano metody chromatograficzne (chromatografia gazowa z kolumnami kapilarnymi – GC oraz wysokosprawną chromatografię cieczową – HPLC). W celu wyeliminowania rozkładu połączeń WWA w trakcie dozowania do kolumny chromatograficznej stosuje się dozowniki o specjalnej konstrukcji. Zastosowanie wymienionych technik chromatograficznych pozwala na pomiar stężenia na poziomie ppb (part per billion) tzn. 10⁻⁹ g/g. W celu identyfikacji wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych metodą chromatografii gazowej stosowane są detektory: płomieniowo-jonizacyjne (FID) dla stosunkowo dużych stężeń i spektroskopia masowa (MS) dla ultraśladowych ilości.

W laboratorium Zakładu Chemii Fizycznej zmodyfikowano i rozbudowano aparaturę chromatograficzną pozwalającą analizować stężenia WWA na poziomie nanogramowym (10⁻⁹g).

Tab. 4. Warunki chromatograficzne oznaczania wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych

Tab. 4. Chromatographic conditions for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons

Chromatograf gazowy	N-504M + IBM PC + przetwornik AC
Kolumna	30m x 0.32mm, 0.3µm SE-52
Temperatura	120°C - 300°C, 5°C/min.
Gaz nośny	He, p = 0.22 MPa, V = 6 mL/min.
Dozownik	nonsplit, online, T = 300°C
Detektor	płomieniowo-jonizacyjny (FID), T = 320°C
Czułość	10 ⁻¹² A
Objętość próbki	1 µL

W tabeli 4 podano warunki analizy chromatograficznej wybranych toksycznych wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych. Zanieczyszczenia węglodorowe pówek wód gruntowych ekstrahowano cykloheksanem. Do identyfikacji WWA stosowano mieszaninę wzorcową PAH VII

firmy Baker Inc. Dla ułatwienia obróbki chromatogramów elektrometr połączono z mikrokomputerem IBM PC poprzez przetwornik analogowo-cyfrowy.

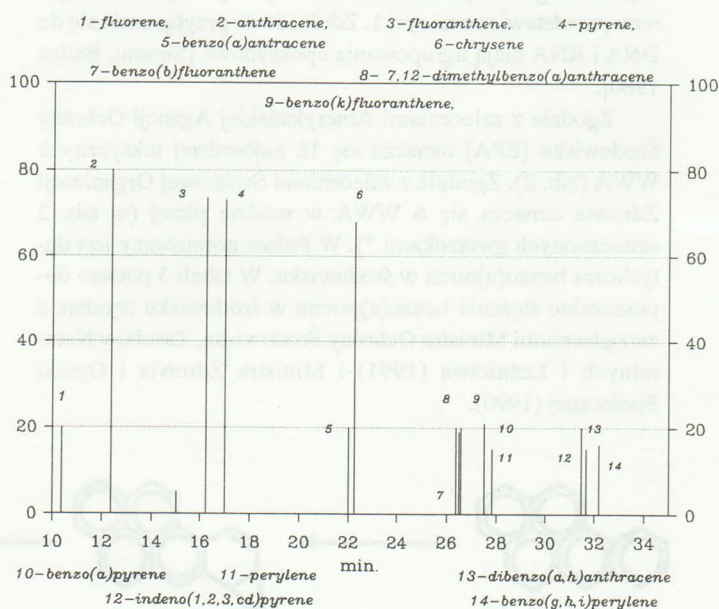
3. Wyniki analiz

Na rysunku 2 przedstawiono chromatogram mieszaniny wzorcowej wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych, a na rysunku 3 przykładowy chromatogram próbki badanej wody gruntowej. W tabeli 5 przytoczono wyniki dotyczące stężeń niektórych węglodorów WWA w próbkach wód gruntowych pobranych z terenu stacji CPN w Kielcach.

Tab. 5. Wyniki analizy stężenia niektórych wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych w próbkach wody gruntowej z okolicy stacji benzynowej w Kielcach
Tab. 5. Analysis data of concentration some polycyclic aromatic hydrocarbons in water sample from surrounding area near by fuel station in Kielce

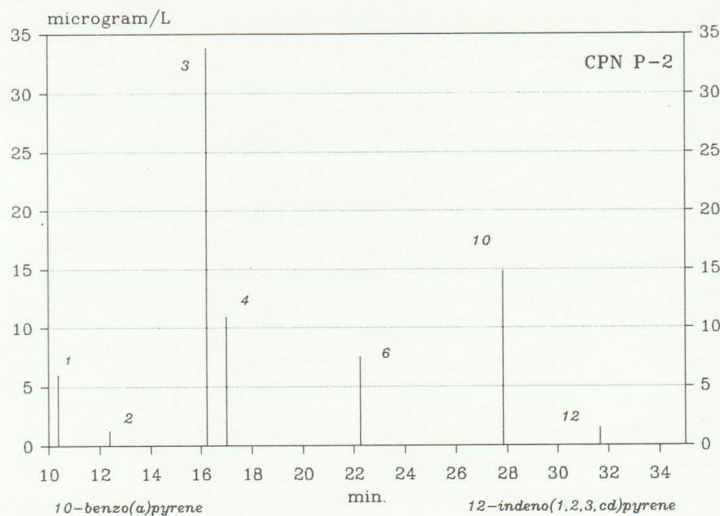
	No 1	No 2	No 3	No 4
Fluorene	•	6.0	•	•
Anthracen	•	1.3	•	•
Fluoranthene*	31.1	33.8	21.6	1.4
Pyrene	•	10.9	12.3	0.7
Benzo(a)anthracene	•	•	1.9	0.9
Chrysene	20.9	7.5	9.7	1.5
Benzo(a)pyrene*	2.9	14.8	19.7	0.98
Benzo(b)fluoranthene	śl	•	•	•
Benzo(g, h, i)perylene*	śl	•	1.8	•
Benzo(k)fluoranthene*	śl	•	•	•
Indeno(1,2,3-cd)pyrene*	śl	1.5	2.5	•
Dibenzo(a, h)anthracene	śl	•	1.9	•
Suma	54.9	75.8	69.5	5.5

Wymienione analizy przeprowadzono na zlecenie Przedsiębiorstwa Geologicznego w Kielcach w związku z badaniami zanieczyszczeń wód gruntowych i gruntów w Dolinie Białońskiej w Kielcach.



Rys. 2. Chromatogram mieszaniny wzorcowej wybranych wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych.
Fig. 2. Chromatogramm of the standard mixture for some polycycling aromatic hydrocarbons.

1-fluorene, 2-anthracene, 3-fluoranthene, 4-pyrene,
6-chrysene



Rys. 3. Chromatogram ekstraktu w cykloheksanie z próbki wody gruntowej pobranej ze stanowiska nr 2.

Fig. 3. Chromatogramm of the extract in cyclohexane of surface water from sample No 2.

4. Dyskusja wyników i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono przekroczenia dopuszczalnej normy na zawartość benzo(a)pirenu w wodach powierzchniowych wynoszącej $0.2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ nawet o dwa rzędy wielkości. Ponadto stwierdzono w dodatkowych analizach na zawartość połączeń ropopochodnych, że wzrost stężenia ropopochodnych w wodzie ułatwia rozpuszczenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. I tak próbki wody zanieczyszczonej ropopochodnymi zawierają zwiększoną ilość toksycznych połączeń WWA.

Rozpuszczalność benzo(a)pirenu w wodzie w temp. 300K wynosi $4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a łatwo rozpuszcza się w benzenie, toluenie i ksylenach. (Instytut Medycyny Pracy, Substancje rakotwórcze w środowisku pracy, 1987). Średnia zawartość benzo(a)pirenu w benzynie wynosi $81 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Ograniczenie przenoszenia toksycznych połączeń WWA do środowiska: wody, gleby i dalej do organizmów żywych powinno między innymi polegać na ścisłym przestrzeganiu przepisów dotyczących przechowywania, transportu i dystrybucji paliw płynnych.

5. Bibliografia

- Jacob J., Karcher W., Wagstaffe P.J., 1986: *Polycyclic aromatic compounds of environmental and occupational importance*. Fresenius Z. Anal. Chem. 323: 1-10.
- Bąkowski W., Bodzek D., 1988: *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w naturalnym środowisku człowieka – pochodzenie, występowanie, toksyczność, oszacowanie emisji w Polsce*. Archiwum Ochrony Środowiska: 197-215.
- Simmon V., Baden J.M., 1980: *Mutagenic activity of compounds and derived epoxides*, Mut. Res., 78: 227.
- Zarządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, 5.11.1991.
- Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej, 4.05.1990.
- Małczewska (Red.), 1987: *Substancje rakotwórcze w środowisku pracy*, II, Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, Instytut Medycyny Pracy, Łódź.

SOME ASPECTS OF THE DETERMINATION OF POLYAROMATIC HYDROCARBONS IN WATER BY GAS CHROMATOGRAPHIC METHOD

Summary

Gas-chromatography has been used for determination of fourteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in surface waters. The water samples were taken from surrounding area near fuel station in Kielce. A method was worked out to determine the trace amounts of the most toxic PAH's. Exhanced concentration of some polyaromatic hydrocarbons was also found in water samples contaminated with petroleum with derivatives.