GC-MSD/SIM CHARAKTERIZÁCIA NEPOLÁRNYCH EXTRAHOVATEĽNÝCH LÁTOK (NEL) ZO ZEMÍN KONTAMINOVANÝCH VYSOKOVRIACIMI ROPNÝMI FRAKCIAMI

Mgr. Renáta Mračnová, RNDr. Róbert Kubinec, CSc., Prof. Ing. Ladislav Soják, DrSc.
Chemický ústav, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Bratislava, SR
Ing. Alica Eszényiová
Slovnaft, a. s., Výskumný ústav pre ropu a uhľovodíkové plyny, Bratislava, SR
Dr. Angelika Kraus
Ústav analytickej a environmentálnej chémie, Univerzita Martina Luthera, Halle, SRN

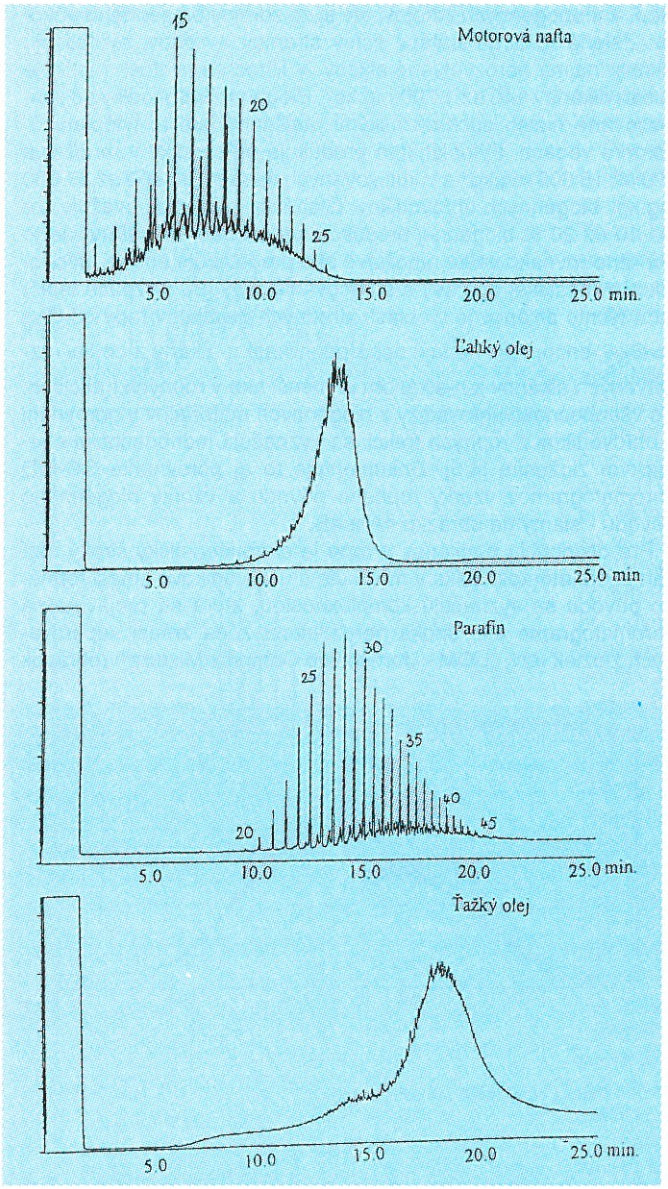
1. ÚVOD

Znečistenie zemín ropnými frakciami patrí k najčastejšiemu znečisteniu životného prostredia. Ropné frakcie predstavujú mnohozložkové zmesi, ktoré sa vyznačujú veľmi rozdielnymi teplotami varu, teda veľmi rozdielnym počtom uhlíkových atómov v molekule. V zmysle vyhlášky Ministerstva životného prostredia SR sa uhľovodíková kontaminácia hodnotí ako celkový obsah nepolárnych extrahovateľných látok (NEL) [1]. V krajinách Európskej únie sa však uvažuje kontaminácia palivami a minerálnym olejom jednotlivo [2]. Pretože NEL nie sú analyticky presne definované, je problém s výberom kalibračného štandardu a tým aj so správnou kvantifikáciou. Naviac, limitné hodnoty pre dekontamináciu zemín platné v SR sú podstatne nižšie (1000 $mg.kg^{-1}$) v porovnaní s hodnotami prijatými v krajinách EU (minerálny olej 5000 $mg.kg^{-1}$, palivá 800 $mg.kg^{-1}$). Tento rozpor je zdrojom legislatívnych a technologických problémov nutnosti zahájenia ako aj skončenia procesu dekontaminácie.

Po extrakcii uhľovodíkov z analyzovanej vzorky a oddelení polárnych zložiek extraktu na silikagéli sa ropné kontaminanty stanovujú gravimetricky, infračervenou spektrometriou alebo plynovou chromatografiou. Najjednoduchšia gravimetrická metóda neposkytuje žiadnu informáciu o charaktere znečistenia a je najmenej citlivá. Nevýhodou IR spektroskopie je nízka identifikačná schopnosť pre znečisťujúce ropné frakcie, používa environmentálne nevhodný freón ako extrakčné rozpúšťadlo, ktorý poškodzuje ozónovú vrstvu atmosféry a výsledok kvantitatívnej analýzy je ovplyvnený výberom kalibračného štandardu, resp. pomerom nasýtených a aromatických uhľovodíkov v extrakte. Plynovochromatografická metóda umožňuje identifikáciu znečistenia zemín ropnými frakciami, takže umožňuje získať aj informáciu o možných zdrojoch znečistenia. Pri procesoch dekontaminácie plynová chromatografia poskytuje analytické štruktúrne informácie potrebné z hľadiska návrhu procesu ich odbúrania pretože biodegradácia závisí od počtu uhlíkových atómov a štruktúrneho typu uhľovodíkov, ako aj informácie o priebehu procesu odbúravania uhľovodíkového znečistenia v zemine [3].

Znečistenie zemín a vôd má často charakter znečistenia ropnými olejovými frakciami [4,5], kedy na rozdiel od gravimetrickej a infračervenej metódy, sa pri použití bežných plynovochromatografických podmienok stanoví iba nižšievriaci podiel týchto ropných frakcií (približne do oblasti C_{33}) [6]. Úpravou plynovochromatografických podmienok separácie použitím kapilárnej kolóny s tenším filmom stacionárnej fázy a programovaním teploty kolóny do 340 °C sme dosiahli elúciu uhľovodíkov približne do C_{50}. Na obrázku 1 sú uvedené GC-FID chromatogramy jednotlivých ropných produktov - motorová nafta, parafín, ľahký mazací olej a ťažký mazací olej. Z obrázku 1 je však zrejmé, že najvyššievriace podiely ťažkého oleja nie sú úplne eluované z plynovochromatografickej kolóny, pretože základná línia chromatogramu sa celkom nedosiahla. V tejto súvislosti možno uviesť, že hodnota celkového obsahu uhľovodíkov stanovená plynovou chromatografiou s plameňovým ionizačným detektorom je spravidla nižšia ako hodnota stanovená gravimetricky, čo pravdepodobne súvisí s problémom elúcie vyššiemolekulových uhľovodíkov z kolóny [7,8].

Pre dosiahnutie elúcie uhľovodíkov s ešte vyšším počtom uhlíkových atómov v molekule ako C_{50} je vhodnou metódou vysokoteplotná kapilárna plynová chromatografia (HTGC), ktorá je charakteristická použitím teplôt kolóny ≥ 350 °C [9]. Cieľom tejto práce je poukázať na možnosti vysokoteplotnej plynovochromatografickej analýzy vysokovriacich ropných frakcií ako kontaminantov vo



Obr. 1: GC-FID chromatogramy jednotlivých ropných produktov (motorová nafta, parafín, ľahký mazací olej a ťažký mazací olej). Chromatografická kolóna 10 m x 0,32 mm x 0,20 μm OV-1; počiatočná teplota 50 °C, teplotný gradient 15 °C.min^{-1} do 340 °C, potom 6 minút izotermicky.

vzorkách životného prostredia, ako aj na možnosti bližšej charakterizácie uhľovodíkov pri biodegradácii ropných frakcií v zeminách a kompostovaní ropných kalov a biologických odpadov.

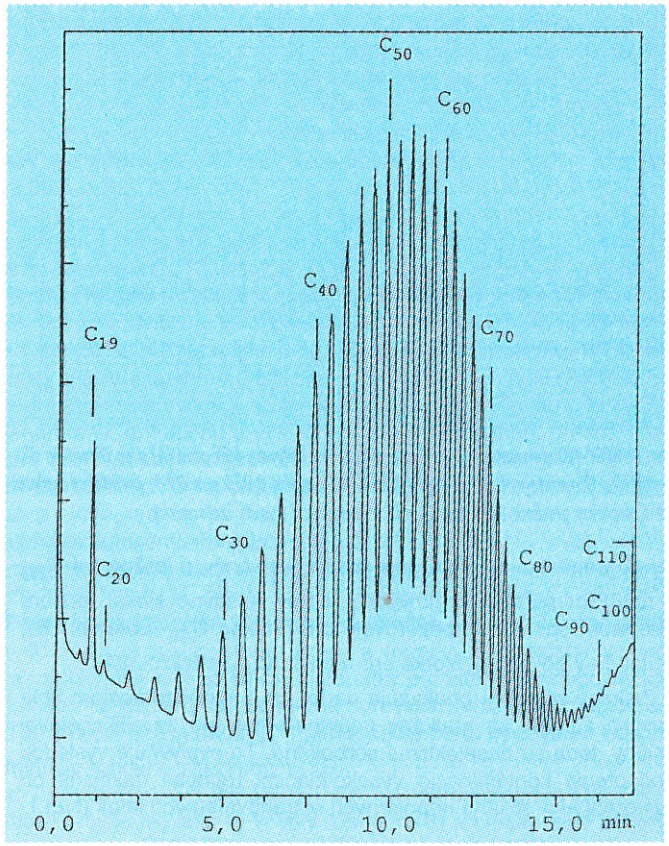
2. SEPARÁCIA VYSOKOVRIACICH ROPNÝCH FRAKCIÍ VYSOKOTEPLOTNOU KAPILÁRNOU PLYNOVOU CHROMATOGRAFIOU

Optimalizáciou experimentálnych podmienok vysokoteplotného plynovochromatografického separačného systému, ktorý umožní elúciu a rozlíšenie vysokovriacich ropných frakcií - ropných olejov, mazacích tukov a čiastočne aj asfaltov, ako aj určenie ich distribúcie podľa počtu uhlíkových atómov v molekule sa dosiahla elúcia n-alkánov do oblasti C_{110} v čase kratšom ako 20 minút [10] (obrázok 2).

Pri rovnakých experimentálnych podmienkach sa separovali vysokovriace ropné produkty rafinérie a. s. Slovnaft: ľahký základový olej R 932, ťažký základový olej R 953, asfalt ľahký a asfalt ťažký [10]. Zložky ľahkého základového oleja eluujú v rozpätí približne C_{20}-C_{32} n-alkánov a ťažkého základového oleja v rozpätí C_{30}-C_{50}. Zložky ľahkého asfaltu eluujú s prevahou v oblasti elúcie n-alkánov C_{30}-C_{50} s koncom v oblasti nad C_{100}. Elúcia zložiek ťažkého asfaltu má začiatok podobne ako ľahký asfalt, avšak s prevahou v oblasti n-alkánov C_{90} a s koncom vyššie ako asfalt ľahký. Základná línia chromatogramu sa pri separácii asfaltov v čase separácie 20 minút nedosiahla, čo znamená že z kolóny ďalej postupne eluujú najvyššie vriace zložky. Problém v súčasnosti riešime precipitáciou asfaltov na maltény a asfaltény s nasledovným stanovením malténov vysokoteplotnou kapilárnou plynovou chromatografiou.

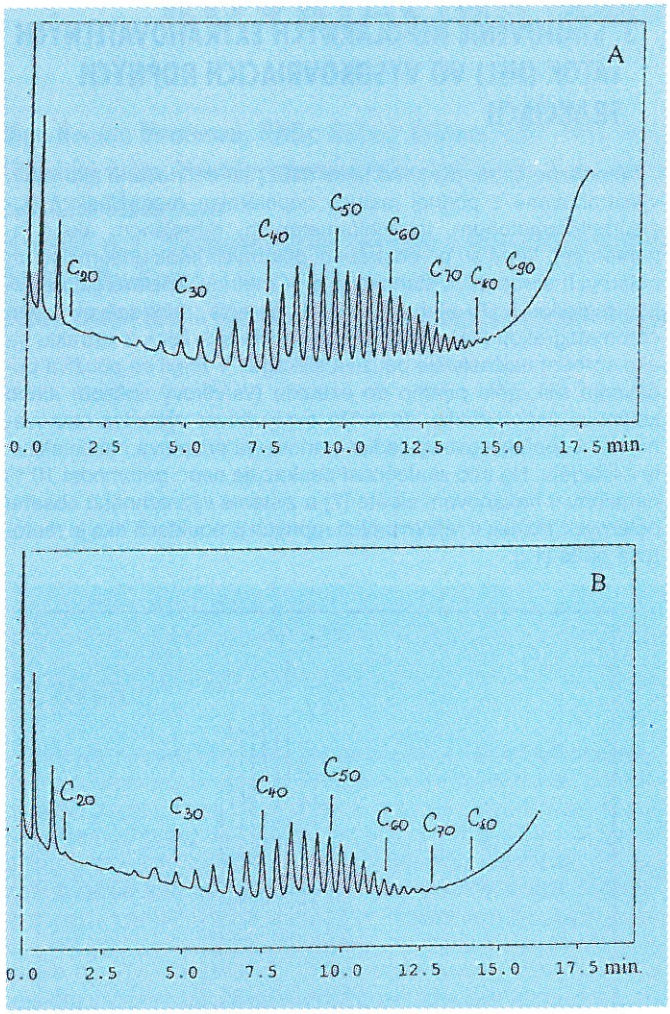
3. STANOVENIE NEPOLÁRNYCH EXTRAHOVATEĽNÝCH LÁTOK (NEL) VO VYSOKOVRIACICH ROPNÝCH FRAKCIÁCH

Nepolárne extrahovateľné látky (NEL) sú definované ako látky, vyextrahované z pôdnej matrice nepolárnym rozpúšťadlom (trichlórtrifluórmetánom, tetrachlórmetánom, n-hexánom alebo n-heptánom), ktoré sú po odstránení polárnych látok adsorpciou na polárnych sorbentoch stanovené gravimetriou, spektrofotometrickou metódou v UV alebo IR oblasti žiarenia, prípadne plynovou chromatografiou [11]. Na oddelenie polárnych látok z extraktu sa ako sorbent najčastejšie používa silikagél. V praxi sa používa pridávanie silikagélu priamo do extraktu (vsádkový spôsob) alebo kolónové usporiadanie, čo môže ovplyvňovať výsledok stanovenia. K nespoľahlivosti výsledku stanovenia prispieva i neselektivita silikagélu. Na túto skutočnosť poukazuje napr. prítomnosť 10 % naftalénu v hexánovom eluáte [7] a zistenie významného obsahu polárnych zložiek v rafinovaných ropných produktoch ako je motorová nafta [12].



Obr. 2: HTGC-FID chromatogram separácie štandardnej zmesi Polywax 655 (zmes n-alkánov C_{14}-C_{110} s párnym počtom atómov uhlíka v molekule). Chromatografická kolóna 1,5 m x 0,53 mm x 0,075 μm OV-1; počiatočná teplota 80 °C, teplotný gradient 20 °C.min^{-1} do 425 °C, potom 2 minúty izotermicky.

Ďalším problémom môže byť ireverzibilná sorpcia vysokomolekulových nepolárnych uhľovodíkov na silikagéli. V tejto súvislosti sa modelové zmesi vyššievriacich ropných frakcií chromatografovali aj po odstránení polárnych zložiek extraktu vzorky zeminy na silikagélovej kolóne. Pri všetkých modelových zmesiach sa získali chromatogramy, z ktorých pri porovnaní so záznamom bez čistenia na silikagéli bolo zrejmé, že určitá časť modelových zmesí neeluovala zo silikagélovej kolóny. Tento neeluovaný podiel rástol s rastúcou mólovou hmotnosťou ropných frakcií. To je v zhode so skutočnosťou, že s rastúcou mólovou hmotnosťou ropnej frakcie rastie podiel polárnejších zložiek v tejto frakcii. Podobný výsledok sa však dosiahol aj pri modelovej zmesi Polywax 655, pri kto-



Obr. 3: HTGC-FID chromatogramy štandardnej zmesi Polywax 655 pred (A) a po čistení na silikagéli (B). Chromatografická kolóna 1,5 m x 0,53 mm x 0,075 μm OV-1; počiatočná teplota 80 °C, teplotný gradient 20 °C.min^{-1} do 425 °C, potom 2 minúty izotermicky.

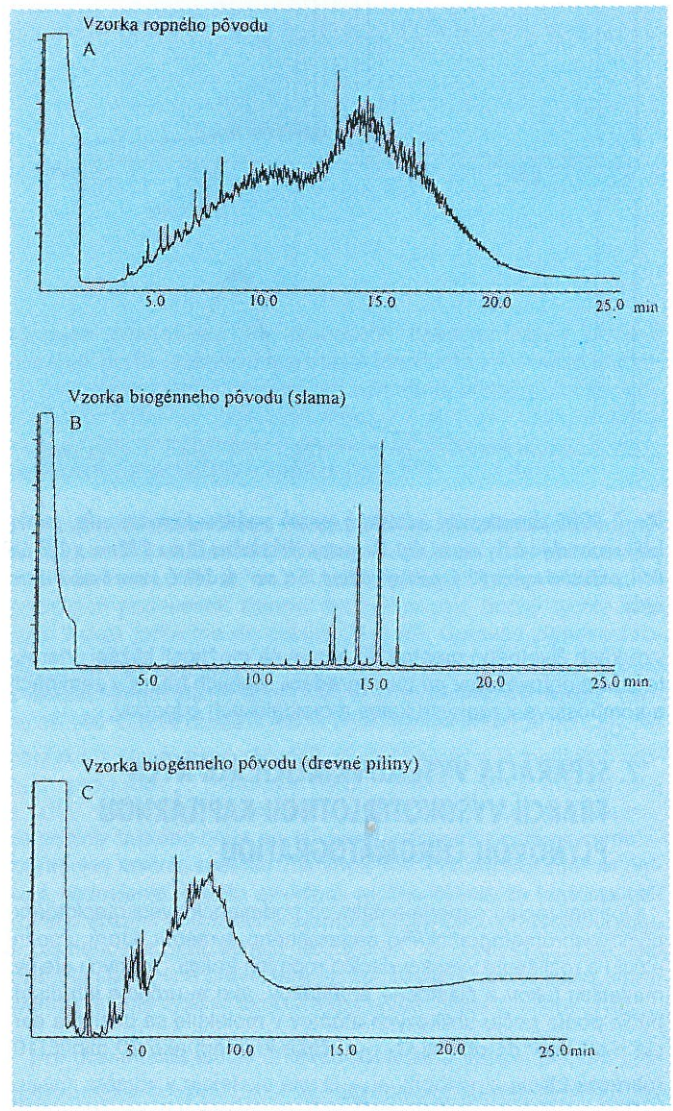
rej po separácii na silikagéli obsah n-alkánov približne od C_{30} s rastúcim počtom uhlíkových atómov relatívne klesal, pričom maximum obsahu sa pozorovalo pre n-alkán C_{44} (obrázok 3B), zatiaľ čo v pôvodnej vzorke pre n-alkán C_{48} (obrázok 3A).

Získaný výsledok poukazuje na to, že s rastúcim počtom uhlíkových atómov sa n-alkány neúplne vymývajú zo silikagélovej kolóny, teda sú neselektívne sorbované. To ovplyvňuje výsledok hodnotenia kontaminácie vysokovriacimi ropnými frakciami pri vyjadrení ako obsahu nepolárnych extrahovateľných látok (NEL).

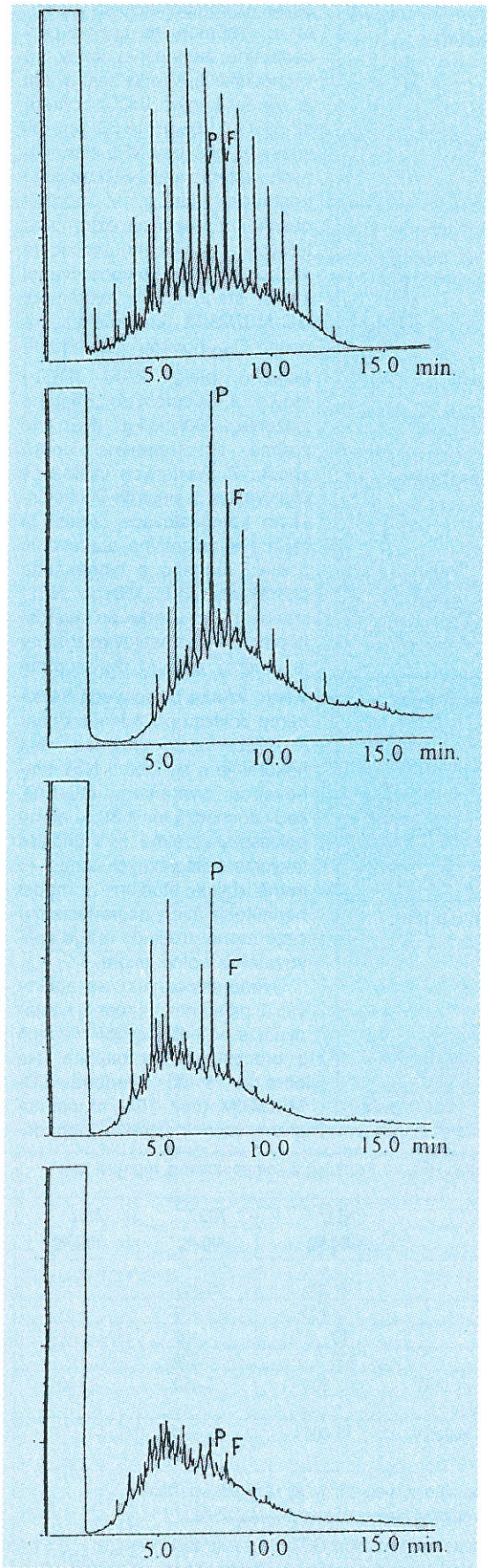
4. ROZLÍŠENIE UHĽOVODÍKOVEJ KONTAMINÁCIE ROPNÉHO A BIOGÉNNEHO PÔVODU

Uhľovodíková kontaminácia môže pochádzať nielen z ropných, resp. antropogénnych zdrojov, ale aj zo zdrojov biogénneho pôvodu. Zelené rastliny, vrátane listov stromov a kríkov, syntetizujú alkány, najmä nerozvetvené alkány. V listoch a kvetoch rastlín je obsah alkánov 140 až 1 700 mg.kg^{-1}. Biogénne uhľovodíky sú syntetizované nielen suchozemskými rastlinami, ale aj fytoplanktónom vo vodách. Fytoplanktón produkuje uhľovodíky v množstve 300 až 15 300 mg.kg^{-1} a v kultivovaných riasach je 4800 až 57 000 mg.kg^{-1} biogénnych uhľovodíkov. Globálne, aj keď sa uvažuje, že iba 10 až 20 % biogénnej produkcie preniká do atmosféry - je to približne rovnako veľké množstvo aké predstavuje emisia uhľovodíkov z mestskej dopravy a spracovania ropy [6]. Rozpätie teplôt varu týchto alkánov je v oblasti stredných destilátov ropy od C_{20} do C_{33}, pričom prevládajú nepárnouhlíkaté n-alkány a podiel rozvetvených alkánov k n-alkánom je menší ako v ropných frakciách. Vo všeobecnosti uhľovodíky z biogénnych materiálov v porovnaní s uhľovodíkmi z ropných frakcií sa vyznačujú jednoduchším chemickým zložením [4,5]. Dokumentuje to aj porovnanie GC-FID chromatogramov vzorky ropného pôvodu a vzorky biogénneho pôvodu - slamy na obrázku 4A a 4B.

Pre distribúciu n-alkánov v rope je charakteristický široký rozsah počtu atómov uhlíka v molekule a uhľovodíkové zmesi ropného pôvodu sa vyznačujú komplexnosťou, ktorá sa prejavuje na chromatograme ako široká nerozdelená zóna zmesi separovaných zložiek (tzv. „UCM - Unresolved Complex Mixture") (obrázok



Obr. 4: GC-FID chromatogramy vzoriek ropného a biogénneho pôvodu. Chromatografická kolóna 10 m x 0,32 mm x 0,20 μm OV-1; počiatočná teplota 50 °C, teplotný gradient 15 °C.min^{-1} do 340 °C, potom 6 minút izotermicky.



Obr. 5: GC-FID chromatogramy vzoriek pôdnych extraktov kontaminovaných motorovou naftou v závislosti od času kontaminácie. Chromatografická kolóna 10 m x 0,32 mm x 0,20 μm OV-1; počiatočná teplota 50 °C, teplotný gradient 15 °C.min^{-1} do 320 °C. P - pristán, F - fytán.

4A). Ako je však zrejmé z GC-FID záznamu vzorky biogénneho pôvodu - drevných pilín na obrázku 4C, nevyznačuje sa jednoduchým chromatogramom, a teda informácia o charaktere znečistenia iba na základe prítomnosti nerozdelenej zóny zmesi separovaných zložiek na chromatograme nemusí byť pre rozlíšenie uhľovodíkovej kontaminácie ropného a biogénneho pôvodu dostatočná.

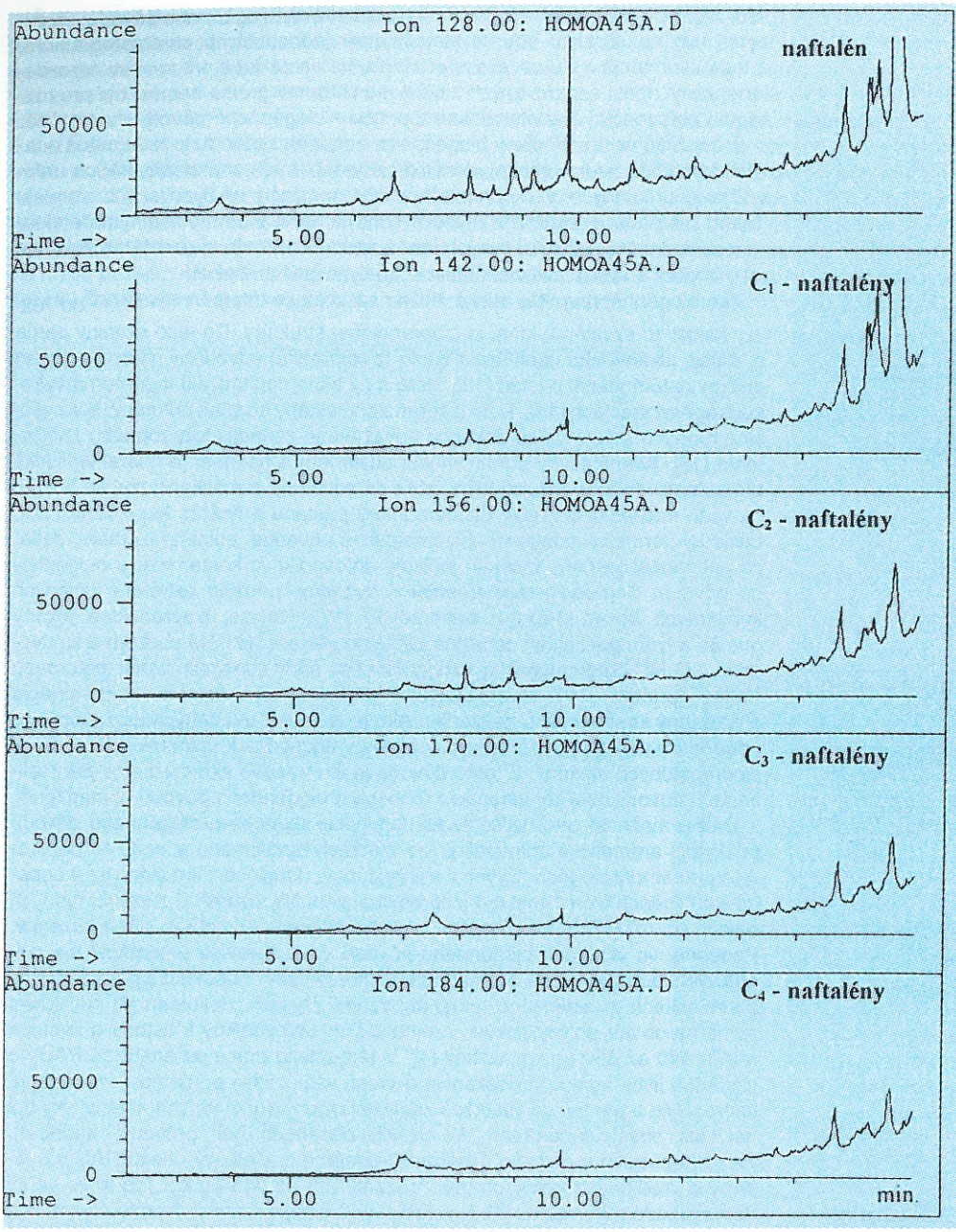
Pre rozlíšenie uhľovodíkov biogénneho a ropného pôvodu je teda nutná analytická metóda, ktorá umožní identifikáciu jednotlivých charakteristických uhľovodíkov, prítomných v mnohozložkových zmesiach analyzovaných vzoriek. Takou metódou je kapilárna plynová chromatografia s hmotnostným detektorom pri monitorovaní selektívnych iónov, ktorá umožňuje aj podstatné zníženie interferencií a vyššiu citlivosť detekcie analyzovaných zložiek.

Ako biogénne charakteristická zložka sa uvažuje triterpán skvalán $C_{30}H_{62}$, vznikajúci zo skvalénu, ktorý je izoprenoidnej štruktúry. Do tejto skupiny patria aj ďalšie alkány, ako napríklad z fytolu (z chlorofylu) odvodený fytán, a o jeden uhlíkový atóm menší pristán [13], ktoré sa v biote nachádzajú v pomerne vysokých koncentráciách [14]. Tieto izoprenoidné alkány sú však prítomné aj vo väčšine ropných zdrojov a sú dokonca považované za indikátory ropného znečistenia [15]. Kvantitatívny pomer medzi pristánom a fytánom je charakteristický pre jednotlivé ropné zdroje [16] a môže sa použiť na identifikáciu zdroja. V rope sa však nachádzajú všetky diastereoméry pristánu a fytánu, ktoré vznikli ako dôsledok termicky indukovanej izomerizácie pôvodne jediného izoméru, zatiaľ čo prítomnosť jedného izoméru indikuje uhľovodíkovú kontamináciu biogénneho pôvodu. Separácia diastereomérov vyžaduje použitie extrémne účinných kapilárnych kolón (3-6x.10^5 priehradiek) [17]. Naviac, izoprenoidné alkány pristán a fytán podliehajú pomerne ľahko degradácii [12]. Na obrázku 5 sú uvedené GC-FID chromatogramy vzorky extraktu pôdy kontaminovanej motorovou naftou, pričom prvý chromatogram charakterizuje čerstvú kontamináciu a posledný kontamináciu najstaršiu. Ako je zrejmé z uvedených záznamov, po odbúraní n-alkánov a rozvetvených alkánov dochádza k úplnému odbúraniu aj izoprenoidných alkánov. Z tohto dôvodu je ich využitie ako markerov pre rozlíšenie uhľovodíkovej kontaminácie ropného a biogénneho pôvodu obmedzené.

Ďalšiu možnosť pre rozlíšenie kontaminácie ropného a biogénneho pôvodu poskytujú aromatické uhľovodíky. Vo vzorkách biogénneho pôvodu sa pozorovala prítomnosť iba jednotlivých alkylbenzénov, napríklad z limonénu sa v odpadových vodách tvorí 1-metyl-4-izopropylbenzén. Na rozdiel od zloženia ropných frakcií vo vzorkách biogénneho pôvodu chýbajú homológy alkylbenzénov. Podobne, vo vzorkách biogénneho pôvodu sa pozorovala prítomnosť iba jednotlivých polycyklických aromatických uhľovodíkov, napríklad pri redukčných podmienkach z rastlinného materiálu vzniká perylén. Hellmann [6] publikoval sumárny obsah polycyklických aromatických uhľovodíkov v listoch a kvetoch rastlín 140 až 850 μg.kg^{-1} sušiny [4]. V rámci tejto práce sa analýzou PAU vo vzorkách lístia agátu, tradeskancie a vresu však zistila prítomnosť fenantrénu, fluóranténu a pyrénu vo všetkých analyzovaných vzorkách; charakteristický bol najvyšší obsah fenantrénu. V nižších obsahoch boli prítomné antracén, benzo(a)antracén, chryzén a benzo(k) fluórantén. Celkový obsah PAU v uvedených rastlinných vzorkách bol v rozpätí 105 až 945 μg.kg^{-1}, čo je vo veľmi dobrej zhode s literatúrou [4]. Na rozdiel od zloženia ropných frakcií vo vzorkách biogénneho, ako aj antropogénneho pôvodu, sú prítomné iba nesubstituované polycyklické aromatické uhľovodíky a chýbajú alkylhomológy naftalénu (obrázok 6A, B), fenantrénu, antracénu a vyšších aromátov. Podobne, predsa však v menšej miere ako v prípade izoprenoidných alkánov, alkylhomológy nižších polycyklických aromatických uhľovodíkov podliehajú degradácii. U vyšších aromátov je postup biodegradácie pomalší, tieto sa však nachádzajú v ropných produktoch na nižšej koncentračnej úrovni [18].

Medzi ropné uhľovodíkové markery patria okrem vyššie uvedených aj polycyklické alkány typu hopánov, steránov, diasteránov a aromatické steroidné uhľovodíky. Polycyklické triterpány a sterány sú vhodné pre identifikačné účely vzhľadom na ich relatívne vysoký obsah v rope a veľmi vysokú rezistenciu voči mikrobiálnej a fotochemickej degradácii. Tieto látky predstavujú mnohozložkové zmesi, v ktorých najväčšie zastúpenie má spravidla pentacyklický triterpán $C_{30}17\alpha(H)21\beta(H)$-hopán ($C_{30}$-hopán). C_{30}-hopán sa preto využíva pri hodnotení dekontaminácie ropného znečistenia [19].

Na obrázku 7 je uvedený GC-MSD/SIM (m/z 191) chromatogram štandardu ťažkého mazacieho oleja (A), ako aj vzorky ropného (B) a biogénneho pôvodu (C) pri rovnakej hmotnosti návažku vzorky. Je zrejmé, že hopány sa vo vzorkách biogénneho pôvodu nenachádzajú. Obsah ropných uhľovodíkov v jednotlivých vzorkách možno stanoviť kalibráciou na obsah C_{30}-hopánu v štandarde ťažkého mazacieho oleja vzhľadom na to, že uhľovodíkové znečistenie zemín má často charakter znečistenia olejovou frakciou [4,5]. S rastúcou mierou



Obr. 6A: GC-MSD/SIM chromatogram vzorky biogénneho pôvodu (konáre) pre alkylhomológy naftalénu. Chromatografická kolóna 8 m x 0,32 mm x 0,25 μm DB-5; počiatočná teplota 60 °C, teplotný gradient 15 °C.min^{-1} do 300 °C.

degradácie uhľovodíkov sa obsah C_{30}-hopánu vo vzorke zvyšuje. Z rastu obsahu C_{30}-hopánu vo vzorke po degradácii v porovnaní s východiskovou vzorkou sa môže vypočítať miera degradácie pôvodného obsahu NEL [19]. Obmedzením tohto postupu je, že sa dá použiť len pre vzorky kontaminované ropnými frakciami charakteru ťažkého mazacieho oleja, ktoré C_{30}-hopán obsahujú.

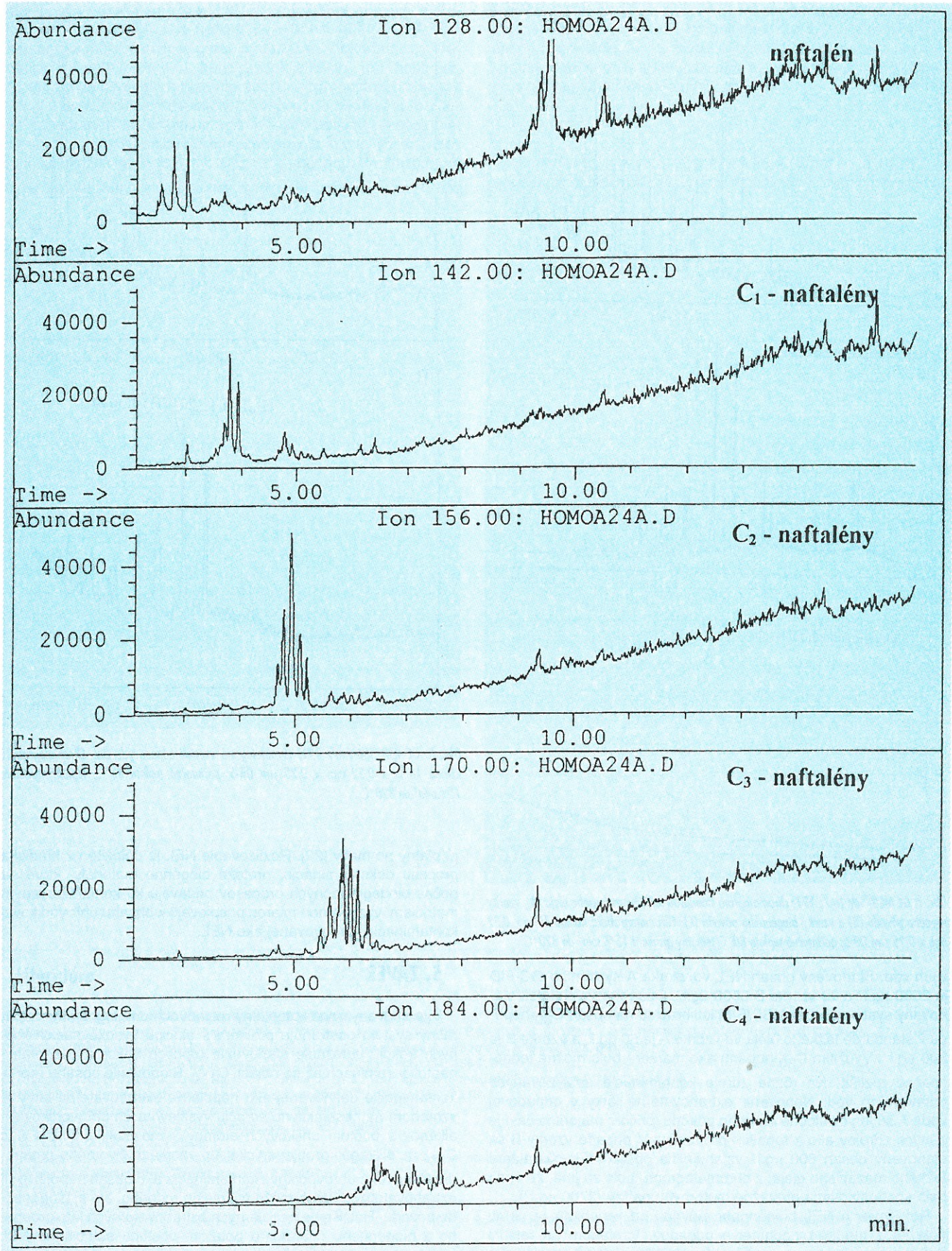
V tabuľke 1 sú uvedené hodnoty NEL vo vzorkách z kompostovania ropných kalov. Rozdiel medzi obsahom NEL určeným systémom GC-FID bežným postupom (NEL[1]) a systémom GC-MSD/SIM kalibráciou na obsah C_{30}-hopánu v ťažkom mazacom oleji (NEL[2]) v prípade východiskovej vzorky kompostovania kalu zodpovedá príspevku NEL z biogénnych materiálov pridaných ako nutrienty k vzorke kalu. Rovnaký obsah NEL určený vo vzorkách kalov systémom GC-FID a systémom GC-MSD/SIM kalibráciou na obsah C_{30}-hopánu v štandarde ťažkého oleja poukazuje na ich ropný pôvod. Obsah NEL ropného pôvodu vo východiskovej zmesi na kompostáciu sa vypočítal aj vzhľadom na známe percentuálne zastúpenie kalov vo východiskovej vzorke (kal 1: kal 2: slama: konáre boli v pomere 15,59:11,01:55,05:18.35 hm. % sušiny) z obsahov NEL stanovených systémom GC-FID bežným postupom (NEL[3]). Z hodnôt obsahu nepolárnych extrahovateľných látok ropného pôvodu vo východiskovej kompostovacej zmesi stanovených systémom GC-MSD/SIM kalibráciou na obsah C_{30}-hopánu v štandarde ťažkého oleja 2900 (NEL[1]) mg.kg^{-1} a výpočtom zo známeho zloženia 2700 mg.kg^{-1} (NEL[3]) je zrejmá ich relatívne dobrá zhoda. Z uvedených výsledkov vyplýva, že v prípade východiskovej kompostovacej zmesi je možné kvantitatívne stanovenie podielu ropného a biogénneho charakteru NEL. Obsah NEL[1] stanovený vo vzorke po skončení procesu kompostovania, ktorý je úmerný obsahu C_{30}-hopánu v tejto vzorke, zodpovedá 84 %-nému poklesu pôvodného obsahu NEL. Tento výsledok však nekoreluje s hodnotou NEL stanovenou systémom GC-FID, kedy dochádza len k 38 %-nému poklesu. Je zrejmé, že v prípade takýchto komplexných zmesí je nutné ďalšie štúdium a model hodnotenia miery degradácie pre čisté ropné produkty nie je aplikovateľný v plnej miere.

Uvedené poznatky sa aplikovali aj pri stanovení ropnej kontaminácie v odpadových vodách z procesu výroby papiera. Na obrázku 8 sú uvedené GC-MSD/SIM (m/z 191) chromatogramy vzoriek extraktov odpado-

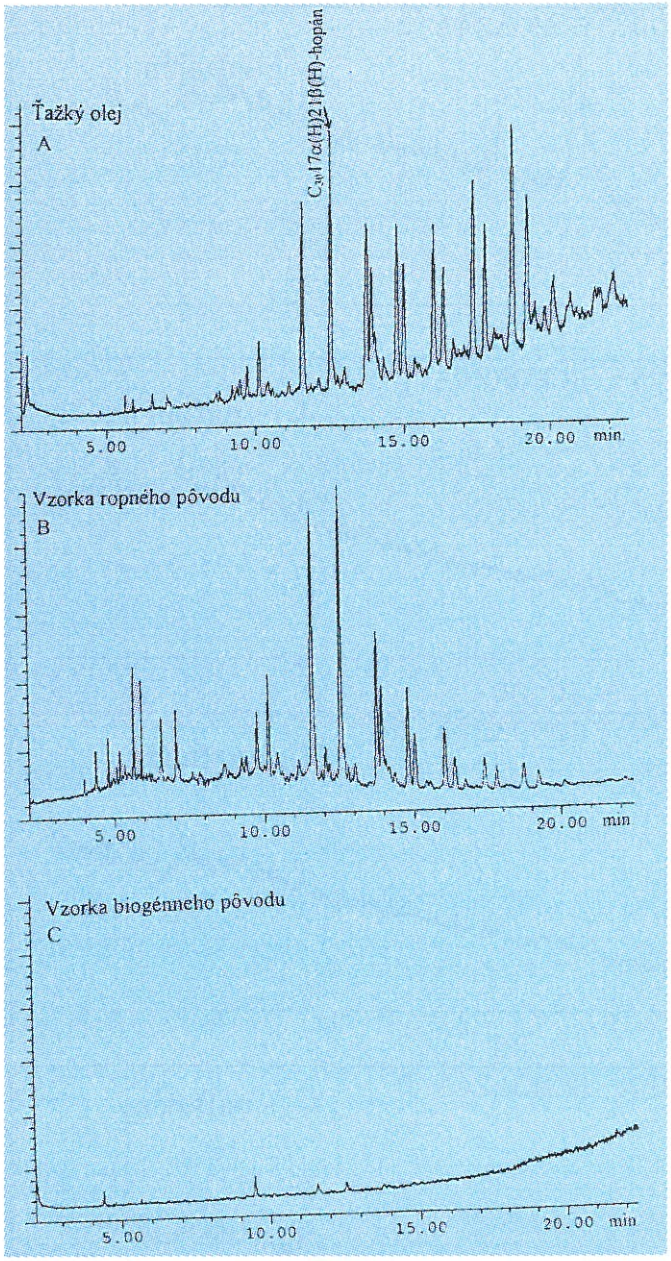
Tabuľka 1: Obsah NEL vo vzorkách z kompostovania ropných kalov

Vzorka	NEL[1] mg.kg^{-1}	NEL[2] mg.kg^{-1}	NEL[3] mg.kg^{-1}
Kal 1	15 000	15 000	
Kal 2	3 400	3 300	
Slama	ND	400	
Konáre	ND	300	
Kal + biogénny materiál Východiskový stav	2 900	3 400	2 700
Kal + biogénny materiál Konečný stav	18 000	2 100	

[1] Obsah NEL ropného pôvodu stanovený kalibráciou na obsah C_{30}-hopánu v ťažkom oleji systémom GC-MSD/SIM.
[2] Obsah NEL stanovený systémom GC-FID bežným postupom.
[3] Obsah NEL ropného pôvodu vypočítaný vzhľadom na známe zloženie východiskovej zmesi z obsahu NEL stanovených systémom GC-FID bežným postupom vo vstupných materiáloch na kompostovanie.
ND-nedetekované



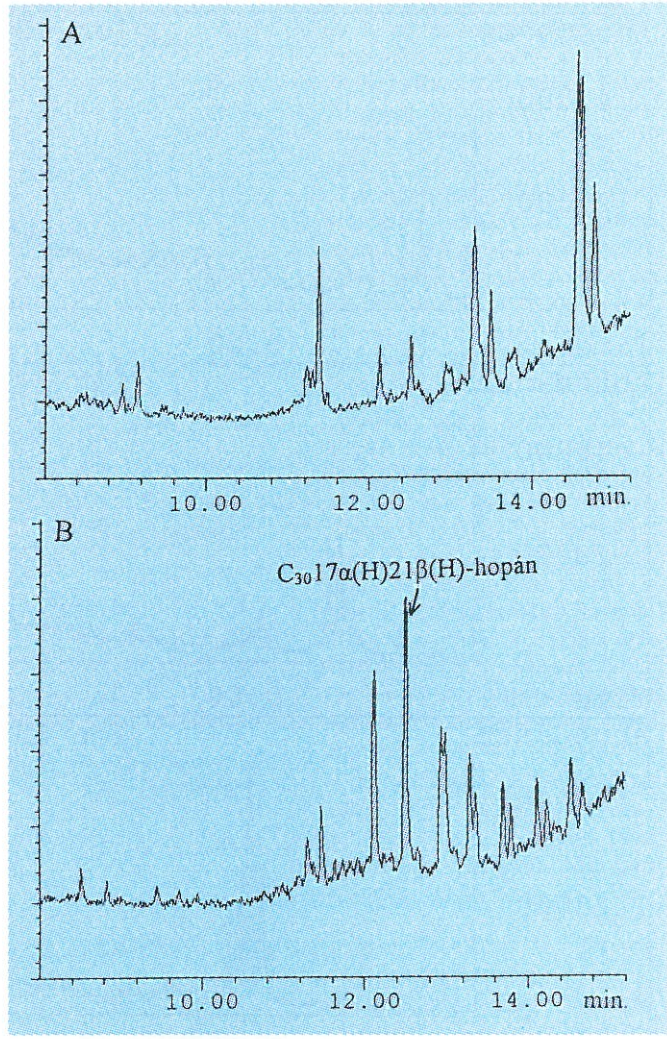
Obr. 6B: GC-MSD/SIM chromatogram vzorky ropného pôvodu pre alkylhomológy naftalénu. Chromatografická kolóna 8 m x 0,32 mm x 0,25 μm DB-5; počiatočná teplota 60 °C, teplotný gradient 15 °C.min^{-1} do 300 °C.



Obr. 7: GC-MSD/SIM (m/z 191) chromatogram štandardu ťažkého mazacieho oleja (A), vzorky ropného pôvodu (B) a vzorky biogénneho pôvodu (C). Chromatografická kolóna 10 m x 0,32 mm x 0,25 μm DB-5; počiatočná teplota 80 °C, teplotný gradient 15 °C.min^{-1} do 320 °C.

vých vôd. Stanovený obsah NEL vo vzorke A systémom GC-FID je 3000 μg.l^{-1} a vo vzorke B 3500 μg.l^{-1}. Obsah ropných látok stanovený systémom GC-MSD/SIM kalibráciou na obsah C_{30}-hopánu v štandarde ťažkého oleja vo vzorke A je 50 μg.l^{-1} a vzorke B je 800 μg.l^{-1}. Využitím C_{30}-hopánu ako markera bolo možné jednoznačne rozlíšiť dva rôzne zdroje kontaminácie analyzovaných odpadových vôd. Nepolárne extrahovateľné látky v odpadovej vode A sú len čiastočne ropného pôvodu, pričom majoritná časť je z iných zdrojov ako z ropných produktov. V prípade vzorky B sa stanovený obsah 800 μg.l^{-1} vzťahuje na obsah NEL charakteru ťažkého mazacieho oleja; z chromatogramu bolo zrejmé, že voda bola kontaminovaná prevažne motorovou naftou (2700 μg.l^{-1}).

Rozlišovanie NEL biogénneho pôvodu od xenobiotík je veľmi dôležité z hľadiska hodnotenia odpadov. Vzhľadom na rastúci deficit organickej hmoty v pôde, ekonomické je dávať odpady ako komposty do pôdy a nie na nákladné skládky odpadu. Napríklad využitie papierenských a príbuzných celulózových kalov na tento účel je v súčasnosti nemožné, pretože ich obsahy NEL prekračujú platný normatív [20]. Rozlišovanie NEL je dôležité i z hľadiska procesu dekontaminácie, pretože biogénne materiály, ktoré sa počas biodegradačných procesov pridávajú ku kontaminovaným matriciam, významnou mierou prispievajú k obsahu uhľovodíkovej kontaminácie stanovovanej ako NEL.



Obr. 8: GC-MSD/SIM (m/z 191) chromatogram vzoriek odpadových vôd. Chromatografická kolóna 10 m x 0,32 mm x 0,25 μm DB-5; počiatočná teplota 80 °C, teplotný gradient 15°C.min^{-1} do 320 °C.

5. ZÁVER

Vypracovaný vysokoteplotný plynovochromatografický separačný systém odstraňuje problém s elúciou vysokovriacich ropných frakcií, umožňuje stanovenie ropných frakcií ako kontaminantov v zeminách až do oblasti C_{110}. Stanovenie obsahu ropnej kontaminácie definovanej ako nepolárne extrahovateľné látky je vzhľadom na neselektívnu sorpciu vyššievriacich uhľovodíkov (n-alkánov s počtom uhlíkových atómov v molekule približne nad C_{30}) na silikagéli problematické. Vo vzorkách životného prostredia stanovená uhľovodíková kontaminácia ako obsah nepolárnych extrahovateľných látok môže byť nielen ropného, ale aj biogénneho pôvodu. Rozlíšenie nepolárnych extrahovateľných látok ropného a biogénneho charakteru použitím postupu stanovenia NEL infračervenou spektroskopiou je prakticky nemožné, a veľmi obmedzené použitím kapilárnej plynovej chromatografie s plameňovým ionizačným detektorom. Spojenie kapilárnej plynovej chromatografie s hmotnostným detektorom pri selektívnom monitoro-

vaní iónov v zásade umožňuje bližšie charakterizovať pôvod uhľovodíkov stanovených ako nepolárne extrahovateľné látky. Ako markery sa môžu použiť izoprenoidné alkány, alkylhomológy aromatických uhľovodíkov a polycyklické alkány typu hopánov. Vzhľadom na pomerne ľahkú degradáciu izoprenoidných alkánov ako aj aromatických uhľovodíkov je ich použitie pre takéto rozlíšenie v zvetralých alebo dekontaminovaných pôdach obmedzené. Na určenie pôvodu uhľovodíkovej kontaminácie v takýchto prípadoch sa ukazuje ako vhodné použitie C_{30}-hopánu. Predpokladom však je, že kontaminácia má charakter minerálneho oleja. Využitím tohto markera je možné rozlíšenie biogénneho a ropného charakteru nepolárnych extrahovateľných látok, je možné určiť mieru degradácie a v prípade východiskovej zmesi z procesu kompostovania priemyselných kalov aj kvantifikovať podiel ropného a biogénneho charakteru NEL.

Autori ďakujú grantovej agentúre VEGA (Grant č. 1/6108/99) za poskytnutie finančných prostriedkov na riešenie tejto problematiky.

Literatúra

[1] Vestník ministerstva životného prostredia SR č. 1, Bratislava 12 (1994).
[2] Moen, J. E. T. - Cornet, J. P. - Evers, C. W. A.: V Assink, J. W. and Van den Brinks, W. J. (Editors), Contaminated Soil, Martinus Nijhoff, Dordrecht, 441 (1986).
[3] Soják L., Kubinec R., Ostrovský I., Mračnová R., Kraus A., Eszényiová A.: Petroleum and Coal, 38, 6 (1996).
[4] Kuráň P., Kubinec R., Ostrovský I., Štekláč M., Soják L.: Ropa a uhlie, 34, 158 (1992).
[5] Volkman J.K., Holdsworth D. G., Neill G. P., Bavor Jr. H. J.: The Science of the Total Environment, 112, 203 (1992).
[6] Hellmann H.: Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen, VCH, Weinheim, 76 (1995).
[7] Wang Z., Fingas M., Li K.: J. Chromatogr. Sci., 32, 361 (1994).
[8] Wang Z., Fingas M., Li K.: J. Chromatogr. Sci., 32, 367 (1994).
[9] Hubball J.: LC-GC, 8, 12 (1990).
[10] Mračnová R., Kubinec R., Ostrovský I., Eszényiová A., Kraus A., Soják L.: Petroleum and Coal, 39, No. 4, 24 (1997).
[11] Nariadenie vlády ČSSR, Zbierka zákonov č.25/1975.
[12] Huesemann M. H.: Environ. Sci. Technol., 29, 7 (1995).
[13] Volkman J. K., Allen D. I., Stevenson P. L., Burton H. R.: Org. Geochem., 10, 671 (1986).
[14] Volkman J. K., Rogers G. I., Blackman A. J., Neill G. P.: V Australian Marine Sciences Association, Silver Jubilee Conference Commemorative Volume, NSW 82 (1988).
[15] Volkman J. K., Maxwell J.R.: V Jons R.B. (Ed.), Biological Markers in the Sedimentary Record, Elsevier, Amsterdam, 1 (1986).
[16] Bidyk B. M., Simoneit B.R.T., Brassell S.C. , Elington G.: Nature, 272, 216 (1978).
[17] Soják L., Ostrovský I., Kraus G., Andronikašvili T. G.: J. Chromatogr., 436, 47 (1988).
[18] Volkman J. K., Holdsworth D. G., Neill G. P., Bavor Jr. H. J.: Sci. Total Environ., 112, 203 (1992).
[19] Wang Z., Fingas M.: J. Chromatogr. A, 712, 321 (1995).
[20] Gregor Z.: Odborný seminár „Problematika nepolárnych extrahovateľných látok", ASPEK, Bratislava (1997).