

Katarzyna Wojtowicz

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Opracowanie metodyki oznaczania BTEX w próbkach gleb z wykorzystaniem chromatografii gazowej z przystawką *headspace*

W artykule opisano proces opracowania metodyki jakościowego i ilościowego oznaczania węglowodorów monoaromatycznych, do których należą benzen, toluen, etylobenzen i izomery ksylenu (BTEX), w próbkach gleby. Optymalizacja metodyki polegała na wykonaniu szeregu analiz wzorcowych i rzeczywistych próbek gleb skażonych jednopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi. Do oznaczania węglowodorów z grupy BTEX zastosowano metodę chromatografii gazowej z ekstrakcją do fazy nadpowierzchniowej, która pozwala w szybki i prosty sposób uzyskać informację o zawartości BTEX w próbkach środowiskowych, z pominięciem długotrwałego etapu przygotowania próbki. Opracowana metodyka została przetestowana na rzeczywistych próbkach gleb pobranych z terenów kopalń ropy naftowej, na których występowały doły urobkowe zawierające zastarzały odpad wiertniczy zanieczyszczony substancjami ropopochodnymi. Opracowaną metodykę wykorzystano również w kontroli przebiegu procesu bioremediacji substancji ropopochodnych w glebie (*ex situ*).

Słowa kluczowe: chromatografia gazowa, *headspace*, węglowodory monoaromatyczne, gleba, bioremediacja.

Development of a headspace-gas chromatography method for the determination of BTEX in soil samples

The article describes the process of developing qualitative and quantitative methods for the determination of monoaromatic hydrocarbons such as: benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers (BTEX) in soil samples. Optimization of the methodology consisted in carrying out a series of measurements for standard and real samples of soils, contaminated with monocyclic aromatic hydrocarbons. For the determination of BTEX hydrocarbons, a gas chromatographic method with extraction to the superficial phase was used, which allows to quickly and easily obtain the BTEX content of the environmental samples bypassing the long sample preparation stage. The developed methodology was tested on real soil samples taken from waste pits containing old drill waste contaminated with petroleum substances. The methodology was also used in the control of the process of bioremediation of petroleum substances in the soil (*ex situ* method).

Key words: gas chromatography, headspace, monoaromatic hydrocarbons, soil, bioremediation.

Wprowadzenie

Techniki *headspace* należą do jednych z najczęściej stosowanych technik izolacji lotnych związków organicznych w próbkach środowiskowych. Istnieje wiele różnych odmian analizy fazy nadpowierzchniowej opartych na wykorzystaniu zjawiska podziału międzyfazowego [7]. Ogólnie techniki te dzieli się na dwie podstawowe grupy: techniki statyczne, w których gaz i analizowana próbka pozostają względem siebie nieruchome, oraz techniki dynamiczne, w których jedna lub obydwie fazy ulegają przemieszczaniu [5]. Technika

ekstrakcji do fazy nadpowierzchniowej polega na analizowaniu par będących w równowadze termodynamicznej z próbką w szczelnie zamkniętej fiolce i zaliczana jest do grupy tzw. technik ekstrakcji bezrozpuszczalnikowych, wskazanych podczas analizy lotnych analitów takich jak BTEX [7, 9].

BTEX jest skrótem stosowanym dla grupy lotnych związków organicznych takich jak: benzen, toluen, etylobenzen oraz o-, m- i p-ksylen [5]. Obecność węglowodorów monoaromatycznych w środowisku wynika głównie z zastosowania ich

w przemyśle jako rozpuszczalników oraz w procesie otrzymywania różnego rodzaju produktów przemysłu organicznego, jak np.: smarów, farb, lakierów, tworzyw sztucznych, kauczuków, żywic, barwników czy klejów. Skażenie związkami zaliczającymi się do tej grupy związane jest również ze stosowanymi paliwami, w których występuje ich duże stężenie, choćby w benzynie czy produktach pochodnych, takich jak olej napędowy, smarowy czy opałowy. Poza tym obecność jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środowisku może być wynikiem działania przemysłu wydobywczego, przede wszystkim wydobycia ropy naftowej na danym terenie. Stanowi to poważne zagrożenie dla środowiska, jak i dla zdrowia publicznego [2]. Z tego powodu związki te zaliczono

do grupy najważniejszych substancji zanieczyszczających branych pod uwagę przez organizacje zajmujące się ochroną środowiska oraz odgrywają one istotną rolę w ocenie skażenia środowiska przyrodniczego [2].

Wykorzystanie chromatografii gazowej połączonej z techniką *headspace* do identyfikacji węglowodorów monoaromatycznych stwarza zatem możliwość wykonywania szybkich i precyzyjnych oznaczeń w próbkach środowiskowych. Ponadto umożliwia wyeliminowanie pracochłonnego etapu wydzielania analitów z matrycy glebowej i zapobiega nadmiernym stratom lotnych węglowodorów, co w przypadku tradycyjnych metod przygotowania próbki skutkuje uzyskaniem dużych błędów pomiarowych.

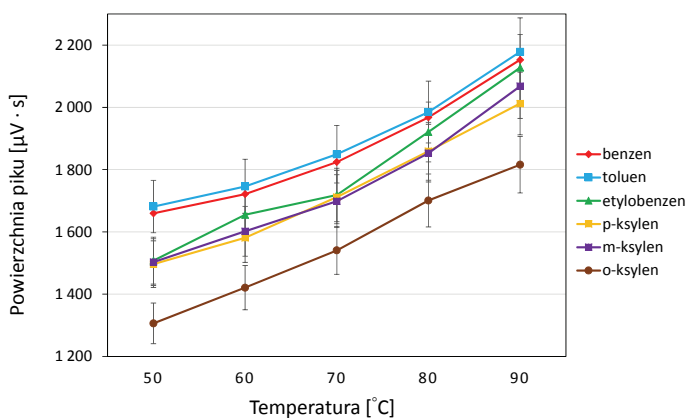
Opracowanie i walidacja metody analitycznej

Oznaczanie węglowodorów z grupy BTEX najczęściej prowadzone jest metodami chromatografii gazowej z wykorzystaniem detekcji płomieniowo-jonizacyjnej GC-FID bądź masowej GC-MS [14]. Do analizy węglowodorów monoaromatycznych w próbkach gruntu użyto chromatografu Clarus 500 GC-FID z przystawką Headspace TurboMatrix 16, którym dysponuje Zakład Technologii Eksploatacji Płynów Złożonych INiG – PIB. W ramach opracowania metodyki badawczej oznaczania BTEX w próbkach gleb – określono optymalne parametry pracy chromatografu, takie jak: temperatura inżektora: 200°C, temperatura detektora: 280°C, przebieg temperatury pieca: 60°C – przebieg izotermiczny przez 5 minut, przyrost temperatury od 60°C do 100°C z szybkością 5°C/min, 100°C – przebieg izotermiczny przez 10 minut. Rozdział chromatograficzny przeprowadzono na kolumnie Rt-TCEP (60 m × 0,25 μm) wypełnionej 1,2,3-tris(2-cyjanoetoksy)propanem, charakteryzującym się wysoką polarnością.

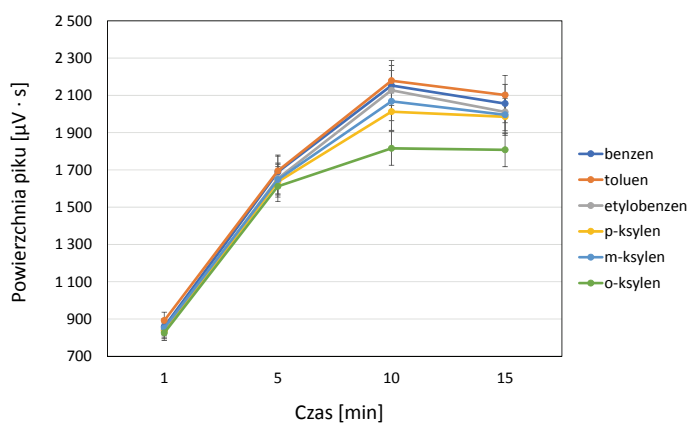
Przed przystąpieniem do kalibracji urządzenia konieczne było ponadto określenie optymalnych warunków termostato-

wania próbek. Na podstawie specyfikacji kolumny chromatograficznej oraz danych literaturowych wytypowano przykładową temperaturę i czas termostatowania [11]. W celu weryfikacji informacji wykonano serię analiz wzorcowych próbek gleby o stężeniach 10 mg/kg s.m., na podstawie których możliwe było określenie najkorzystniejszej temperatury i czasu termostatowania próbki (rysunki 1 i 2) [3, 6, 8]. Analizując zależności powierzchni piku od temperatury i czasu termostatowania próbki, dla gleby wybrano temperaturę 90°C i czas 10 minut.

Kalibrację układu chromatograficznego pod względem oznaczania jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach [15] oparto na roztworach wzorcowych firm Restek i Supelco o stężeniach 200 μg/ml każdego składnika w metanolu o numerach odpowiednio 30051 oraz CRM48026, jak również o stężeniu 2000 μg/ml firmy Supelco o numerze CRM 47993. Wykorzystując roztwory wzorcowe, przygotowano serię dziewięciu próbek kalibracyjnych o stężeniach poszczególnych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie równych: 0, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 i 200 mg/kg s.m. Na podstawie



Rys. 1. Zależność pola powierzchni piku chromatograficznego od temperatury termostatowania w próbkach gleby o stężeniu 10 mg/kg s.m. każdego z węglowodorów BTEX ($t = 10$ min)



Rys. 2. Zależność pola powierzchni piku chromatograficznego od czasu termostatowania w próbkach gleby o stężeniu 10 mg/kg s.m. każdego z węglowodorów BTEX ($T = 90^{\circ}\text{C}$)

Tablica 1. Zestawienie krzywych kalibracyjnych stosowanych do obliczeń ilościowych BTEX w glebach oraz współczynników regresji

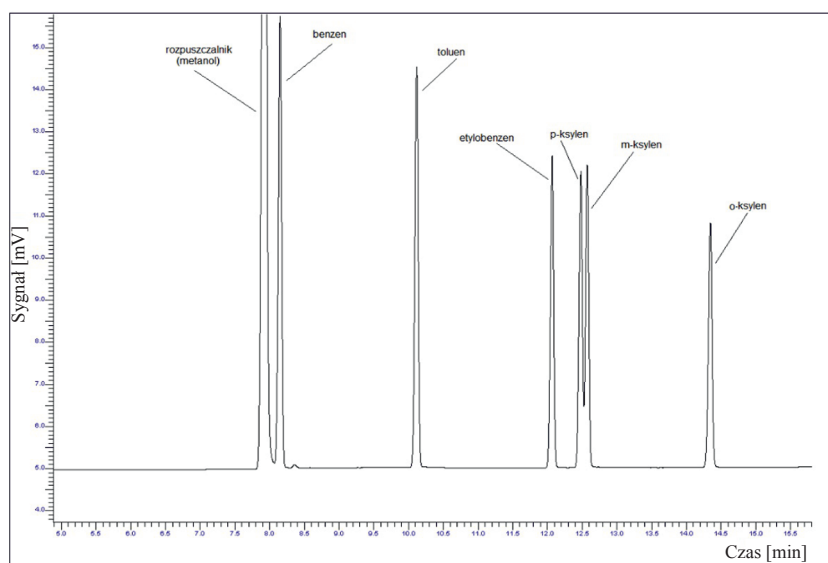
Składnik	Równanie krzywej kalibracyjnej (zakres stężeń 0÷2 mg/kg s.m.)	Równanie krzywej kalibracyjnej (zakres stężeń 2÷200 mg/kg s.m.)	Współczynnik regresji R^2 (zakres stężeń 0÷2 mg/kg s.m.)	Współczynnik regresji R^2 (zakres stężeń 2÷200 mg/kg s.m.)
Benzen	$y = 36,185x - 0,4717$	$y = 348,15x - 1043$	0,9995	0,9985
Toluen	$y = 34,843x + 0,5025$	$y = 286,43x - 265,82$	0,9994	0,9986
Etylobenzen	$y = 34,55x - 0,31$	$y = 218,24x + 427,03$	0,9998	0,9987
p-ksylen	$y = 30,585x - 0,4517$	$y = 213,41x + 421,72$	0,9993	0,9982
m-ksylen	$y = 30,585x - 0,785$	$y = 208,53x + 560,32$	0,9980	0,9979
o-ksylen	$y = 29,855x + 0,2617$	$y = 191,92x + 419,32$	0,9998	0,9980

przeprowadzonych analiz i danych uzyskanych w programie TotalChrom wykreślono dla każdego z węglowodorów z grupy BTEX krzywe kalibracyjne, będące zależnością powierzchni piku wyrażoną w $\mu V \cdot s$ od stężenia wyrażonego w mg/dm^3 . Ze względu na szeroki zakres analizowanych stężeń krzywą wzorcową podzielono na dwa zakresy: 0÷2 mg/kg s.m. i 2,00÷200 mg/kg s.m. [14]. Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tablicy 1. W przypadku krzywych kalibracyjnych wykonywanych dla próbek gleby do ich opisu zastosowano wielomian I stopnia $y = ax + b$. Współczynnik regresji dla stężeń węglowodorów z grupy BTEX w zakresie 0÷2 mg/kg s.m. zawierał się w przedziale od 0,9980 do 0,9998, a dla zakresu stężeń 2÷200 mg/kg s.m. – w przedziale od 0,9979 do 0,9986. Wysokie wartości współczynników regresji analizowanych węglowodorów monoaromatycznych świadczą o dobrym dopasowaniu liniowym.

Po przeprowadzeniu optymalizacji metodyki oznaczania BTEX w próbkach gleb dokonano jej sprawdzenia. Na podstawie uzyskanych wyników testowanego wzorca o stężeniu każdego z analitów równym 20 mg/kg s.m. (10 analiz) obliczono średnie wartości stężeń, odchylenie standardowe oraz względne odchylenie standardowe [%]. Przeprowadzone testy chromatograficznego oznaczania jednopierścieniowych wę-

glowodorów aromatycznych we wzorcowych próbkach gleby wykazały stabilność testowanego układu chromatograficznego. Określone wartości względnego odchylenia standardowego, będące miarą precyzji metody analitycznej, zawierają się w granicach od 2,5767% do 5,5526%.

W wyniku doboru optymalnych warunków chromatograficznych uzyskano rozdział oznaczanych substancji we wzorcowej próbce gleby, który został przedstawiony na rysunku 3.



Rys. 3. Chromatogram rozdziału węglowodorów BTEX we wzorcowej próbce gleby o stężeniu węglowodorów monoaromatycznych równym 100 mg/kg s.m.

Zastosowanie metodyki chromatograficznego oznaczania składników w próbkach środowiskowych

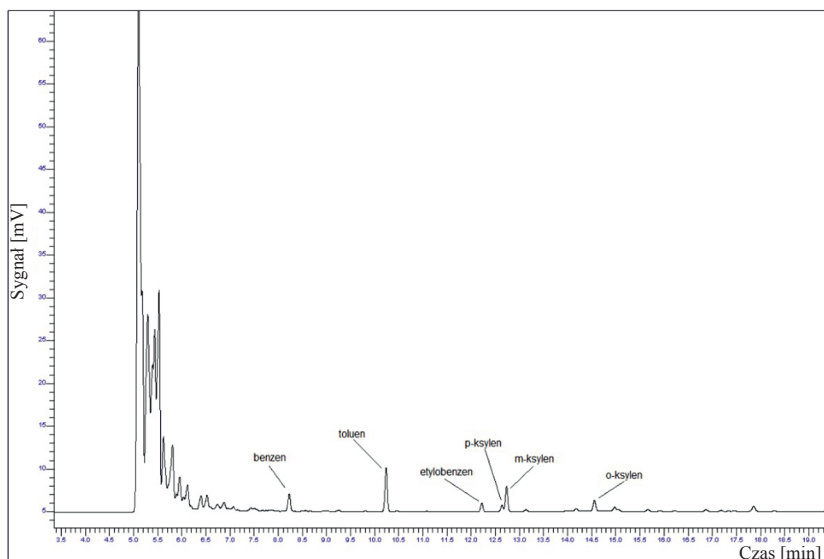
Rzeczywisty materiał wykorzystywany do badań metodą chromatografii gazowej z ekstrakcją do fazy nadpowierzchniowej stanowiły próbki gleby pobrane z terenów kopalń ropy naftowej, zlokalizowanych w województwie małopolskim. Na terenie kopalń występowały doły urobkowe zawierające zastarzały odpad wiertniczy, skażony substancjami ropopochodnymi. Analizowane próbki pobrano z trzech różnych głębokości:

0÷0,25 m p.p.t.; 0,25÷1,00 m p.p.t.; 1÷2,50 m p.p.t. – zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi [16] – do szczelnie zamykanych pojemników, eliminując tym samym możliwość odparowania substancji lotnych i wtórnego zanieczyszczenia, oraz zabezpieczono je następnie przed działaniem promieni słonecznych.

Ze względu na dużą lotność oznaczanych analitów pobrane próbki należało jak najszybciej dostarczyć do laboratorium i poddać analizie chromatograficznej.

W celu oznaczenia węglowodorów monoaromatycznych – na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g odważono próbkę gleby o masie około 6,5 g, co w przeliczeniu na suchą masę gleby wynosiło około 5 g. Następnie próbkę gleby umieszczono w ampułce, którą szczelnie zamknięto za pomocą kapsłownicy, i włożono do autosamplera przystawki. Próbkę przed analizą termostatowano przez 10 minut w temperaturze 90°C. Ampułka była napełniana gazem nośnym (hel) przez 3 minuty, po czym za pomocą igły dozującej, podgrzanej do temperatury 95°C, została pobrana próbka zdesorbowanych analitów gazowych, która przez linię transferową (temperatura 100°C) była przesyłana do iniektora chromatografu. Czas nastryku wynosił 0,04 minuty [1, 4, 11]. Analizę chromatograficzną wykonano na chromatografie Clarus 500 GC-FID przy uprzednio ustalonych parametrach jego pracy. Uzyskane wyniki przeliczono na suchą masę gleby. Przykładowy chromatogram rozdziału zanieczyszczeń ropopochodnych w rzeczywistej próbce gleby pobranej z głębokości 1,00÷2,50 m p.p.t. przy odwiercie A z otworu nr 3 przedstawiono na rysunku 4.

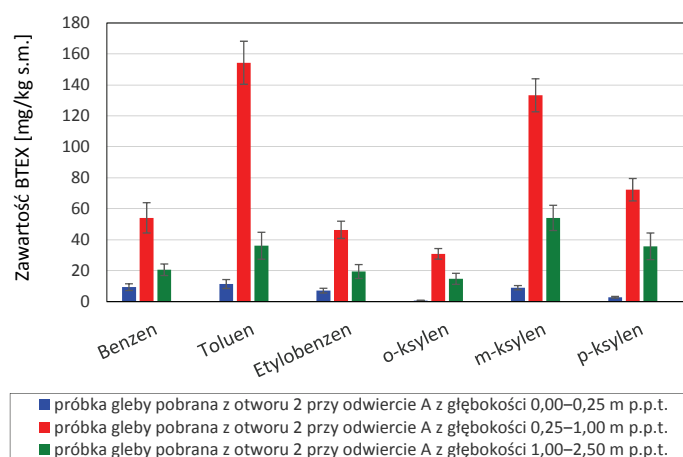
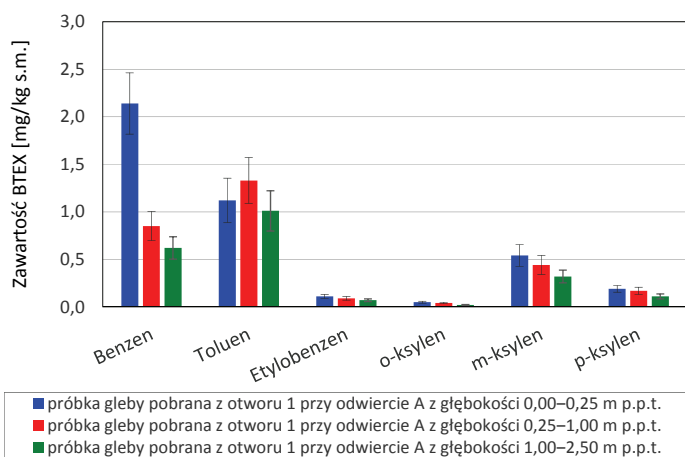
Na podstawie analizy chromatograficznej obliczono zawartość poszczególnych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (BTEX) w próbkach gleby. Próbki pobierano w okolicach trzech odwiertów: A, B i C, z trzech otworów na każdy odwiert, na trzech różnych głębokościach: 0÷0,25 m p.p.t., 0,25÷1,00 m p.p.t. i 1,00÷2,50 m p.p.t. Otwór 1 w przypadku każdego z odwiertów znajdował się poza terenem dołu urobkowego, natomiast otwory 2 i 3 – na terenie dołów



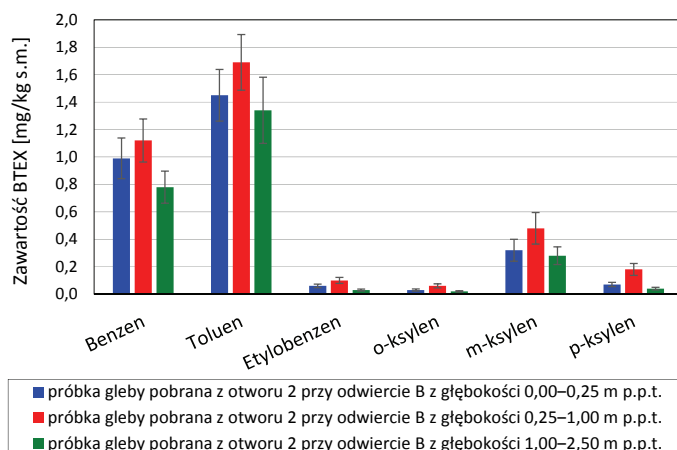
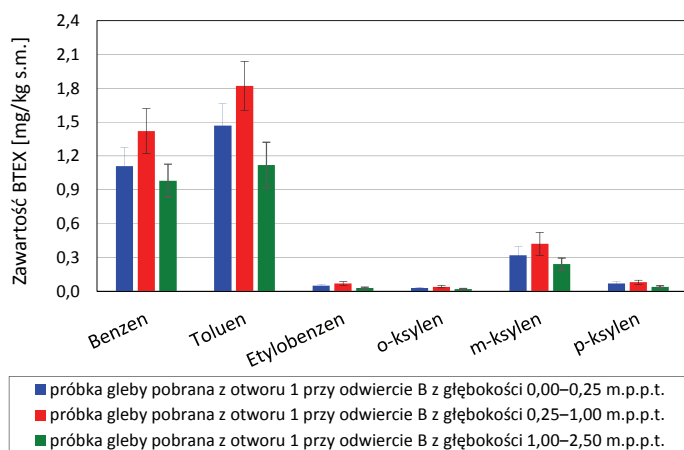
Rys. 4. Przykładowy chromatogram rozdziału substancji ropopochodnych w rzeczywistej próbce gleby przy odwiercie A pobranej z otworu nr 3, z głębokości 1,00÷2,50 m p.p.t.

urobkowych. Rozkład zawartości poszczególnych węglowodorów z grupy BTEX w próbkach gleby z odwiertów A, B i C z otworów o najmniejszym i największym stężeniu BTEX przedstawiono na rysunkach 5, 6 i 7.

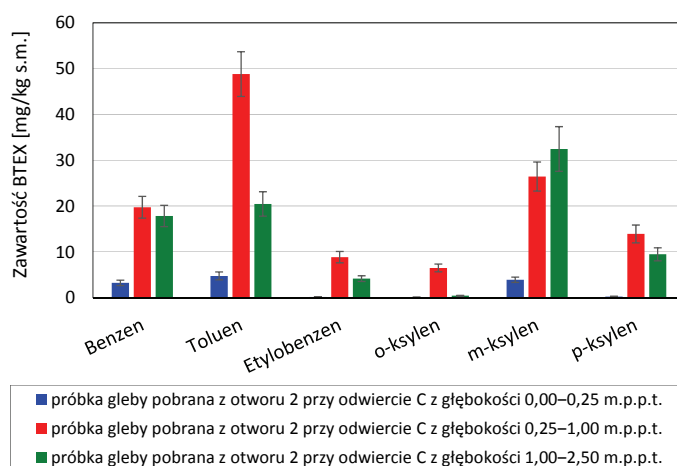
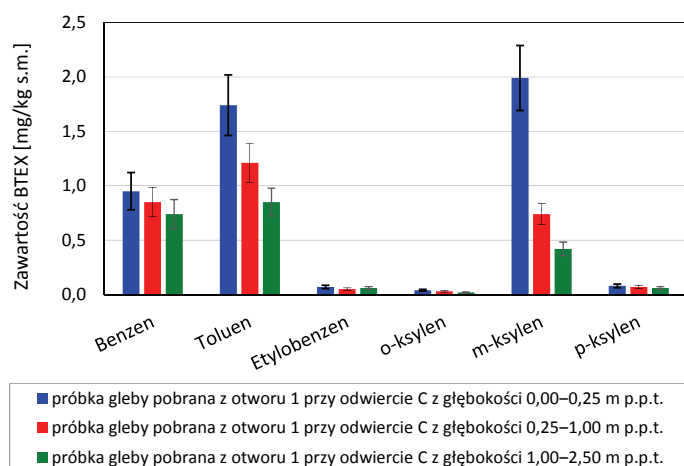
Wykonane oznaczenia węglowodorów z grupy BTEX w rzeczywistych próbkach gleb, pobranych z terenów kopalni ropy naftowej, na których występują doły urobkowe zawierające zastarzały odpad wiertniczy, skażony substancjami ropopochodnymi, wykazały, że ilościowy rozkład zawartości poszczególnych węglowodorów z grupy BTEX zależy od miejsca poboru próbek. W próbkach gleb pochodzących z terenów dołów urobkowych zlokalizowanych przy odwiertach A i C odnotowano znacznie wyższą zawartość jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych niż w próbkach z terenu dołu urobkowego przy odwiercie B. Sumaryczna zawartość BTEX w próbkach pobranych z terenów dołów urobkowych



Rys. 5. Rozkład zawartości jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (BTEX) w próbkach gleby pobranych z różnych głębokości otworów 1 i 2 zlokalizowanych w okolicy odwiertu A



Rys. 6. Rozkład zawartości jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (BTEX) w próbkach gleby pobranych z różnych głębokości z otworów 1 i 3 zlokalizowanych w okolicy odwiertu B



Rys. 7. Rozkład zawartości jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (BTEX) w próbkach gleby pobranych z różnych głębokości z otworów 1 i 3 zlokalizowanych w okolicy odwiertu C

zlokalizowanych w pobliżu odwiertów A i C sięgała niekiedy kilkuset mg/kg s.m., podczas gdy ich zawartość przy odwiertu B nie przekraczała 10 mg/kg s.m. Wysokie stężenia węglowodorów z grupy BTEX w próbkach pobranych z głębokości 1,00÷2,50 m p.p.t. wskazują na to, że zanieczyszczenie substancjami ropopochodnymi może występować jeszcze na znacznie większych głębokościach, gdzie zmniejszona jest przepuszczalność gleby dla tlenu atmosferycznego. Spośród

oznaczanych związków dominującymi okazały się: benzen, toluen i m-ksylen, najmniejsze zawartości odnotowano natomiast dla etylobenzenu, p-ksylenu i o-ksylenu. Dzięki przeprowadzonym analizom z wykorzystaniem opracowanej metodyki oznaczania węglowodorów z grupy BTEX możliwe jest określenie poziomu skażenia terenów kopalń ropy naftowej, na których występują doły urobkowe zawierające zastarzały odpad wiertniczy skażony substancjami ropopochodnymi.

Wykorzystanie opracowanej metodyki w monitorowaniu przebiegu procesu bioremediacji zanieczyszczeń ropopochodnych w glebie (metoda *ex situ*)

Opracowana metodyka oznaczania węglowodorów z grupy BTEX z wykorzystaniem chromatografii gazowej z ekstrakcją do fazy nadpowierzchniowej została przetestowana laboratoryjnie w procesie monitorowania przebiegu bioremediacji jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych metodą *ex situ*.

W pierwszym etapie badań przeprowadzono badania próbki surowej, na podstawie których oznaczono zawartość

poszczególnych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie przeznaczony do badań procesów bioremediacji. Proces bioremediacji zanieczyszczeń ropopochodnych obejmował dwa etapy: bioremediację podstawową i bioaugmentację [11, 13].

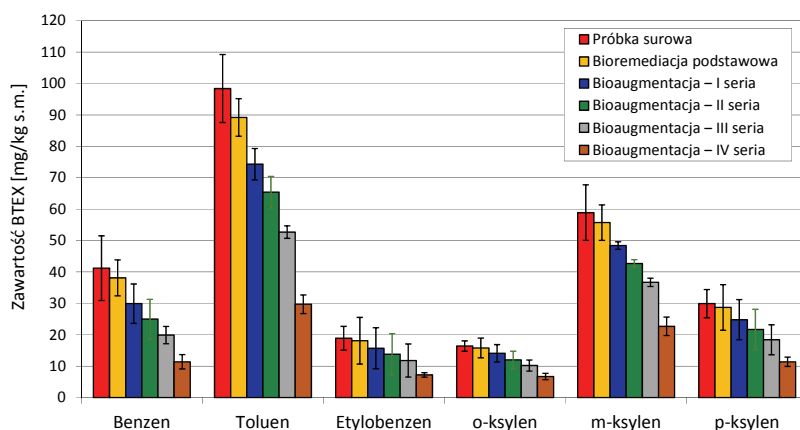
Jednym z elementów procesu bioremediacji jest ocena zmian zawartości węglowodorów z grupy BTEX w glebie.

W celu kontroli procesu oczyszczania gleby z jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych utworzono stanowisko badawcze monitoringu przebiegu bioremediacji BTEX w glebie pobranej z terenu kopalni ropy naftowej, na którym występują doły urobkowe zawierające zastarzały odpad wiertniczy. Badana gleba, w ilości około 50 kg, zgromadzona została na hali w postaci pryzmy, którą umieszczono w tunelu foliowym, aby utrzymać wewnątrz stałą temperaturę na poziomie około 17÷25°C. Glebę na stanowisku badawczym poddano procesowi bioremediacji podstawowej, stymulowanej poprzez napowietrzanie, regulację pH (7,5÷7,8) oraz zapewnienie odpowiedniej wilgotności gleby na poziomie 20÷25%. Dla prawidłowego przebiegu procesu bioremediacji podstawowej zastosowano odpowiednie dawki wapna nawozowego i substancji odżywczych w stosunku N:P równym 8:1, mające na celu uzyskanie optymalnych wartości C:N:P na poziomie 100:8:1 [10, 12].

Po zakończeniu trwającego 30 dni procesu bioremediacji podstawowej rozpoczęto kolejny etap oczyszczania gleby, czyli bioaugmentację biopreparatem na bazie bakterii autochtonicznych, opracowanym w Zakładzie Mikrobiologii INiG – PIB. Bioaugmentację przeprowadzono w czterech seriach badawczych (I seria – 30 dni, II seria – 30 dni, III – seria 35 dni, IV seria – 40 dni), na podstawie których uzyskano wyniki badań wskazujące na znaczne obniżenie zawartości jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w analizowanej glebie [12]. Porównanie zmian w zawartości jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (BTEX) po przeprowadzeniu poszczegól-

nych etapów procesu bioremediacji na pryzmie metodą *ex situ* zamieszczono na rysunku 8.

Wykonane oznaczenia węglowodorów monoaromatycznych w próbce gleby poddanej procesowi bioremediacji wykazały, że spośród oznaczanych składników dominującymi są toluen i m-ksylen, natomiast w najmniejszej ilości występuje p-ksylen. Po okresie trwania bioremediacji podstawowej największy ubytek masy odnotowano dla benzenu – 14,1%, a najmniejszy dla p-ksylenu – 7,7%. W trakcie bioaugmentacji biopreparatem, trwającej łącznie 95 dni, uzyskano znaczne obniżenie zawartości węglowodorów monoaromatycznych w analizowanej próbce gleby – z 233,7 mg/kg s.m. do 71,0 mg/kg s.m. Najwyższy stopień biodegradacji węglowodorów monoaromatycznych w próbce gleby w trakcie całego procesu bioremediacji (125 dni) odnotowano w przypadku benzenu (79,6%) i toluenu (74,5%), natomiast najtrudniej biodegradowalny jest etylobenzen (66,1%).



Rys. 8. Porównanie zmian zawartości jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (BTEX) w poszczególnych etapach procesu oczyszczania na pryzmie (metoda *ex situ*)

Podsumowanie

1. Przemysł wydobywczy ropy i gazu, jak i cały przemysł petrochemiczny, generuje zanieczyszczenia węglowodorami, w tym także węglowodorami monoaromatycznymi (benzen, toluen, etylobenzen, izomery ksyleny). Węglowodory BTEX odgrywają istotną rolę w ocenie skażenia środowiska. Związki te zaliczane są do substancji toksycznych, w tym także rakotwórczych. Dodatkowo ich właściwości chemiczne umożliwiają zarówno łatwą migrację w środowisku (woda, gleba, powietrze), jak i przedostawanie się do organizmu człowieka wraz z żywnością.
2. Przedstawiona metodyka oznaczania związków typu BTEX w próbkach gleb, z wykorzystaniem chromatografu Clarus 500 GC-FID firmy Perkin Elmer z przystawką Turbo-Matrix 16, jest skuteczna i szybka w realizacji dzięki pominięciu czasochłonnego etapu przygotowania próbki i eliminacji strat lotnych analitów. W porównaniu z tradycyjnymi

- metodami przygotowania próbek do analizy zanieczyszczeń ropopochodnych technikami chromatograficznymi pozwala ona na ograniczenie wpływu matrycy oraz wyeliminowanie konieczności stosowania wysokiej jakości rozpuszczalników.
3. Przeprowadzona walidacja układu chromatograficznego z wykorzystaniem certyfikowanych roztworów wzorcowych gwarantuje wysoką dokładność i powtarzalność uzyskanych wyników.
4. Dane analityczne dotyczące zawartości węglowodorów monoaromatycznych w próbkach gleb dostarczają cennych informacji o poziomie skażenia środowiska przyrodniczego. Szybkie wykrycie substancji niebezpiecznych pozwala na podjęcie odpowiednich kroków umożliwiających przeciwdziałanie dalszemu skażeniu środowiska. Oznaczono zawartości BTEX w próbkach gleb – na trzech głębokościach, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska

- z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi. Σ BTEX: na głębokości 0,00÷0,25 m p.p.t. zawierała się w zakresie od $2,94 \pm 0,56$ mg/kg s.m. do $287,84 \pm 26,59$ mg/kg s.m., na głębokości 0,25÷1,00 m p.p.t. – w zakresie od $2,90 \pm 0,45$ mg/kg s.m. do $491,54 \pm 59,03$ mg/kg s.m., a na głębokości 1,00÷2,50 m p.p.t. – w zakresie od $2,12 \pm 0,33$ mg/kg s.m. do $223,89 \pm 20,15$ mg/kg s.m.
- W wyniku badań bioremediacji jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w analizowanej glebie uzyskano obniżenie zawartości Σ BTEX z 263,70 mg/kg s.m. do 71,00 mg/kg s.m.
 - Opracowana metodyka pozwala na ilościowe i jakościowe oznaczenie poszczególnych węglowodorów z grupy BTEX w glebie zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi, zobrazowanie szybkości procesu bioremediacji oraz określenie stopnia biodegradacji BTEX uzyskanego dzięki zastosowaniu biopreparatu. Ponadto pozwala ona również na uchwycenie zmian zawartości jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych podczas przebiegu ich biodegradacji w kolejnych etapach oczyszczania.
 - Wykorzystanie opracowanej metodyki do analizy rzeczywistych próbek gleb pobranych z terenów kopalń ropy naftowej, na których występowały doły urobkowe zawierające zastarzały odpad wiertniczy skażony substancjami ropopochodnymi, oraz do kontroli procesu bioremediacji zanieczyszczeń ropopochodnych w glebie potwierdza przydatność prezentowanej metody.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2018, nr 3, s. 201–207, DOI: 10.18668/NG.2018.03.03

Artykuł nadesłano do Redakcji 14.11.2017 r. Zatwierdzono do druku 9.02.2018 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Opracowanie metodyki oznaczania BTEX w próbkach środowiskowych z wykorzystaniem chromatografii gazowej z przystawką headspace* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0047/KE/17, nr archiwalny: DK-4100-0034/17.

Literatura

- Balseiro-Romero M., Monterroso C.: *A Headspace-Analysis Approach to Assess the Sorption of Fuel Volatile Compounds by Soils*. Soil Science Society of America Journal, Abstract – Soil Chemistry 2013, vol. 77, nr 3, s. 800–808.
- Bolden A.L., Kwiatkowski C.F., Colborn T.: *New Look at BTEX: Are Ambient Levels a Problem?* Environmental Science & Technology, Environ. Sci. Technol. 2015, vol. 49, s. 5261–5276.
- Flórez Menéndez J.C., Fernández Sánchez M.L., Fernández Martínez E., Sánchez Uribe J.E., Sanz-Medel A.: *Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography*. Analytica Chimica Acta 2000, vol. 415, nr 1–2, s. 9–20.
- Górska S., Delis M., Chaber P.: *Zastosowanie statycznej techniki headspace GC-MS do oznaczania benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksyleny w glebie i roślinach*. Przemysł Chemiczny 2012, vol. 91, nr 4, s. 569–573.
- Janiga M., Kania M.: *Oznaczanie związków typu BTEX w wodach metodą chromatografii gazowej, z zastosowaniem techniki Purge and Trap*. Nafta-Gaz 2011, nr 10, s. 729–735.
- Jing-fu Liu, Ning Li, Gui-bin Jiang, Jie-min Liu, Jan Ake Jönsson, Mei-juan Wen: *Disposable ionic liquid coating for headspace solid-phase microextraction of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes in paints followed by gas chromatography-flame ionization detection*. Journal of Chromatography A 2005, vol. 1066, nr 1–2, s. 27–32.
- Kolb B., Etre L.S.: *Static headspace-gas chromatography: theory and practice*. Wiley-Interscience, New Jersey 2006.
- Pavlova A., Stoyanova O., Ivanova P., Dimova T.: *Uncertainty Estimation Related to Analysis of Volatile Aromatic Hydrocarbons by Static Headspace Gas Chromatography*. Journal of Chromatographic Science 2014, vol. 52, s. 567–572.
- Spria Ana C., Garcia-Sarrió Maria J., Ruiz-Matute Ana I., Sanz Maria L.: *Chapter Nine – Headspace Techniques for Volatile Sampling*. Comprehensive Analytical Chemistry 2017, vol. 76, s. 255–278.
- Steliga T.: *Biodegradacja odpadów wiertniczych zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi*. Nafta Gaz 2009, nr 5, s. 384–391.
- Steliga T.: *Bioremediacja odpadów wiertniczych zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi ze starych dołów urobkowych*. Prace Instytutu Nafty i Gazu 2009, nr 163.
- Steliga T.: *Ocena efektywności biodegradacji węglowodorów ropopochodnych w zastarzałym odpadzie z dołu urobkowego Graby-59 w warunkach przemysłowych metodą in-situ*. Nafta-Gaz 2014, nr 6, s. 351–364.
- Steliga T., Kapusta P., Jakubowicz P.: *Biodegradacja ex situ gruntu z klasycznych gazowni skażonego węglowodorami ropopochodnymi*. Wiertnictwo Nafta Gaz 2007, t. 24, z. 1, s. 475–486.
- Wiśniecka M., Holewa-Rataj J.: *Optymalizacja strategii wzorcowania w analizie zawartości lekkich węglowodorów w próbkach stałych metodą chromatografii gazowej z ekstrakcją do fazy nadpowierzchniowej (HS-GC-FID)*. Nafta-Gaz 2016, nr 9, s. 736–741, DOI: 10.18668/NG.2016.09.08.
- Zhou Y.Y., Yu J.F., Yan Z.G., Zhang C.Y., Xie Y.B., Ma L.Q., Gu Q.B., Li F.S.: *Application of portable gas chromatography-photo ionization detector combined with headspace sampling for field analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in soils*. Environ Monit Assess 2013, vol. 185, no. 4, s. 3037–3048.

Akty prawne i normatywne

- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. z 2016 r., poz. 1395).



Mgr Katarzyna WOJTOWICZ
Specjalista inżynierijno-techniczny w Zakładzie
Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: katarzyna.wojtowicz@inig.pl