



Przygotowanie próbek cieczy osadowych (przemysłowych) do oznaczania wybranych WWA

Bartłomiej Macherzyński, Maria Włodarczyk-Makuła*

W pracy przedstawiono wyniki badań oznaczania WWA w cieczach osadowych wydzielonych z osadów przemysłowych. Badania prowadzono z wykorzystaniem dwóch mieszanin rozpuszczalników (metanol:cykloheksan:dichlorometan oraz aceton:heksan) oraz dwóch metod ekstrakcji (poziome wytrząsanie oraz sonifikacja). W badanych próbkach oznaczano te WWA z listy EPA, których rozpuszczalność w wodzie jest największa (2-, 3-, 4- pierścieniowe). Sumaryczne stężenie WWA wynosiło od 6,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ do 13,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w zależności od rodzaju rozpuszczalników oraz metody ekstrakcji. Najwyższe stężenie sumaryczne w cieczach nadosadowych odnotowano przy zastosowaniu wytrząsania poziomego oraz mieszaniny metanolu : cykloheksanu : dichlorometanu.

Wstęp

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są mikrozanieczyszczeniami powszechnie występującymi w środowisku naturalnym. Stanowią grupę kilkuset związków zawierających w cząsteczce od dwóch do kilkunastu pierścieni benzenowych, charakteryzujących się zbliżonymi właściwościami fizykochemicznymi.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne wykazują silne powinowactwo do cząstek stałych (zawiesin, koloidów), zatem występują zazwyczaj w formie zaadsorbowanej. Są hydrofobowe, stosunkowo słabo rozpuszczają się w wodzie, natomiast dobrze w rozpuszczalnikach organicznych. Rozpuszczalność w wodzie może wzrosnąć w obecności m.in. ta-

kich związków organicznych jak puryny czy substancji powierzchniowo czynnych [1 – 3]. W tabeli 1 zestawiono wybrane właściwości fizykochemiczne 10 WWA, spośród szesnastu zalecanych przez EPA do badań w środowisku, które charakteryzują się stosunkowo dużą rozpuszczalnością w wodzie.

W polskich aktach prawnych nie ma obowiązującej proce-

dury analitycznej oznaczania WWA w cieczach nadosadowych wydzielonych z osadów. W odniesieniu do ścieków jako metodykę referencyjną podaje się metodę HPLC z detekcją fluorescencyjną. Analizę WWA w matrycach środowiskowych wykonuje się różnymi metodami. Zastosowanie odmiennych metod przygotowania jak i oznaczania ilościowo – jakościowego

Tabela 1. Wybrane właściwości WWA [4]

WWA	Symbol	Masa cząsteczkowa	Liczba pierścieni	Stała Henry'ego, Pa·m ³ /mol	Rozpuszczalność w wodzie w temp. 25°C, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
Naftalen	C ₁₀ H ₈	128	2	43,01	31700
Acenaftylen	C ₁₂ H ₈	152,21	3	nw.	3930
Acenaften	C ₁₂ H ₁₀	154,21	3	nw.	3900
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀	166,21	3	nw.	1980
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	178,22	3	3,24	1290
Antracen	C ₁₄ H ₁₀	178,22	3	3,96	73
Fluoranten	C ₁₆ H ₁₀	202,60	4	1,04	260
Piren	C ₁₆ H ₁₀	202,30	4	0,92	135
Benzo(a)antracen	C ₁₈ H ₁₂	228,28	4	0,58	14
Chryzen	C ₁₈ H ₁₂	228,28	4	1,22·10 ⁻²	2

nw. – nie wyznaczono

WWA, a także różna charakterystyka matryc są powodem rozbieżności w wynikach, co często utrudnia ich porównanie [4 – 6].

Wstępnym etapem do oznaczenia WWA w próbkach środowiskowych jest ekstrakcja substancji organicznych z matrycy. Najistotniejszy w tym etapie jest dobór odpowiednich rozpuszczalników. Według zasad analityki, próbki powinny być ekstrahowane przy użyciu rozpuszczalników dających optymalną możliwość odzyskania analitu z matrycy. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są związkami niepolarnymi, zatem łatwo ekstrahowane są ze środowiska polarnego do niepolarnych rozpuszczalników [6]. Wydzielenie związków organicznych z matrycy prowadzone jest poprzez wytrąsanie próbki wraz z rozpuszczalnikiem, ekspozycji próbki na działanie ultradźwięków, ekstrakcję w aparacie Soxhleta, ekstrakcję wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym czy mieszanie wraz z rozpuszczalnikiem przy użyciu mieszadeł magnetycznych. Kolejnym etapem jest oczyszczanie ekstraktu w celu wyizolowania WWA od wyekstrahowanych równocześnie innych substancji organicznych (interferentów). Do oczyszczania ekstraktu można wykorzystać m.in. kolumnienki wypełnione żelazem krzemionkowym. Następnie oczyszczone ekstrakty zatężają się do określonej objętości. Powszechnie stosowane metody odparowania nadmiaru rozpuszczalnika prowadzi się z wykorzystaniem następujących technik:

zateżenie z zastosowaniem wyparki obrotowej, zateżenie w aparacie Kuderna – Danisha (K – D), z użyciem kolumny micro – Snydera oraz zateżenie w strumieniu azotu. Do oznaczenia jakościowo – ilościowego WWA w ekstraktach stosowana jest wysokosprawną chromatografia cieczowa (HPLC) z detektorem fluorescencyjnym lub chromatografia gazowa (GC) ze spektrometrem masowym [7].

Występowanie WWA w osadach jest związane z występowaniem w ściekach i zależy od ich rodzaju. Jednym z głównych źródeł WWA w osadach są ścieki przemysłowe m.in. ścieki koksownicze, rafinerijne, hutnicze oraz w mniejszym stopniu ścieki komunalne. Obecność WWA w osadach koksowniczych została udokumentowana we wcześniejszych badaniach autorów [8]. Stężenia WWA podawane są w odniesieniu do suchej masy osadu z pominięciem WWA obecnych w cieczach nadosadowych. Uwzględniając wysokie uwodnienie osadów wynoszące około 97%, podjęto badania nad oznaczeniem poziomu stężeń tych związków w cieczach oddzielonych z osadów. Celem pracy był dobór metody ekstrakcji oraz rozpuszczalników do oznaczenia WWA w cieczach osadowych wydzielonych z osadów pochodzących ze ścieków koksowniczych.

Metodyka badań

Badania prowadzono z wykorzystaniem materiału pobranego z oczyszczalni zakładowej. Jest to oczyszczalnia biologiczna ścieków z oczysz-

czania gazu koksowniczego. Ścieki surowe, które kierowane są do oczyszczalni charakteryzują się wysokim ChZT dochodzącym do 5374 mg/dm³ oraz alkalicznym odczynem wynoszącym 9,1 [9]. Ciąg technologiczny oczyszczalni obejmuje komory denitryfikacji, komory napowietrzania, zbiornik pośredni oraz komory nitryfikacji. Próbki osadów pobierano jako próbki chwilowe ze zbiornika recyrkulacji osadów. Osady odwirowywano w wirówce laboratoryjnej i uzyskane cieczki osadowe przeznaczono do badań, będących celem niniejszej pracy. Ponadto cieczki te zostały wstępnie scharakteryzowane poprzez oznaczenie podstawowych wskaźników takich jak zasadowość, ogólny węgiel organiczny, chemiczne zapotrzebowanie na tlen i odczyn. W tabeli 2 przedstawiono wyniki tych badań wstępnych. Badane cieczki miały odczyn obojętny, lecz charakteryzowały się znacznym obciążeniem związkami organicznymi wyrażonymi wskaźnikami ChZT i OWO.

Do badań wykorzystano cieczki osadowe, w których wydzielenie związków organicznych, a następnie WWA, realizowano w układzie ciecz - ciecz z wykorzystaniem ultradźwięków lub wytrąsania. Ekstrakcję przeprowadzono z użyciem dwóch różnych mieszanin roz-

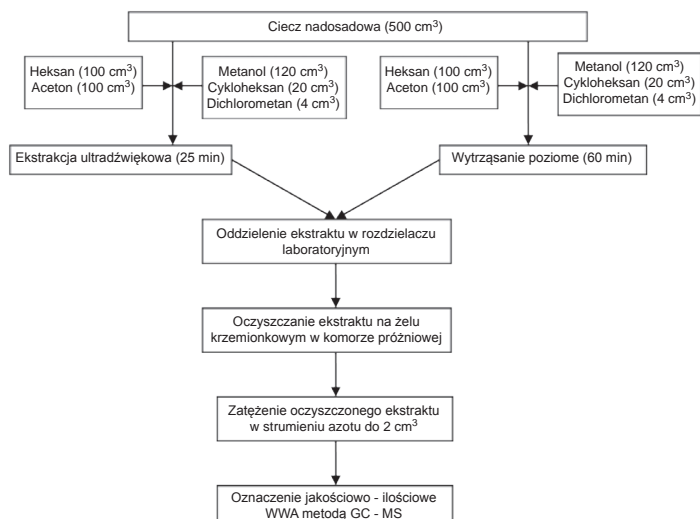
puszczalników. Mieszaninę A stanowił metanol, cykloheksan i dichlorometan, a mieszaninę B aceton z heksanem. Do oddzielenia interferentów od wyekstrahowanych równocześnie innych substancji organicznych użyto kolumnienek wypełnionych żelazem krzemionkowym. Przed wprowadzeniem ekstraktu, kolumnienki z żelazem krzemionkowym kondycjonowano odpowiednio mieszaniną dichlorometanu i cykloheksanu (1:5 v/v; 3x3 cm³) lub acetonu i heksanu (1:1 v/v; 3x3 cm³). Oczyszczone ekstrakty zatężono do objętości 2 cm³ w strumieniu azotu. Analizę jakościowo – ilościową przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego firmy Fisons (model GC800/MS800). Do oznaczania ilościowego wykorzystano mieszaninę standardową WWA – 16 PAH Mix w mieszaninie benzenu i dichlorometanu o stężeniu 2000 µg/cm³ poszczególnych węglowodoru (produkcji AccuStandard Inc. USA). Sposób przygotowania próbek przedstawiono na rys 1.

Wyniki badań i dyskusja

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki oznaczeń jakościowo – ilościowych WWA otrzymane podczas badań przy zastosowaniu mieszaniny rozpuszczalników metanol : cykloheksan : dichlorometan oraz

Tabela 2. Wybrane właściwości fizykochemiczne cieczy nadosadowych

Parametr	Jednostka	Wartość
pH	-	7,5
ChZT	mg/dm ³	2240
Zasadowość	mval/dm ³	12,5
OWO	mg C/dm ³	76,27



Rys. 1. Schemat przygotowania próbek cieczy osadowych do oznaczenia WWA

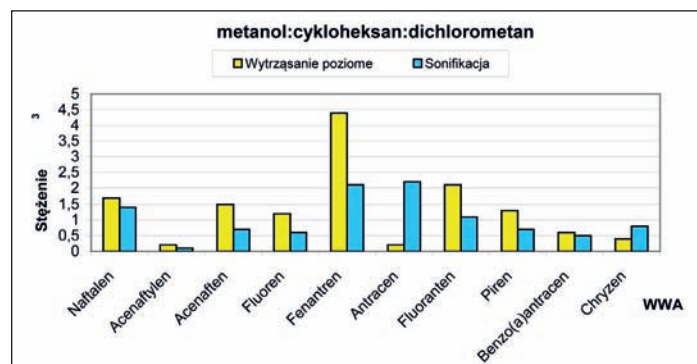
użyciu dwóch metod ekstrakcji: ultradźwiękowej i wytrząsania. Sumaryczne stężenie 10 WWA w przypadku zastosowania sonifikacji i wytrząsania wyniosło odpowiednio 10,2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ oraz 13,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Przy zastosowaniu mieszaniny A i wytrząsania poziomego najwyższe stężenie, które wynosiło 4,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ uzyskano dla fenantrenu. Stanowiło to 32% sumy oznaczonych WWA. W przypadku sonifikacji stężenie fenantrenu wynosiło 2,1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (21%). Przy użyciu tej samej mieszaniny rozpuszczalników i ekstrakcji ultradźwiękami największy udział w sumarycznym stężeniu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych miał antracen 2,2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (22%). Przy zastosowaniu wytrząsania poziomego antracen oznaczono na poziomie 0,2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (1,5%). Przy zastosowaniu mieszaniny acetonu i heksanu (rys. 3) oraz wytrząsania poziomego sumaryczne stężenie 10 WWA wynosiło 10,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Naj-

wiekszy udział w sumarycznym stężeniu miały: fluoranten (32%) oraz piren (23%). Podczas sonifikacji wyekstrahowano 6,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ badanych węglowodorów. W cieczach nadosadowych dominował fluoranten (32%) oraz piren (24%). W przypadku zastosowania mieszaniny acetonu z heksanem stężenie antracenu było poniżej granicy oznaczalności. Stężenie naftalenu było zróżnicowane i wahało się od 0,1 do 1,7 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Największe otrzymano w przypadku zastosowania mieszaniny A oraz zastosowaniu wytrząsania poziomego. Przy użyciu sonifikacji stężenie tego węglowodoru wynosiło 1,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Wyniki analizy zawartości naftalenu przy zastosowaniu metanolu, cykloheksanu i dichlorometanu oraz dwóch metod ekstrakcji były w granicach błędów dla analizy GC – MS, który ocenia się na 20%. Znacznie mniej wydajna w pozyskaniu naftalenu była mieszanina B zarówno przy ekstrakcji w układzie

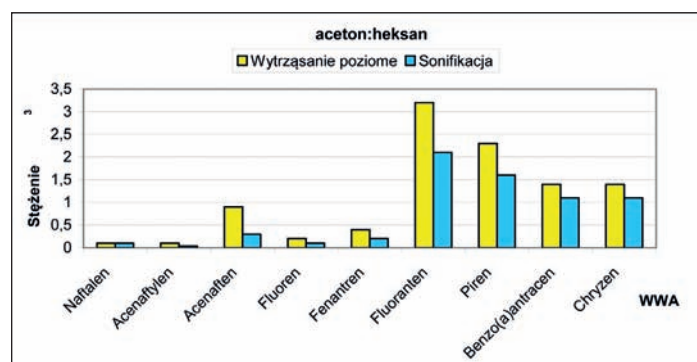
ciecz – ciecz oraz sonifikacji, oznaczone stężenie naftalenu wynosiło 0,1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Przy zastosowaniu wytrząsania poziomego sumaryczne stężenie węglowodorów 3 – pierścieniowych dla mieszaniny A wynosiło 7,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla mieszaniny B – 1,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Przy ekstrakcji ultradźwiękami stężenie tych węglowodorów wyniosło 5,7 i 0,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ odpowiednio dla mieszaniny A i B. Dla węglowodorów zbudowanych z 4 pierścieni sumaryczne stężenie przy zastosowaniu wytrząsania poziomego było w granicach od 4,4 do 8,3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast przy sonifikacji od 3,1 do 5,9 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Otrzymane wyniki dla cieczy osadowych wydzielonych z osadów koksowniczych do-

tychczas nie były badane. Porównanie z wynikami badań innych autorów jest możliwe jedynie w odniesieniu do cieczy nadosadowych wydzielonych z osadów pochodzących z miejskiej oczyszczalni ścieków. Do tej oczyszczalni doprowadzana była mieszanina ścieków bytowych i przemysłowych. Udział ścieków przemysłowych oceniono na mniejszy od 30%. Dla takich cieczy stężenie ośmiu WWA wynosiło 0,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [10]. Zatem, stężenie sumaryczne WWA w badanych cieczach było kilkanaście do kilkadziesiąt razy większe od stężeń oznaczonych dla cieczy wydzielonych z osadów miejskich. Podobnie w badaniach opisanych w literaturze jak



Rys. 2. Porównanie stężeń WWA w cieczach nadosadowych przy zastosowaniu metanolu, cykloheksanu i dichlorometanu



Rys. 3. Porównanie stężeń WWA w cieczach nadosadowych przy zastosowaniu acetonu i heksanu

i w niniejszej pracy, stężenia poszczególnych węglowodorów były różnicowane.

Na podstawie przeprowadzonych badań i otrzymanych wyników można stwierdzić, że:

1. Oznaczone sumaryczne stężenie 2-, 3- oraz 4-pierścieniowych WWA zależało od składu mieszaniny ekstrakcyjnej oraz metody ekstrakcji.

2. Dla układów mieszanin metanol:cykloheksan:dichlorometan oraz aceton:heksan i ekstrakcji poprzez wytrąsanie, stężenie 10 WWA wynosiło odpowiednio 13,6 i 10,2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

3. Dla mieszanin: metanolu z cykloheksanem i dichlorometanem oraz acetonu z heksanem i ekstrakcji ultradźwiękowej sumaryczne stężenie WWA wynosiło odpowiednio 10,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, 6,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

4. Efektywność ekstrakcji 2- i 3-pierścieniowych węglowodorów była większa przy

źonej z metanolu, cykloheksanu i dichlorometanu

5. Efektywność ekstrakcji węglowodorów 4- pierścieniowych była większa, gdy stosowano mieszaninę acetonu i heksanu.

6. Porównując, zastosowane w badaniach, metody ekstrakcji korzystniejsza dla pozyskania większej ilości WWA, była ekstrakcja poprzez wytrąsanie próbki z rozpuszczalnikami.

Badania przeprowadzono w ramach BS/MN-402-303/11

Literatura

[1] Włodarczyk-Makuła M., Wiśniowska E., Janosz-Rajczyk M., Oznaczanie WWA w surowych osadach ściekowych, Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka. Pod red. Marty Janosz-Rajczyk. (Materiały konferencyjne). Częstochowa 2003.

[2] Sapota A., Wielopierścieniowe węglowodory aroma-

Oceny Środowiska Pracy, 2002, 2, 179 – 208.

[3] Siebielska I., Analiza porównawcza metod ekstrakcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z osadów ściekowych, Ochrona Środowiska, 2008, 1, 51 – 54.

[4] Włodarczyk-Makuła M., Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów, Monografia nr 126, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2007.

[5] DzU Nr 137, poz 984, 2006, Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, z późniejszymi zmianami DzU Nr 27, poz 169, 2009.

[6] PN-87/C-04544/01 Badania zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aro-

[7] Namieśnik J., Jamrógiwicz Z., Pilarczyk M., Torres L., Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy, WNT, Warszawa 2000.

[8] Macherzyński B., Włodarczyk-Makuła M., Ekstrakcja WWA z osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2011, nr 4 - w druku.

[9] Janosz-Rajczyk M., Biologiczne metody usuwania azotu z wybranych wód odpadowych, Monografie 102, Wydawnictwa Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004.

[10] Włodarczyk-Makuła M., Janosz-Rajczyk M., Wiśniowska E., Zaręba A., Zgrzebna A., Badania zawartości WWA w osadach ściekowych., Ochrona Środowiska, 2000, 4, 15 – 19.

* Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, e-mail: bartlomiej.macherzynski@wp.pl;

Zostań członkiem

Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych

POLLAB



www.pollab.pl