

Jadwiga Holewa-Rataj, Anna Król, Marta Dobrzańska

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Weryfikacja przydatności wybranych metod analitycznych stosowanych w ocenie zanieczyszczeń środowiska węglowodorami

Węglowodory to szeroka grupa związków organicznych, które niejednokrotnie klasyfikowane są jako substancje szkodliwe, toksyczne oraz mające negatywny wpływ na środowisko a także zdrowie i życie ludzi. Istnieje wiele metod oznaczania zawartości tych związków w próbkach środowiskowych. W artykule przedstawiono wybrane metody analityczne, które mogą być stosowane do oznaczania zawartości węglowodorów w próbkach środowiskowych. Omówiono również wyniki badań próbek gleb w różnym stopniu zanieczyszczonych węglowodorami oraz wyniki badań próbek rzeczywistych, w tym o złożonej matrycy pochodzących z terenów działalności górnictwa naftowego i gazownictwa, uzyskane poprzez zastosowanie wybranych metod analitycznych. Na podstawie analizy otrzymanych wyników badań dokonano następnie oceny przydatności wybranych metod analitycznych do określania stopnia zanieczyszczenia próbek środowiskowych węglowodorami.

Słowa kluczowe: metody analityczne, zanieczyszczenia węglowodorowe, gleba.

### Verification of the suitability of selected analytical methods used in the evaluation of environmental pollution by hydrocarbons

Hydrocarbons are a broad group of organic compounds, often classified as hazardous, toxic substances having a negative impact on the environment, as well as on people's health and life. There are many methods for the determination of these compounds in environmental samples. This article presents selected analytical methods that can be used, for the determination of hydrocarbons in environmental samples. It also discusses the results of tests performed with use of selected analytical methods, on samples of soils contaminated with hydrocarbons in varying degrees, and the results of tests on real samples, including samples with complex matrices derived from areas of oil and gas industry activity. Assessment of the suitability of selected analytical methods for determining the degree of contamination of environmental samples by hydrocarbons was conducted, based on the analysis of the research results.

Key words: analytical methods, hydrocarbon contamination, soil.

### Wstęp

Oznaczanie sumarycznej zawartości węglowodorów w glebach i wodach to jedno z ważnych zadań analitycznych służących do oszacowania poziomu zanieczyszczenia środowiska. Oznaczanie zawartości różnych grup węglowodorów w próbkach stałych lub ciekłych metodami znormalizowanymi odbywa się zwykle technikami chromatograficznymi z zastosowaniem detektorów różnego typu oraz z wykorzystaniem różnorodnych metod ekstrakcji [9–17]. Metody chromatograficzne są czasochłonne, często wymagają specjalistycznego przygotowania próbki, a dodatkowo są kosztochłonne, zarówno na

etapie zakupu niezbędnej aparatury, jak i na etapie prowadzenia analiz. Istotną wadą technik chromatograficznych jest również to, że przy wykonaniu oznaczenia sumarycznej zawartości węglowodorów aromatycznych i alifatycznych o zróżnicowanej masie cząsteczkowej konieczne jest przeprowadzenie kilku (2÷4) niezależnych analiz chromatograficznych, z których każda wymaga indywidualnego wstępnego przygotowania próbek do badań. Metody wstępnego przygotowania próbek do badań środowiskowych zależą od rodzaju oznaczanej grupy węglowodorów. Węglowodory lekkie można

oznaczać z zastosowaniem techniki Headspace (HS), polegającej na oznaczaniu par analitu z nad powierzchni próbki. Metoda Headspace jest jedną z mniej czasochłonnych technik stosowanych do oznaczania węglowodorów benzynowych ( $C_6$ – $C_{12}$ ) w próbkach środowiskowych [7]. Innym sposobem ekstrakcji analitu jest ekstrakcja rozpuszczalnikowa. W ten sposób ekstrahowane są z próbek środowiskowych ciekłych i stałych węglowodory alifatyczne z zakresu  $C_{12}$ – $C_{35}$  (olej mineralny). Niejednokrotnie sama ekstrakcja rozpuszczalnikowa nie jest wystarczająca, np. do wstępnego przygotowania próbek w celu ilościowego oznaczenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) [8]. W takich sytuacjach stosuje się dodatkowo ekstrakcję na kolumnkach SPE. Mniej wymagającymi pod względem wstępnego przygotowania próbek są dwie inne grupy metod badawczych (spektroskopia IR oraz metody grawimetryczne/wagowe), które mogą być wykorzystywane przy ocenie sumarycznej zawartości węglowodorów w próbkach środowiskowych. Niestety metody te są również mniej selektywne [3–6]. Spektroskopia IR pozwala z jednej strony na szybkie oszacowanie

całkowitej zawartości wszystkich węglowodorów w badanej próbce, natomiast z drugiej strony różnice w czułości oznaczenia i zawartości alkanów, cykloalkanów i arenów metodą spektroskopii w podczerwieni dla każdej ustalonej długości fali, a także rozbieżność pomiędzy składem mieszaniny węglowodorów w próbce i w roztworze podstawowym, powodują uzyskiwanie znacznych różnic pomiędzy wyznaczonym stężeniem a rzeczywistą zawartością węglowodorów w ekstrakcie [2]. Metody grawimetryczne są również proste, szybkie i tanie, ale niestety nie są selektywne oraz nie dostarczają informacji na temat rodzaju oznaczonych w próbce węglowodorów. Metody wagowe mogą być użyteczne w przypadku bardzo zanieczyszczonych osadów i ścieków, ale nie nadają się do oznaczania zawartości lekkich węglowodorów, które zostaną utracone w procesie odparowywania rozpuszczalnika [1]. W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych mających na celu weryfikację przydatności dostępnych metod analitycznych do kompleksowej oceny stopnia zanieczyszczenia gleb węglowodorami, w tym gleb z obszarów działalności górnictwa naftowego i gazownictwa.

### Metodyka badań

Spośród wielu dostępnych metod analitycznych służących do oceny zawartości zanieczyszczeń węglowodorowych w matrycach różnego typu w artykule opisano cztery wybrane techniki oparte na różnych podstawach fizykochemicznych. Pierwszą z nich była metoda wagowa polegająca na ekstrakcji chloroformowej analitów z próbki (**metoda 1**). Pozwala ona na bezpośrednie odniesienie uzyskanych wyników do zawartości węglowodorów w badanej próbce. Drugą metodą służącą do oznaczania zawartości węglowodorów była metoda spektrofotometryczna w zakresie długości fal odpowiadających podczerwieni (**metoda 2**). Technika ta, podobnie jak większość metod instrumentalnych, wymaga wzorcowania, jednak wynik oznaczenia otrzymany na podstawie krzywej wzorcowej odnosi się bezpośrednio do zawartości węglowodorów w badanej próbce. Kolejną porównywaną metodą była metoda miareczkowa, polegająca na oznaczeniu chemicznego zapotrzebowania tlenu (**metoda 3**). Wynik uzyskany podczas oznaczania chemicznego zapotrzebowania tlenu nie może być bezpośrednio odniesiony do zawartości węglowodorów w badanej próbce, może jednak stanowić pewien wskaźnik stopnia zanieczyszczenia próbki węglowodorami. Wszystkie opisane powyżej metody mogą być przydatne do oceny stopnia zanieczyszczenia próbek środowiskowych różnego typu węglowodorami, nie pozwalają jednak na specjację poszczególnych grup węglowodorów lub też pojedynczych substancji. Jedyną metodą analityczną, spośród wybranych do badań, pozwalającą na

identyfikację poszczególnych rodzajów zanieczyszczeń węglowodorowych jest metoda chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (**metoda 4**).

Ocenę przydatności poszczególnych wybranych metod analitycznych do oznaczania zanieczyszczeń węglowodorowych w próbkach środowiskowych przeprowadzono w dwóch etapach. W pierwszym z nich przebadano 36 próbek „syntetycznych”, przygotowanych w laboratorium poprzez zanieczyszczenie różnego rodzaju węglowodorami trzech typów gleby:

- gleba A – gleba piaszczysta,
- gleba B – gleba ogrodnicza, bogata w substancje odżywcze,
- gleba C – gleba orna, gleba w typie gleby płowej.

Próbki „syntetyczne” uzyskano poprzez wprowadzenie do gleb w odpowiednich proporcjach wagowych różnego rodzaju węglowodorów, w tym węglowodorów benzynowych, olejowych oraz ich mieszanin, a także pojedynczego węglowodoru alifatycznego (n-heksanu). Etap pierwszy miał na celu sprawdzenie przydatności poszczególnych metod analitycznych do oznaczania węglowodorów w stosunkowo mało skomplikowanej matrycy, jaką stanowi gleba niezanieczyszczona żadnymi innymi substancjami oprócz węglowodorów. Wybór trzech różnych typów gleby miał wykazać, czy rodzaj matrycy ma wpływ na wyniki pomiarów otrzymywane przy użyciu analizowanych metod. Na tym etapie badań jako rzeczywistą koncentrację węglowodorów w badanych

próbek gleby traktowano zawartość obliczoną na podstawie mas: gleby użytej do przygotowania próbki oraz wprowadzonych węglowodorów. W drugim etapie badań wykonano natomiast analizy próbek rzeczywistych, tj. gleby z terenów przemysłowych, odpady wiertnicze i odpady z tłokowania gazociągów. Próbki rzeczywiste poddano analizie wszystkimi dostępnymi metodami w celu porównania uzyskiwanych

wyników badań. Etap drugi pozwolił na ocenę przydatności poszczególnych metod analitycznych do oznaczania zawartości węglowodorów w próbkach o skomplikowanej matrycy i różnej zawartości zanieczyszczeń węglowodorowych. Na tym etapie badań za rzeczywistą zawartość węglowodorów uznawano wyniki uzyskane metodami chromatografii gazowej, gdyż metody te są metodami referencyjnymi.

### Analiza uzyskanych wyników – etap I

Jak już wspomniano, w etapie pierwszym analizie poddano 36 „syntetycznych” próbek gleby, dla których zawartość węglowodorów mieściła się w przedziale od 100 do 5000 mg/kg, przy czym każdy z trzech analizowanych typów gleby traktowano indywidualnie. Wyniki oznaczeń zawartości węglowodorów w próbkach „syntetycznych”

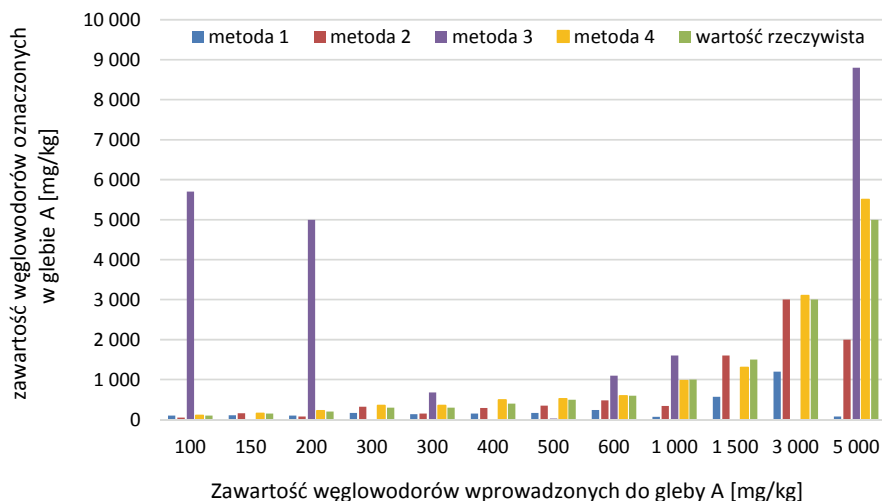
względne uzyskane w przypadku tej metody mieściły się w przedziale od 0 do 66%, przy czym większość wyników była zaniżona względem wartości rzeczywistej. Jest to spowodowane najprawdopodobniej stratami lekkich analitów (węglowodorów benzynowych, n-heksanu) występującymi podczas prowadzenia ekstrakcji. Sposób ekstrakcji stosowany

Tablica 1. Zawartość węglowodorów w próbkach „syntetycznych” – gleba A

Symbol próbki	Wartość rzeczywista [mg/kg]	Wyniki analiz otrzymane metodą [mg/kg]				Błąd względny wyznaczony dla metody [%]			
		1	2	3	4	1	2	3	4
488g/16	100	98	51	5 700	100	-2	-49	5 600	0
489g/16	200	100	78	5 000	220	-50	-61	2 400	10
490g/16	1 000	72	340	1 600	970	-93	-66	60	-3
491g/16	5 000	82	2 000	8 800	5 500	-98	-60	76	10
492g/16	150	110	160	0	150	-27	7	-100	0
493g/16	300	170	320	0	350	-43	7	-100	17
494g/16	1 500	570	1 600	0	1 300	-62	7	-100	-13
495g/16	3 000	1 200	3 000	0	3 100	-60	0	-100	3
496g/16	300	140	150	680	350	-53	-50	130	17
497g/16	400	150	290	0	490	-63	-28	-100	23
498g/16	600	240	480	1 100	590	-60	-20	83	-2
499g/16	500	170	350	27	520	-66	-30	-95	4

otrzymanych z gleby A przedstawiono w tablicy 1 oraz na rysunkach 1 i 2.

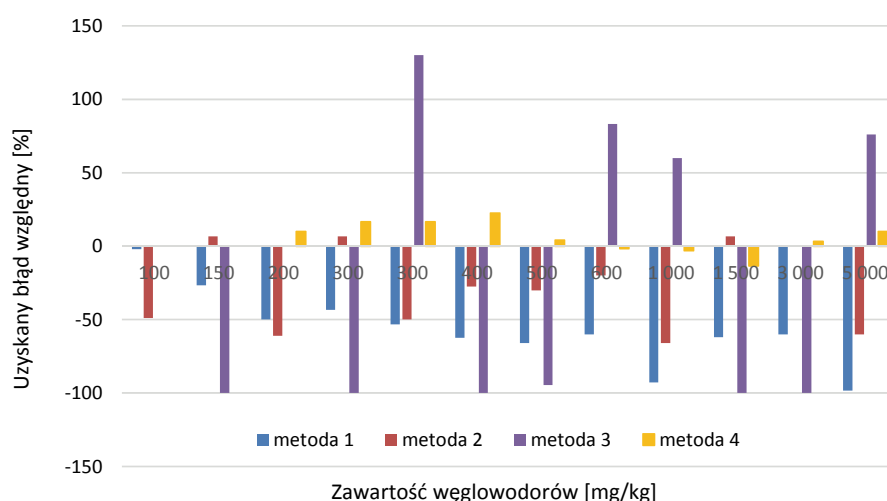
Analiza uzyskanych wyników dla gleby A pozwala stwierdzić, że najbardziej precyzyjne wyniki oznaczenia zawartości węglowodorów w badanych próbkach gleby otrzymano przy użyciu chromatografii gazowej (metoda 4). Błędy względne uzyskane w przypadku tej metody nie przekraczały 23% i były mniejsze od niepewności metody wynoszącej 25%. Mniej dokładne wyniki oznaczenia zawartości węglowodorów w próbkach gleby otrzymano metodą spektroskopii w podczerwieni (metoda 2). Błędy



Rys. 1. Zawartości węglowodorów w próbkach „syntetycznych” – gleba A

w metodzie 2 o wiele lepiej sprawdził się w przypadku próbek gleby zanieczyszczonych węglowodorami olejowymi. Dla próbek tego typu błąd względny oznaczenia zawartości węglowodorów nie przekraczał 8%. Natomiast wyniki badań otrzymane dla metody wagowej (metoda 1) wyraźnie pokazują, że nie nadaje się ona do oceny zawartości węglowodorów w glebie. Świadczy o tym fakt, że wyniki uzyskane tą metodą obarczone były błędami względnymi sięgającymi 98%. Dodatkowo wszystkie wyniki otrzymane przy użyciu metody wagowej były zaniżone w stosunku do wartości rzeczywistej, co potwierdza fakt, że prowadzenie ekstrakcji chloroformowej węglowodorów z gleby może powodować ich znaczącą utratę. Również metoda 3 (oznaczania chemicznego zapotrzebowania tlenu) nie powinna być stosowana podczas oceny stopnia zanieczyszczenia próbek gleby węglowodorami. Świadczy o tym fakt, że otrzymane na jej podstawie wyniki oszacowania zawartości węglowodorów w próbkach gleby mogą być obarczone błędami mieszczącymi się w przedziale od 60 do 5600%. Stąd też przydatność metody 3 do oceny stopnia zanieczyszczenia węglowodorami próbek środowiskowych jest ograniczona, co wynika z niskiej selektywności metody.

Następnie analizie podana została gleba B, czyli gleba ogrodnicza bogata w substancje odżywcze. W jej przypadku, tak samo jak przy glebie A, podczas zanieczyszczania próbek do badań zastosowano różne rodzaje i ilości substancji



Rys. 2. Błędy względne w wynikach oznaczeń zawartości węglowodorów w próbkach „syntetycznych” – gleba A

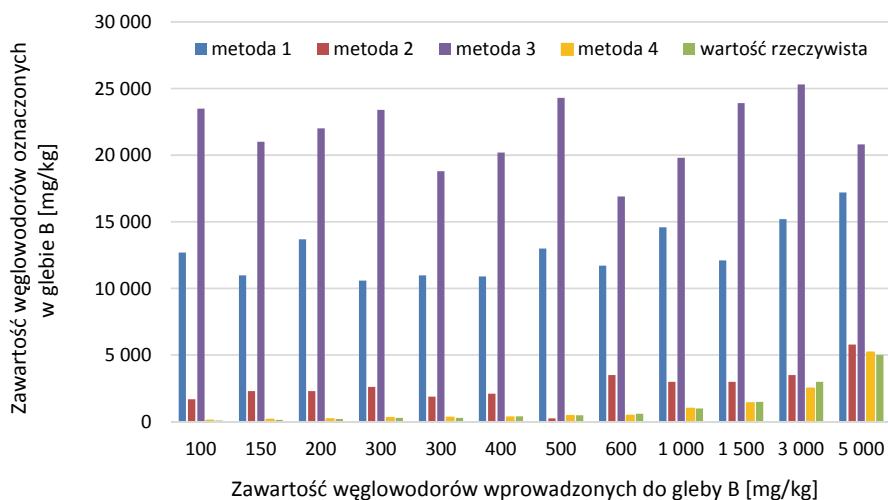
(Uwaga: na rysunku nie zaprezentowano błędów względnych wyznaczonych dla metody 3 dla próbek zawierających węglowodory w ilości 100 oraz 200 mg/kg ze względu na ich wielkość)

węglowodorowych. Wyniki oznaczeń zawartości węglowodorów wykonanych dla gleby B przedstawiono w tabelicy 2 oraz na rysunkach 3 i 4.

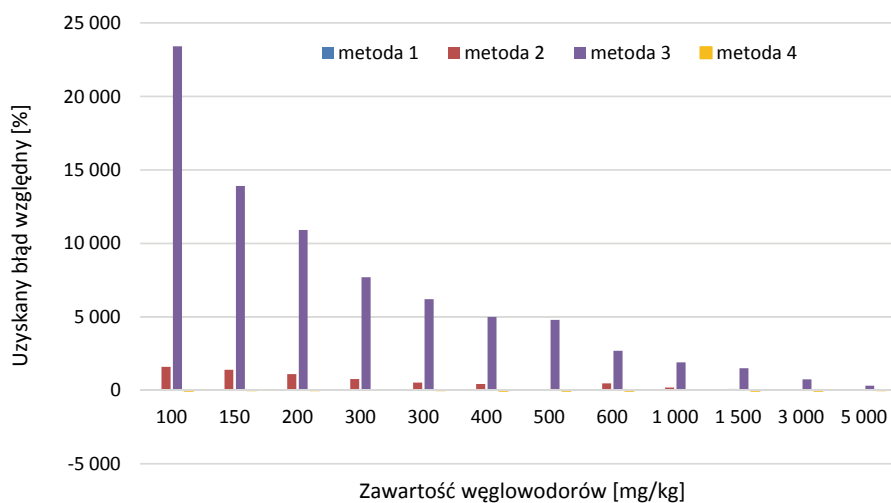
Analiza wyników uzyskanych dla gleby B pozwala stwierdzić, że analogicznie do przypadku gleby A najdokładniejsze wyniki oznaczenia zawartości węglowodorów uzyskano, stosując metodę 4. Obliczone dla tej metody błędy względne nie przekraczały 22% i były mniejsze od niepewności metody wynoszącej 25%. W przypadku trzech pozostałych metod wyniki oznaczania zawartości węglowodorów w glebie bogatej w substancje odżywcze były znacznie zawyżone w stosunku do wartości rzeczywistej, o czym świadczą błędy względne sięgające odpowiednio: 12 600% (metoda 1), 1600% (metoda 2) oraz 23 400% (metoda 3). W przypadku

Tablica 2. Zawartość węglowodorów w próbkach „syntetycznych” – gleba B

Symbol próbki	Wartość rzeczywista [mg/kg]	Wyniki analiz otrzymane metodą [mg/kg]				Błąd względny wyznaczony dla metody [%]			
		1	2	3	4	1	2	3	4
504g/16	100	12 700	1 700	23 500	97	12 600	1 600	23 400	-3
500g/16	150	11 000	2 300	21 000	160	7 200	1 400	13 900	7
505g/16	200	13 700	2 300	22 000	220	6 800	1 100	10 900	10
501g/16	300	10 600	2 600	23 400	300	3 400	770	7 700	0
508g/16	300	11 000	1 900	18 800	310	3 600	530	6 200	3
509g/16	400	10 900	2 100	20 200	350	2 600	430	5 000	-13
511g/16	500	13 000	250	24 300	460	2 500	-50	4 800	-8
510g/16	600	11 700	3 500	16 900	470	1 900	480	2 700	-22
506g/16	1 000	14 600	3 000	19 800	1 000	1 400	200	1 900	0
502g/16	1 500	12 100	3 000	23 900	1 400	710	100	1 500	-7
503g/16	3 000	15 200	3 500	25 300	2 500	410	17	740	-17
507g/16	5 000	17 200	5 800	20 800	5 200	240	16	320	4



Rys. 3. Zawartości węglowodorów w próbkach „syntetycznych” – gleba B



Rys. 4. Błędy względne w wynikach oznaczeń zawartości węglowodorów w próbkach „syntetycznych” – gleba B

tych metod widać jednak wyraźnie, że wraz ze wzrostem stężenia węglowodorów w badanych próbkach gleby maleją uzyskiwane błędy względne oznaczeń. Dowodzi to, że w glebach bogatych w substancje odżywcze występują związki organiczne stanowiące interferenty, które zawyżają wynik oznaczenia.

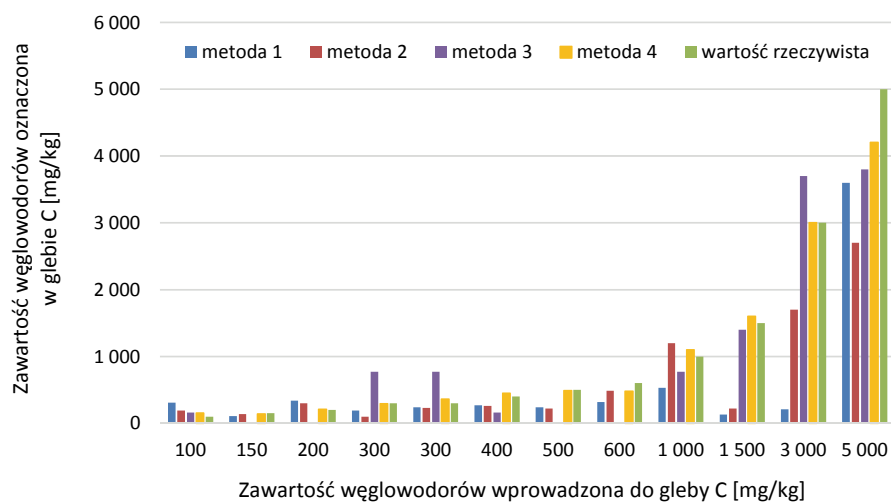
Jako ostatnia poddana została analiza gleba C, a więc gleba orna. W przypadku tej gleby do utworzenia próbek syntetycznych wykorzystano również te same substancje do zanieczyszczenia jej węglowodorami, co w przypadku przygotowania próbek syntetycznych z gleby A i B. Uzyskane dla gleby C wyniki badań zawartości węglowodorów przedstawiono w tabelicy 3 oraz na rysunkach 5 i 6.

Analiza wyników otrzymanych dla gleby C pozwala stwierdzić, że są one zbliżone do tych uzyskanych dla gleby A. Tak samo jak w poprzednich przypadkach, dla gleby C najdokładniejsze wyniki oznaczenia zawartości węglowodorów w badanych próbkach uzyskano metodą 4, a więc metodą chromatografii gazowej. Obliczone dla tej metody błędy względne mieściły się w przedziale od 0 do 50%, przy czym tylko jeden wynik obarczony był błędem względnym większym niż

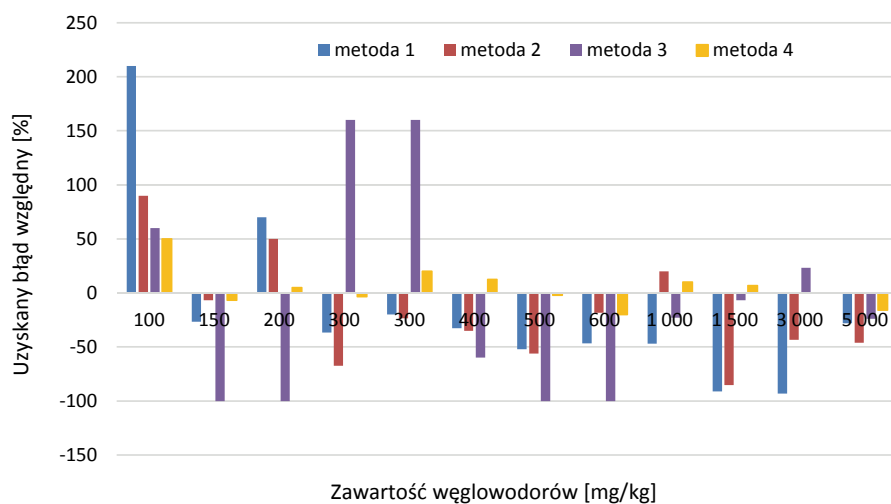
Tablica 3. Zawartość węglowodorów w próbkach „syntetycznych” – gleba C

Symbol próbki	Wartość rzeczywista [mg/kg]	Wyniki analiz otrzymane metodą [mg/kg]				Błąd względny wyznaczony dla metody [%]			
		1	2	3	4	1	2	3	4
905g/16	100	310	190	160	150	210	90	60	50
901g/16	150	110	140	0	140	-27	-7	-100	-7
906g/16	200	340	300	0	210	70	50	-100	5
902g/16	300	190	98	770	290	-37	-67	160	-3
909g/16	300	240	230	770	360	-20	-23	160	20
910g/16	400	270	260	160	450	-33	-35	-60	13
912g/16	500	240	220	0	490	-52	-56	-100	-2
911g/16	600	320	490	0	480	-47	-18	-100	-20
907g/16	1 000	530	1 200	770	1 100	-47	20	-23	10
903g/16	1 500	130	220	1 400	1 600	-91	-85	-7	7
904g/16	3 000	210	1 700	3 700	3 000	-93	-43	23	0
908g/16	5 000	3 600	2 700	3 800	4 200	-28	-46	-24	-16





Rys. 5. Zawartości węglowodorów w próbkach „syntetycznych” – gleba C



Rys. 6. Błędy względne w wynikach oznaczeń zawartości węglowodorów w próbkach „syntetycznych” – gleba C

## Analiza uzyskanych wyników – etap II

Drugi etap badań uwzględniał potwierdzenie możliwości stosowania poszczególnych metod analitycznych podczas analizy zawartości węglowodorów w próbkach rzeczywistych, różniących się matrycą od próbek badanych w etapie I. W tym etapie przyjęto, że rzeczywista zawartość węglowodorów w badanych próbkach jest równa zawartości węglowodorów oznaczonych metodą chromatografii gazowej (metoda 4). Takie podejście jest uzasadnione faktem, że techniki chromatografii gazowej są metodami referencyjnymi dla oznaczania zawartości węglowodorów w różnych matrycach środowiskowych oraz tym, że przeprowadzone w etapie I badania wykazały dobrą zgodność wyników otrzymywanych przy użyciu metody 4 z wartościami rzeczywistymi. W tabelicy 4 zebrano wyniki badań próbek rzeczywistych na zawartość węglowodorów uzyskane wszystkimi testowanymi do tej pory metodami.

W celu analizy otrzymanych wyników przebadane próbki rzeczywiste zostały podzielone na kilka grup. Podziału na poszczególne grupy dokonano, uwzględniając rodzaj matrycy oraz zawartości węglowodorów oznaczonych metodą chromatografii gazowej:

- grupa I – gleba pobrana z terenu wiertni (rysunek 7),
- grupa II – gleba zanieczyszczona płynem po hydraulicznym szczelinowaniu (rysunek 8),
- grupa III – gleba zanieczyszczona płynem po hydraulicznym szczelinowaniu i/lub odpadem wiertniczym oraz gleba pobrana z obszaru działania infrastruktury gazowej (rysunek 9),
- grupa IV – odpady wiertnicze (rysunek 10),
- grupa V – odpad po tłokowaniu gazociągu oraz odpad stanowiący powłokę bitumiczną (rysunek 11).

Zaproponowany podział próbek rzeczywistych pozwolił na

niepewność metody wynosząca 25%. Podobnie jak dla gleby A, mniej dokładne wyniki oznaczenia zawartości węglowodorów w próbkach uzyskano dzięki metodzie 2. Otrzymane dla metody 2 błędy względne mieściły się w przedziale od 7 do 90%, przy czym 75% wyników była zaniżona względem wartości rzeczywistej. Z kolei uzyskane wyniki badań dla metody 1 wyraźnie pokazują, że nie nadaje się ona do oceny zawartości węglowodorów w glebie. Świadczy o tym fakt, że wyniki otrzymane przy użyciu tej metody obarczone były największymi błędami względnymi mieszczącymi się w przedziale od 20 do 210%. Dodatkowo większość wyników uzyskanych przy zastosowaniu metody 1 było zaniżonych w stosunku do wartości rzeczywistej, co potwierdza wcześniejsze stwierdzenie, że prowadzenie ekstrakcji chloroformowej węglowodorów z gleby może powodować ich znaczącą utratę. Również metoda 3 nie sprawdziła się w przypadku oceny stopnia zanieczyszczenia próbek gleby węglowodorami. Dla tej metody uzyskane wyniki obarczone były błędem względnym mieszczącym się w przedziale od 7 do 150%, przy czym połowa wyników obarczona była co najmniej 100-procentowym błędem.

Tablica 4. Wyniki oznaczeń zawartości węglowodorów w próbkach rzeczywistych

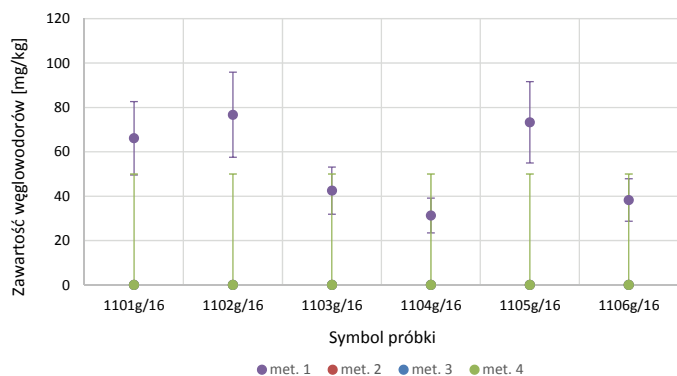
Symbol próbki	Wartość rzeczywista oznaczona metodą 4 [mg/kg]	Zawartość węglowodorów [mg/kg]		
		metoda 1	metoda 2	metoda 3
320s/16	347 000	47 300	85 000	9 700
321s/16	257 000	275 000	419 000	5 300
322s/16	9 600	26 400	2 100	n.s.
900s/16	143 000	307 000	36 900	n.s.
1101g/16	n.s.	66	n.s.	n.s.
1102g/16	n.s.	77	n.s.	n.s.
1103g/16	n.s.	43	n.s.	n.s.
1104g/16	n.s.	31	n.s.	n.s.
1105g/16	n.s.	73	n.s.	n.s.
1106g/16	n.s.	38	n.s.	n.s.
1107g/16	n.s.	58	n.s.	n.s.
1108g/16	n.s.	67	n.s.	n.s.
1109g/16	n.s.	75	n.s.	n.s.
1125g/16	18 600	2 800	15 500	1 000
1126g/16	16 800	2 500	16 700	1 000
1127g/16	16 300	2 400	15 000	n.s.
1128g/16	22 800	3 000	21 500	n.s.
1129g/16	21 500	1 900	21 100	260
1130g/16	23 000	1 700	20 600	5
1131g/16	9 200	1 200	8 500	n.s.
1132g/16	17 100	1 600	16 300	n.s.
1133g/16	10 700	1 300	10 300	n.s.
1134g/16	23 100	1 600	21 000	n.s.
1135g/16	n.s.	59	n.s.	n.s.
1136g/16	n.s.	54	n.s.	n.s.
1137g/16	n.s.	55	n.s.	n.s.
1138g/16	n.s.	50	n.s.	n.s.
1139o/16	130 000	10 100	53 500	9 000
1140o/16	94 700	7 000	60 900	4 200

n.s. – nie stwierdzono

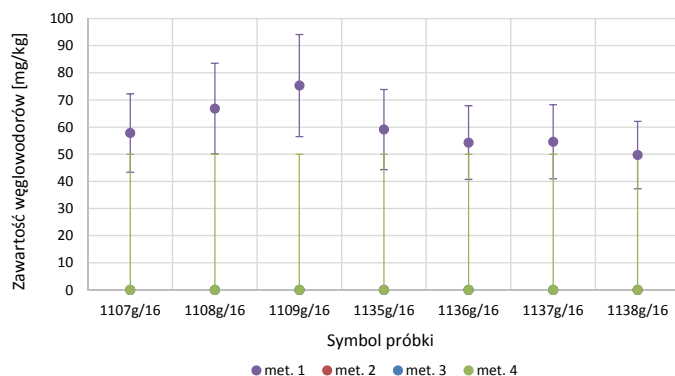
lepszą prezentację wyników badań na wykresach. Pierwszą analizowaną grupę próbek rzeczywistych stanowiły próbki gleby pobrane z terenu wiertni, na której prowadzone były prace poszukiwawcze niekonwencjonalnych złóż węglowodorów. Wyniki oznaczenia zawartości węglowodorów dla tej grupy próbek przedstawiono na rysunku 7.

Drugą grupę próbek rzeczywistych, której wyniki zostały poddane analizie, stanowiły próbki gleby zanieczyszczone płynem po hydraulicznym szczelinowaniu. Wyniki oznaczeń zawartości węglowodorów w tych próbkach gleby przedstawiono na rysunku 8.

Zarówno w przypadku próbek gleby pobranych z terenu wiertni (grupa I), jak i próbek gleby zanieczyszczonych płynem po szczelinowaniu (grupa II) na podstawie metody 4 nie stwierdzono obecności węglowodorów w ilości przekraczającej granicę wykrywalności metody, czyli 50 mg/kg. Wyniki poniżej granicy oznaczalności uzyskano także w przypadku zastosowania w badaniach metod 2 oraz 3. Również wyniki badań otrzymane metodą 1 wydają się w tym przypadku akceptowalne. Świadczy o tym fakt, że uzyskane dla badanych próbek gleby wyniki analizy wagowej mieszczą się w zakresie od 31 do 77 mg/kg, czyli są zbliżone do granicy oznaczalności metody 1. Jedynie w przypadku dwóch próbek należących do grupy I (1102g/16 oraz 1105g/16) oraz jednej próbki wchodzącej w skład



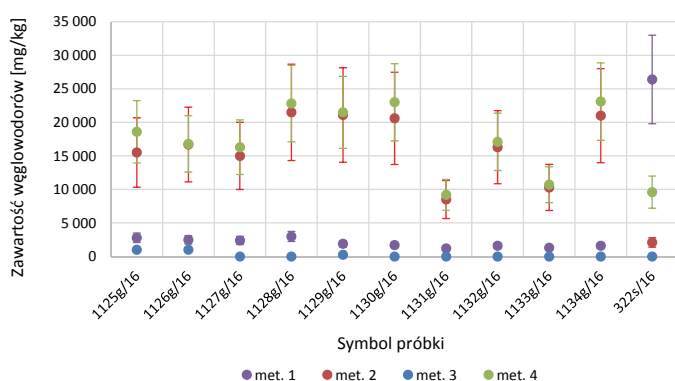
Rys. 7. Zawartości węglowodorów w próbkach gleby należących do grupy I



Rys. 8. Zawartości węglowodorów w próbkach gleby należących do grupy II

grupy II (1109g/16) oznaczona za pomocą metody wagowej zawartość węglowodorów wraz z wyznaczoną niepewnością była większa od 50 mg/kg. Można więc stwierdzić, że w przypadku tego typu próbek (niezawierających węglowodorów lub zawierających je w niewielkiej ilości) wszystkie porównywane metody mogą być z powodzeniem stosowane podczas oceny stopnia zanieczyszczenia próbek węglowodorami.

Kolejną analizowaną grupę próbek rzeczywistych stanowiły próbki gleby zanieczyszczone płynem po szczelinowaniu i/lub odpadem wiertniczym, a także próbka gleby pobrana z obszaru działania infrastruktury gazowej. Wyniki oznaczenia zawartości węglowodorów w próbkach gleby należących do grupy III przedstawiono na rysunku 9.

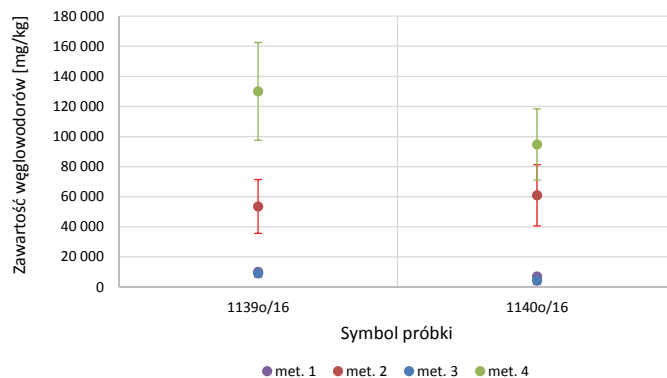


Rys. 9. Zawartości węglowodorów w próbkach gleby należących do grupy III

Otrzymane wyniki badań dla próbek rzeczywistych stanowiących glebę w znacznym stopniu zanieczyszczoną węglowodorami pokazały, że w przypadku próbek zawierających węglowodory w ilości od 10 do 23 g/kg jedynie wyniki uzyskane przy użyciu metody 2 wykazują dużą zgodność z wynikami otrzymanymi za pomocą metody referencyjnej (metoda 4). Takiej zgodności wyników pomiędzy metodami 2 a 4 nie zaobserwowano natomiast dla gleby pobranej z obszaru działania infrastruktury gazowej (322s/16). W przypadku oznaczeń wykonanych dwiema pozostałymi metodami analitycznymi zauważyć można, że wyniki analiz zawartości węglowodorów dla wszystkich próbek należących do grupy III są znacznie zaniżone w stosunku do wartości rzeczywistej. Otrzymane przy użyciu metody 3 wyniki mieściły się w zakresie od 5 do 1000 mg/kg, natomiast wyniki uzyskane z zastosowaniem metody 1 w przedziale od 1200 do 26 400 mg/kg.

Czwartą grupę analizowanych próbek rzeczywistych stanowiły dwa odpady wiertnicze, dla których wyniki badań przedstawiono na rysunku 10.

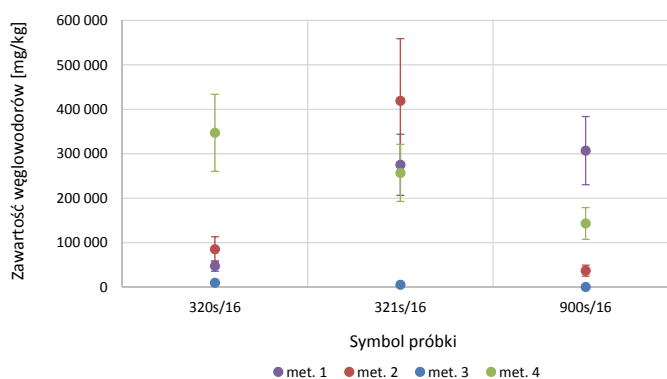
Analiza wyników uzyskanych dla grupy IV wykazała, że zastosowanie podczas oceny stopnia zanieczyszczenia próbek



Rys. 10. Zawartości węglowodorów w próbkach odpadów (grupa IV)

węglowodorami jakiegokolwiek innej metody niż metoda 4 prowadzić może do znacznego zaniżenia wyniku analitycznego. W przypadku prowadzenia oznaczeń metodą 3 oraz metodą 1 wyniki mogą być zaniżone nawet 22-krotnie. Trochę lepiej przedstawia się sytuacja w przypadku zastosowania do oznaczenia zawartości węglowodorów metody 2, dla której otrzymane wyniki są zaniżone względem wartości rzeczywistej od 1,6 do 2,4-krotnie.

Ostatnią grupę próbek (grupę V) stanowiły dwie próbki odpadu po tłokowaniu gazociągu oraz próbka powłoki bitumicznej. Wyniki oznaczeń zawartości węglowodorów wykonane dla grupy V przedstawiono na rysunku 11.



Rys. 11. Zawartości węglowodorów w próbkach odpadów (grupa V)

Podobnie jak w przypadku analizy wyników otrzymanych dla grupy IV, zauważyć można, że dla grupy V żadną z ocenianych metod analitycznych nie udało się uzyskać wyników zbliżonych do wyników otrzymanych przy użyciu metody 4. Dodatkowo w przypadku próbki 320s/16 wszystkie uzyskane wyniki były zaniżone w stosunku do wartości wyznaczonej metodą 4. Natomiast w przypadku próbki 321s/16 wyniki otrzymane przy zastosowaniu metod 1 oraz 2 były zaniżone względem wyników uzyskanych metodą 4. Należy pamiętać o tym, że próbki 320s/16 oraz 321s/16 stanowią zbliżoną matrycę, gdyż są to próbki odpadów po tłokowaniu



gazociągów. Zauważyć można również, że w przypadku próbki 321s/16 wynik otrzymany metodą 1 jest zbliżony do wyniku uzyskanego za pomocą metody 4. Jednak jest to jedynie akceptowalny wynik oznaczenia zawartości węglowodorów w całym zestawie wyników otrzymanych dla próbek

należących do grupy V. Można zatem stwierdzić, że podobnie jak w przypadku odpadów wiertniczych, tak i przy odpadach związanych z funkcjonowaniem gazociągów stosowanie do oceny stopnia zanieczyszczenia próbek metody innej niż chromatografia gazowa wydaje się nie mieć podstaw.

### Podsumowanie

W niniejszym artykule porównano cztery różne metody analityczne stosowane powszechnie do oznaczania zawartości węglowodorów w próbkach środowiskowych. Celem tego działania było określenie przydatności oraz ograniczeń porównywanych metod analitycznych. Przeprowadzone badania i analizy wyników wykazały, że chromatografia gazowa (metoda 4) jest najdokładniejszą metodą analityczną, która może być stosowana do oceny stopnia zanieczyszczenia próbek środowiskowych węglowodorami. Należy pamiętać jednak o tym, że chromatografia gazowa jest najbardziej kosztochłonna i czasochłonna ze wszystkich rozpatrywanych w niniejszym artykule metod. Dlatego też w przypadku konieczności przeprowadzenia szybkiej oceny stanu środowiska oraz podczas analizy rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w danej glebie korzystnym wydaje się zastosowanie mniej dokładnych metod, które charakteryzują się mniejszą niż chromatografia gazowa koszto- i czasochłonnością. Spośród pozostałych badanych metod analitycznych (metoda spektroskopii w podczerwieni, metoda wagowa oraz metoda chemicznego zapotrzebowania tlenu) w pierwszym etapie badań najlepsze rezultaty uzyskano, stosując metodę spektroskopii w podczerwieni (metoda 2). Dzięki tej metodzie otrzymano 36% akceptowalnych wyników oznaczenia zawartości węglowodorów w glebie. Badania wykazały jednak również, że metoda spektroskopii w podczerwieni nie jest odporna na efekty interferencyjne pochodzące od matrycy próbki i w przypadku gleb bogatych w substancje organiczne może dawać zawyżone wyniki analiz. Badania prowadzone na próbkach „syntetycznych” (uzyskanych w laboratorium) właściwie wykluczyły stosowanie metody wagowej (metoda 1) oraz metody miareczkowej (metoda 3) do oceny stopnia zanieczyszczenia gleby węglowodorami.

Niemniej jednak badania prowadzone na próbkach rzeczywistych wykazały, że w przypadku analizy próbek gleby niezanieczyszczonej węglowodorami (grupy I i II), ubogiej w substancje odżywcze wszystkie analizowane metody mogą być stosowane do oceny stopnia zanieczyszczenia tego typu próbek węglowodorami. Jednak już w przypadku próbek gleby zanieczyszczonych znacznymi ilościami węglowodorów (powyżej 5 g/kg) jedynie metoda 2 pozwala na otrzymanie wyników zgodnych z wynikami uzyskiwanymi przy użyciu metody 4 i może być stosowana do oceny stopnia zanieczyszczenia tego typu próbek. Dodatkowo badania próbek rzeczywistych wykazały, że próbki odpadów wiertniczych oraz próbki związane z funkcjonowaniem infrastruktury gazociągowej, ze względu na złożoną matrycę, nie powinny być analizowane przy użyciu innych metod niż chromatografia gazowa (metoda 4).

Reasumując, można stwierdzić, że przy ocenie stopnia zanieczyszczenia próbek środowiskowych węglowodorami – w przypadku konieczności stosowania innych metod analitycznych niż chromatografia gazowa – najlepiej sprawdza się metoda analizy w podczerwieni (metoda 2). Jednak nawet w przypadku tej metody skomplikowana matryca próbki lub duża zawartość w próbce substancji organicznych innych niż węglowodory może prowadzić do uzyskania błędnych (najczęściej zawyżonych) wyników analiz. Pozostałe rozpatrywane metody, tj. metoda wagowa oraz metoda miareczkowa, mają bardzo ograniczone możliwości zastosowania podczas oceny stopnia zanieczyszczenia próbek środowiskowych węglowodorami i mimo ich powszechności nie zawsze są użyteczne do oznaczania zawartości węglowodorów w przypadku tego typu próbek.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2017, nr 10, s. 768–777, DOI: 10.18668/NG.2017.10.06

Artykuł nadesłano do Redakcji 8.12.2016 r. Zatwierdzono do druku 26.07.2017 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Weryfikacja przydatności wybranych metod analitycznych stosowanych w ocenie zanieczyszczeń środowiska węglowodorami* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0061/GE/16, nr archiwalny: DK-4100-61/16.

### Literatura

- [1] Drozdova S., Ritter W., Lendl B., Rosenberg E.: *Challenges in the determination of petroleum hydrocarbons in water by gas chromatography (hydrocarbon index)*. Fuel 2013, vol. 113, s. 527–536.
- [2] Gajec M., Holewa-Rataj J., Wiśniecka M.: *Zastosowanie techniki spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) do oceny stanu zanieczyszczenia gleb węglowodorami*. Nafta-Gaz 2016, nr 9, s. 729–735, DOI: 10.18668/NG.2016.09.07.

- [3] Levei E., Senila M., Cadar O., Roman M., Tanaselia C.: *Validation of Petroleum Hydrocarbons Determination in Soil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Bulletin USAMV series Agriculture 2014, vol. 71, nr 2, s. 226–230.
- [4] Paíga P., Mendes L., Albergaria J.T., Delerue-Matos C.M.: *Determination of total petroleum hydrocarbons in soil from different locations using infrared spectrophotometry and gas chromatography*. Chemical Papers 2012, vol. 66, nr 8, s. 711–721.
- [5] Schwartz G., Ben-Dor E., Eshel G.: *Quantitative Analysis of Total Petroleum Hydrocarbons in Soils: Comparison between Reflectance Spectroscopy and Solvent Extraction by 3 Certified Laboratories*. Applied and Environmental Soil Science 2012, vol. 2012, 11 s.
- [6] Tanaselia C., Levei E., Senila M., Cadar O., Roman M.: *Validation of Petroleum Hydrocarbons Determination in Wastewaters By FT-IR Spectroscopy*. Bulletin USAMV series Agriculture 2015, vol. 72, nr 2, s. 543–546.
- [7] 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.
- [8] Żwir-Ferenc A., Biziuk M.: *Solid phase extraction technique – Trends, opportunities and applications*. Polish Journal of Environmental Studies 2006, vol. 15, nr 5, s. 677–690.
- [9] PN-EN 14039:2008 *Charakteryzowanie odpadów. Oznaczenie zawartości węglowodorów w zakresie od C<sub>10</sub> do C<sub>40</sub> za pomocą chromatografii gazowej*.
- [10] PN-EN 15527:2008 *Charakteryzowanie odpadów. Oznaczenie policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH) w odpadach z użyciem chromatografii gazowej z detektorem masowym (GC/MS)*.
- [11] PN-EN ISO 15009:2013 *Jakość gleby. Oznaczenie zawartości lotnych węglowodorów aromatycznych, naftalenu oraz lotnych węglowodorów halogenowanych metodą chromatografii gazowej. Metoda usuwania i wychwytu z desorpcją termiczną*.
- [12] PN-EN ISO 15680:2008 *Jakość wody. Oznaczenie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wyplukiwania i wylapywania oraz desorpcji termicznej*.
- [13] PN-EN ISO 16703:2011 *Jakość gleby. Oznaczenie zawartości węglowodorów w zakresie od C<sub>10</sub> do C<sub>40</sub> metodą chromatografii gazowej*.
- [14] PN-EN ISO 17993:2005 *Jakość wody. Oznaczenie 15 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz–ciecz*.
- [15] PN-EN ISO 22155:2013 *Jakość gleby. Oznaczenie lotnych węglowodorów aromatycznych, lotnych węglowodorów halogenowanych oraz wybranych eterów z zastosowaniem chromatografii gazowej. Metoda statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej*.
- [16] PN-ISO 13877:2004 *Jakość gleby. Oznaczenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Metoda z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej*.
- [17] PN-ISO 18287:2008 *Jakość gleby. Oznaczenie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (PAH). Metoda chromatografii gazowej z detekcją za pomocą spektrometrii mas (GC-MS)*.

#### Akty prawne i normatywne

- [9] PN-EN 14039:2008 *Charakteryzowanie odpadów. Oznaczenie zawartości węglowodorów w zakresie od C<sub>10</sub> do C<sub>40</sub> za pomocą chromatografii gazowej*.
- [10] PN-EN 15527:2008 *Charakteryzowanie odpadów. Oznaczenie policyklicznych węglowodorów aromatycznych (PAH) w odpadach z użyciem chromatografii gazowej z detektorem masowym (GC/MS)*.
- [11] PN-EN ISO 15009:2013 *Jakość gleby. Oznaczenie zawartości lotnych węglowodorów aromatycznych, naftalenu oraz*



Mgr Anna KRÓL  
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Ochrony Środowiska.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [anna.krol@inig.pl](mailto:anna.krol@inig.pl)



Mgr Jadwiga HOLEWA-RATAJ  
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Ochrony Środowiska.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [jadwiga.holewa@inig.pl](mailto:jadwiga.holewa@inig.pl)



Mgr inż. Marta DOBRZAŃSKA  
Główny specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Ochrony Środowiska.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [marta.dobrzanska@inig.pl](mailto:marta.dobrzanska@inig.pl)