

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Analitycznej

Rozprawa doktorska

**LOTNE ZWIĄZKI CHLOROWCOORGANICZNE W
STRUMIENIACH ŚCIEKÓW I WODY PROCESOWEJ
ZAKŁADU PRZEMYSŁOWEGO**

mgr inż. Marek Tobiszewski

Promotor: prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik

Gdańsk 2012

Składam serdeczne podziękowania
Prof. dr hab. inż. Jackowi Namieśnikowi
Za zaufanie oraz pomoc,
A także mobilizację do pracy.

Pracownikom Katedry Chemii Analitycznej
Za wiele cennych sugestii podczas realizacji pracy.

Prof. Vasilovi Simeonowowi oraz Prof. Stefanowi Tsakovskiemu
Za inspirację odnośnie badań naukowych.

Pracownikom Zakładu Rafineryjnego
Za możliwość przeprowadzenia badań oraz cenne wskazówki.

Koleżankom i Kolegom Doktorantom
Za mile spędzony razem czas.

Żonie Joannie, synom Stasiowi i Adasiowi
Rodzinie i Przyjaciołom
Za wsparcie i wiarę w moje możliwości.

Spis treści

STRESZCZENIE	5
Spis skrótów i akronimów	6
1. Wstęp.....	8
2. Część teoretyczna.....	9
2.1 Lotne związki chlorowcoorganiczne.....	9
2.1.1 Źródła emisji lotnych związków chlorowcoorganicznych.....	9
2.1.2 Uregulowania prawne	11
2.1.3 Właściwości fizykochemiczne lotnych związków chlorowcoorganicznych	12
2.1.4 Los środowiskowy lotnych związków chlorowcoorganicznych.....	13
2.2 Lotne związki chlorowcoorganiczne w rafineriach ropy naftowej	16
2.3 Techniki izolacji i wzbogacania lotnych związków chlorowcoorganicznych obecnych w próbkach wody przed etapem ich oznaczania	18
2.3.1 Ekstrakcja za pomocą cieczy.....	18
2.3.2 Ekstrakcja za pomocą gazu	19
2.3.3 Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej	20
2.3.4 Technika bezpośredniego dozowania próbki wodnej do kolumny chromatograficznej.....	22
2.4 Bezpośrednie techniki analizy chromatograficznej jako narzędzie zielonej chemii analitycznej.....	25
2.5 Diagnostyczne wartości stosunków stężeń związków z grupy WWA jako narzędzie do identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń	28
2.6 Samoorganizujące się mapy (Mapy Kohonena).....	30
2.6.1 Podstawy teoretyczne techniki SOM	30
2.6.2 Interpretacja wyników zbiorów danych pomiarowych z wykorzystaniem techniki SOM.....	32
2.6.3 Zastosowanie techniki SOM w monitoringu wód powierzchniowych	33
3. Cel i zakres pracy	35
4. Część doświadczalna.....	36
4.1 Odczynniki i mieszaniny wzorcowe	36
4.2 Aparatura.....	38
4.2.1 Chromatograf gazowy z detektorem wychwytu elektronów (GC-ECD).....	38
4.2.2 Chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas (GC-MS).....	38
4.2.3 Chromatograf jonowy	39
4.3 Procedury analityczne	39
4.3.1 Metodyka pobierania i przechowywania próbek	39
4.3.2 Procedura przygotowania próbek do analizy z wykorzystaniem zestawu GC-MS	40
5. Wyniki badań	40
5.1 Metodyka analityczna DAI-GC-ECD	40
5.1.1 Parametry metrologiczne opracowanej procedury.....	41
5.1.2 Efekty matrycowe	43
5.1.3 Deuterowany 1,2-dichloroetanu jako wzorzec wewnętrzny.....	45
5.1.4 Ocena „zieloności” opracowanej metodyki analitycznej	46
5.1.5 Porównanie parametrów metrologicznych metodyki DAI-GC-ECD z parametrami innych metodyk analitycznych.....	49
5.2 Omówienie wyników uzyskanych w trakcie analizy próbek wody pobranych w obrębie zakładu przemysłowego	50
5.2.1 Oznaczone zawartości dichlorometanu oraz 1,2-dichloroetanu w próbkach wody	51
5.2.2 Tetrachloroeten i inne lotne związki chlorowcoorganiczne w próbkach wody	54
5.2.3 Trihalometany	55

5.3 Oszacowanie stopnia usuwania lotnych związków chlorowcoorganicznych w przykładowej oczyszczalni ścieków	58
5.3.1 Zastosowanie techniki SOM do obróbki zbiorów danych pomiarowych	59
5.3.2 Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń.....	61
5.3.3 Klasyfikacja przypadków (próbek).....	64
5.3.4 Ocena efektywności usuwania zanieczyszczeń na poszczególnych etapach oczyszczania ścieków z zastosowaniem techniki SOM.....	68
5.4 Identyfikacja źródeł emisji związków z grupy WWA oraz lotnych związków chlorowcoorganicznych w cieku wodnym.....	69
5.4.1 Analiza zbioru danych pomiarowych przy pomocy techniki SOM.....	72
5.4.3 Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń przy pomocy wartości liczbowych diagnostycznych stosunków stężeń związków z grupy WWA.....	76
5.4.5 Zastosowanie związków znacznikowych na etapie szacowania zasięgu oddziaływania źródeł emisji zanieczyszczeń	78
6. Wnioski	80
LITERATURA.....	82

Ze względu na zawarte porozumienie w rozprawie doktorskiej oraz publikacjach naukowych, nie jest podawana nazwa podmiotu, na terenie którego prowadzono badania.

STRESZCZENIE

Lotne związki chlorowcoorganiczne ze względu na swoje właściwości toksyczne, kancerogenne, mutagenne stanowią grupę zanieczyszczeń organicznych, której chemicy analitycy poświęcają wiele uwagi. Pomimo faktu, że dostępne dane literaturowe zapewniają możliwość dokładnego opisu losu środowiskowego ksenobiotyków należących do tej grupy związków, wciąż istnieje potrzeba prac badawczych w tym zakresie, jak również w zakresie określenia ścieżek emisji związków do środowiska.

W trakcie realizacji prac badawczych opracowano metodykę analityczną DAI-GC-ECD, służącą do jednoczesnego oznaczania 26 lotnych związków chlorowcoorganicznych w próbkach wód i ścieków procesowych. Proponowana procedura charakteryzuje się brakiem etapu przygotowania próbki do analizy. Można stwierdzić, że tok postępowania analitycznego spełnia przesłanki zrównoważonego rozwoju, czego wyrazem są zasady zielonej chemii. Metodyka charakteryzuje się dobrą czułością, wysoką precyzją i oraz dobrymi odzyskami dla większości analitów. Ponadto metoda analityczna jest odporna na efekty matrycowe.

Kolejnym etapem pracy była analiza próbek wód i ścieków pobranych w obrębie zakładu przemysłowego, przyzakładowej oczyszczalni ścieków oraz ciekę wodnego, będącego odbiornikiem oczyszczonych ścieków i wód. Analiza próbek pobranych w obrębie zakładu przemysłowego była podstawą do określenia poziomów stężeń 1,2-dichloroetanu, dichlorometanu oraz tetrachloroetenu w wodzie procesowej oraz ściekowej a także trihalometanów w wodzie chłodniczej. Wieloparametrowe zbiory wyników oznaczeń zawartości lotnych związków chlorowcoorganicznych oraz anionów nieorganicznych w próbkach ścieków pobranych w oczyszczalni były podstawą do analizy chemometrycznej przy pomocy techniki samoorganizujących się map. Wykazano, że technika ta może stanowić narzędzie do określenia stopnia usuwania poszczególnych związków na poszczególnych etapach oczyszczania ścieków.

W próbkach wód powierzchniowych obok lotnych związków chlorowcoorganicznych oznaczono aniony nieorganiczne i związki z grupy WWA. Analiza zbioru danych pomiarowych przy pomocy techniki samoorganizujących się map pozwoliła na identyfikację źródeł emisji zanieczyszczeń oddziałujących na ciek wodny. Wyniki analizy zostały potwierdzone przez zastosowanie narzędzia diagnostycznego jakim jest wartość liczbowa indeksu stosunku stężeń dwóch związków z grupy WWA.

Spis skrótów i akronimów

Skrót/Akronim	Termin angielski	Termin polski
ACE	Acenaphthene	Acenaften
ACY	Acenaphthylene	Acenaftylen
ANT	Anthracene	Antracen
BaA	Benzo[a]anthracene	Benzo[a]antracen
BaP	Benzo[a]pyrene	Benzo[a]piren
BeP	Benzo[e]pyrene	Benzo[e]piren
BghiP	Benzo[g,h,i]perylene	Benzo[g,h,i]perylen
BMU	Best matching unit	Jednostka najlepszego dopasowania
BTEX	Benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes	Benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny
BZT	BOD – biological oxygen demand	Biologiczne zapotrzebowanie na tlen
CA	Chloroethane	Chloroetan
CF	Chloroform	Chloroform (trichlorometan)
CHR	Chryzene	Chryzen
ChZT	COD – chemical oxygen demand	Chemiczne zapotrzebowanie na tlen
CM	Chloromethane	Chlorometan
CT	Carbon tetrachloride	Tetrachlorek węgla (tetrachlorometan)
CV	Coefficient of variance	Współczynnik zmienności
DAI	Direct aqueous injection	Bezpośrednie dozowanie próbek wodnej do kolumny chromatograficznej
1,1-DCA	1,1-Dichloroethane	1,1-Dichloroetan
1,2-DCA	1,2-Dichloroethane (ethylene dichloride)	1,2-Dichloroetan
1,1-DCE	1,1-Dichloroethene	1,1-Dichloroeten
c-DCE	c-Dichloroethene	c-Dichloroeten
t-DCE	t-Dichloroethene	t-Dichloroeten
DCM	Dichloromethane (methylene chloride)	Dichlorometan
DNAPL	Dense non-aqueous phase liquid	Ciecz o dużej gęstości nie mieszająca się z wodą
ECD	Electron capture detector	Detektor wychwytu elektronów
FL	Fluorene	fluorene
FLU	Fluoranthene	fluoranten
FR	Flow rate	Natężenie przepływu strumienia medium
GC	Gas chromatography	Chromatografia gazowa
Σ HMW	Sum of high molecular weight PAHs (four and five rings)	Suma stężeń lżejszych związków z grupy WWA (cztery i pięć pierścieniowych)
IcdP	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	Indeno[1,2,3-c,d]piren
LOD	Limit of detection	Granica wykrywalności
LOQ	Limit of quantitation	Granica oznaczalności
LPME	Liquid phase microextraction	Mikroekstrakcja w układzie ciecz-ciecz
Σ LWM	Sum of light molecular weight PAHs (two and three rings)	Suma stężeń cięższych związków z grupy WWA (dwa i trzy pierścieniowych)
NEMI	National environmental methods index	Spis środowiskowych metodyk analitycznych (USA)

Spis skrótów i akronimów – c.d.

Skrót/Akronim	Termin anglojęzyczny	Termin polskojęzyczny
NP	Naphthalene	Naftalen
PBT	Persistent, bioaccumulative, toxic	Grupa zanieczyszczeń charakteryzująca się trwałością, toksycznością oraz tendencją do bioakumulacji
PT	Purge and trap	Wymywanie analitów przy pomocy strumienia gazu obojętnego z jednoczesnym ich wychwytywaniem
PCE	Perchloroethylene	Tetrachloroeten
PCW	Polyvinyl chloride	Polichlorek winylu
PHE	Phenanthrene	Fenantren
PTV	Programmed temperature vaporisation	Dozownik z programowaną temperaturą odparowania
PYR	Pyrene	Piren
RET	Retene	Reten
ST	Spray and trap	Rozpylanie próbki w atmosferze gazu obojętnego w celu ekstrakcji analitów do fazy gazowej z jednoczesnym ich wychwytywaniem
SOM	Self-organizing maps	Samoorganizujące się mapy
1,1,1-TCA	1,1,1-Trichloroethane	1,1,1-Trichloroetan
1,1,2-TCA	1,1,2-Trichloroethane	1,1,2-Trichloroetan
1,1,1,2-TeCA	1,1,1,2-Tetrachloroethane	1,1,1,2-Tetrachloroetan
1,1,2,2-TeCA	1,1,2,2-Tetrachloroethane	1,1,2,2-Tetrachloroetan
TCE	Trichloroethene	Trichloroetan
THM	Trihalomethanes	Trihalometany
U.S. E.P.A	United States Environmental Protection Agency	Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych Ameryki
VC	Vinyl chloride	Chlorek winylu (chloroeten)
WHO	World Health Organization	Światowa Organizacja Zdrowia
WWA (ang. PAH)	Polycyclic aromatic hydrocarbons	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

1. Wstęp

Przejawy niekorzystnego oddziaływania człowieka na środowisko występują od momentu pojawienia się gatunku ludzkiego na Ziemi. Uważa się, iż jednym z czynników, odpowiadających za wyginięcie mamutów była działalność łowiecka człowieka. Po wyginięciu mamutów, zmieniła się struktura gatunkowa flory na północnej półkuli Ziemskiej – w miejscu terenów trawiastych pojawiły się lasy (upodobania konsumpcyjne mamutów wcześniej uniemożliwiały rozprzestrzenianie się lasów). Las wyrosły na dawnych terenach trawiastych charakteryzował się ciemniejszym kolorem niż trawy, przez co wzrosła absorpcja promieniowania słonecznego. Szacuje się, iż w wyniku wyginięcia mamutów około 15 tysięcy lat temu temperatura w rejonie Syberii i Morza Beringa wzrosła o $0,2^{\circ}\text{C}$, a średnia temperatura na Ziemi o $0,02^{\circ}\text{C}$ [1]. Postawiono tezę, że był to pierwszy przypadek globalnego ocieplenia klimatu wywołany przez aktywność człowieka.

Dziś światowa populacja liczy 7 miliardów ludzi. Jest też oczywiste, że przejawów niekorzystnego oddziaływania aktywności człowieka na poszczególne elementy środowiska jest znacznie więcej. Opisany przykład ocieplenia klimatu spowodowanego działalnością człowieka pokazuje, iż oddziaływanie człowieka na środowisko jest procesem naturalnym, nierozzerwalnie wpisanym w relacje człowiek – środowisko. Istotne jest aby oddziaływanie to było na bezpiecznym niskim poziomie. Wzrost świadomości prośrodowiskowej chemików i technologów sprawił, że ich działalność w laboratoriach i przemyśle chemicznym nie stanowi już realnego zagrożenia gdyż rozwiązano znaczną część problemów związanych z oddziaływaniem na środowisko.

W pracy doktorskiej opisano wyniki uzyskane w trakcie realizacji programu badawczego ukierunkowanego na określenie poziomów stężeń lotnych związków chlorowcoorganicznych w środowisku wodnym w sąsiedztwie dużego zakładu przemysłowego. Do tego typu badań niezbędne są odpowiednie metodyki analityczne, które należy traktować jako narzędzie służące do uzyskiwania wiarygodnych informacji o stanie środowiska i procesach w nim zachodzących. W ramach programu badawczego opracowano metodykę analityczną służącą do oznaczania lotnych związków chlorowcoorganicznych w próbkach wody. Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych składników w próbkach rzeczywistych stanowiły dane wejściowe do analiz przy pomocy techniki samoorganizujących się map.

2. Część teoretyczna

2.1 Lotne związki chlorowcoorganiczne

Lotne związki chlorowcoorganiczne to związki zawierające przynajmniej jeden atom chlorowca oraz charakteryzujące się wysoką prężnością par – 10 Pa w temperaturze 20°C [2].

2.1.1 Źródła emisji lotnych związków chlorowcoorganicznych

Większość związków z omawianej grupy naturalnie występuje w środowisku. Jednym z głównych naturalnych źródeł emisji związków chlorowcoorganicznych są glony morskie, w których stwierdzono obecność mono-, di-, tri- oraz tetra- podstawionych chloro-, bromo- i jodo- pochodnych metanu. Stwierdzono również obecność mono- i di-podstawionych chloro- i bromo- etanów, oraz chloro- i bromo- pochodnych propanu, butanu, pentanu [3].

Lotne związki chlorowcoorganiczne emitowane są również z kraterów wulkanicznych, ze źródeł termalnych i gejzerów. W gazach wydostających się z kraterów wulkanicznych stwierdzono obecność głównie fluoropodstawionych pochodnych metanu, etanu i etenu. Związki chlorowcoorganiczne mogą być również obecne w skałach i minerałach – np. 1000 ton sylvanitu (tellurek złota i srebra) zawiera około 50 g chloroformu. Podczas procesów wietrzenia oraz podczas eksploatacji złóż związki są uwalniane i następuje emisja do atmosfery. Lotne chlorowcopochodne związki mogą być również emitowane w niewielkich ilościach podczas procesów kontrolowanego i niekontrolowanego spalania biomasy [4].

Szacuje się, że rocznie emitowanych jest do środowiska $(66 \pm 22) \times 10^4$ ton chloroformu, z czego zdecydowana większość (około 90%) jest emitowana ze źródeł naturalnych. Z powierzchni mórz emitowanych jest rocznie $(360 \pm 90) \times 10^3$ ton chloroformu, z gleby $(22 \pm 10) \times 10^4$ ton. Oszacowano, że emisja chloroformu ze wszystkich źródeł przemysłowych wynosi „zaledwie” 70×10^3 ton [5]. Trichloroetan emitowany jest ze źródeł antropogenicznych od lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku. Światowa emisja w 1990 roku osiągnęła maksimum (ok. 700×10^3 ton) a następnie zaczęła się zmniejszać w wyniku wprowadzenia w życie uregulowań prawnych, mających na celu ograniczenie produkcji i w 2000 roku wynosiła ona 20×10^3 ton [6].

Lotne związki chlorowcoorganiczne znalazły zastosowanie głównie jako rozpuszczalniki przy prowadzeniu procesów chemicznych. Używane są również jako środowisko reakcji, substancje czyszczące, oraz produkty pośrednie w syntezie organicznej.

Informacje o obszarach wykorzystania wybranych związków z grupy lotnych związków chlorowcoorganicznych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zastosowanie i antropogeniczne źródła emisji lotnych związków chlorowcoorganicznych.

Związek	Antropogeniczne źródła emisji/zastosowanie	Literatura
bromodichlorometan	Powstaje podczas chlorowania wody zawierającej substancje organiczne oraz bromki i chlorki opóźniacz zapłonu i substancja gaśnicza, rozpuszczalnik do tłuszczów i wosków	[7]
bromoform	Powstaje podczas chlorowania wody zawierającej substancje organiczne i bromki	[7]
dichlorometan	Rozpuszczalnik szerokiego zastosowania, stosowany w procesie odkofeinowania kawy oraz usuwania farb składnik farb w aerozoli, substancjach czyszczących	[8]
chlerek winylu	Produkt pośredni w produkcji polichlorku winylu historycznie używany jako substancja chłodząca i ekstrakcyjna	[9]
chloroform	Powstaje podczas chlorowania wody zawierającej substancje organiczne, stosowany w przemyśle papierniczym i przy produkcji freonów, rozpuszczalnik do lakierów, klejów, używany w fotografice, gaśnicach, przy leczeniu kanałowym zębów, a historycznie jako substancja znieczulająca	[7, 10]
1,3-dichloropropen (<i>cis</i> i <i>trans</i>)	Pośredni produkt przy produkcji pestycydów	[8]
czterochlorek węgla	Produkt pośredni przy produkcji freonów, rozpuszczalników, używany przy produkcji tworzyw sztucznych, półprzewodników	[8]
1,2-dibromoetan	Historycznie używany jako substancja przeciwstukowa w paliwach ołowiowych, używany jako składnik pestycydów, obecnie używana jako półprodukt w produkcji żywic, gum, wosków i opóźniaczy zapłonu.	[8]
dibromochlorometan	Powstaje podczas chlorowania wody zawierającej substancje organiczne i bromki	[7]
1,2-dibromo-3-chloropropan	Środek odymiający	[8]
chlorobenzeny	Rozpuszczalniki, składniki środków higieny, płynów dielektrycznych, środki do usuwania farb, czyszczenia silników, substancje przeciwodorowe, produkcja pestycydów, barwników i farmaceutyków, środki przeciw molom	[11, 12]
1,2-dichloropropan	Środek odymiający, używany przeciwko owadom	[8]
1,1-dichloroetan	Produkt pośredni w syntezie organicznej, rozpuszczalnik	[8]
1,2-dichloroetan	Produkt pośredni przy produkcji chlorku winylu, środowisko syntez organicznych [9], historycznie używany jako pestycyd, substancja czyszcząca szerokiego zastosowania, oraz znieczulająca, używany jako dodatek do paliw ołowiowych	[12]
1,1-dichloroeten	Produkt pośredni przy produkcji polimerów	[8]
tetrachoroeten	Rozpuszczalniki, nośnik ciepła, używany przy produkcji freonów, substancja używana w pralniach chemicznych i odfuszczająca, używana do czyszczenia powierzchni metalowych, substancja chłodząca	[7, 13]

Tabela 1. – c.d.

Związek	Antropogeniczne źródła emisji/zastosowanie	Literatura
heksachlorobutadien	Rozpuszczalnik używany do rozpuszczania chloru cząsteczkowego, produkcji gumy, a także substancja zmniejszająca tarcie	[8]
1,1,1-trichloroetan	Substancja odtłuszczająca, czyszczenie urządzeń mechaniki precyzyjnej, rozpuszczalnik stosowany w klejach	[7, 14]
trichloroeten	Substancja odtłuszczająca powierzchnie metalowe, substancja używana w pralniach chemicznych, czyszczenie mebli, sprzętu elektrycznego i elektronicznego, składnik klejów, farb, substancje usuwające farby i zmniejszające tarcie	[13]

2.1.2 Uregulowania prawne

Konieczność monitoringu jakości wód powierzchniowych wynika z odpowiednich zapisów zawartych w Ramowej Dyrektywie Wodnej Unii Europejskiej [15]. Została w niej określona lista substancji priorytetowych oraz niebezpiecznych, których monitorowanie poziomów stężeń jest szczególnie istotne [16, 17]. Jako substancje priorytetowe, ze względu na intensywność niekorzystnego oddziaływania na środowisko uważa się takie związki jak 1,2-dichloroetan, dichlorometan, heksachlorobutadien, trichlorobenzeny, chloroform, natomiast jako substancje niebezpieczne tetrachlorek węgla, tetrachloroeten, trichloroeten.

Lista substancji priorytetowych jest uaktualniana co sześć lat. Ramowa Dyrektywa Wodna Unii Europejskiej narzuca konieczność badań wód rzecznych, jeziornych, przybrzeżnych oraz przejściowych na zawartość substancji priorytetowych przynajmniej raz w miesiącu. Ponadto odpowiednie zapisy zawarte w dyrektywie REACH narzucają intensyfikację badań nad losem środowiskowym emitowanych substancji [18]. Zgodnie z zapisami zawartymi w tej dyrektywie określone powinny zostać między innymi możliwe ścieżki przemian czy degradacji związków. Inne normy jakości wody zostały opracowane przez specjalistów z organizacji takich jak:

- Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (U.S. E.P.A.),
- Wspólnota Europejska (Dyrektywa Rady 98/83/WE),
- Światowa Organizacja Zdrowia (WHO).

Informacje o wartościach liczbowych najwyższych dopuszczalnych stężeń wyznaczonych przez ekspertów, pracujących dla różnych organizacji zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Maksymalne dopuszczalne stężenia lotnych związków chlorowcopochodnych w wodzie.

Związek	Najwyższe dopuszczalne stężenie [$\mu\text{g/l}$]			
	WHO (woda pitna)	Ramowa Dyrektywa Wodna (wody powierzchniowe)	U.S. E.P.A. (woda pitna)	DYREKTYWA RADY 98/83/WE (woda pitna)
bromodichlorometan	60	-	80 (suma THM)	100 (suma THM)
bromoform	100	-	80 (suma THM)	100 (suma THM)
chlorek winylu	0,3	-	2	0,5
chlorobenzen	-	-	100	-
chloroform	300	2,5	80 (suma THM)	100 (suma THM)
czterochlorek węgla	4	12	5	-
1,2-dibromoetan	0,4	-	-	-
dibromochlorometan	100	-	80 (suma THM)	100 (suma THM)
1,2-dibromo-3-chloropropan	1	-	0,2	-
1,2-dichlorobenzen	1000	-	600	-
1,4-dichlorobenzen	300	-	75	-
1,2-dichloroetan	30	10	5	3
1,1-dichloroeten	-	-	7	-
cis-1,2-dichloroeten	50 (suma 1,2-dichloroetenów)	-	70	-
trans-1,2-dichloroeten		-	100	-
dichlorometan	20	20	5	-
1,2-dichloropropan	40	-	5	-
1,3-dichloropropen	20	-	-	-
tetrachloroeten	40	10	5	10 (trichloroeten + tetrachloroeten)
1,1,1-trichloroetan	-	-	200	-
1,1,2-trichloroetan	-	-	5	-
trichloroeten	20	10	5	10 (trichloroeten + tetrachloroeten)

2.1.3 Właściwości fizykochemiczne lotnych związków chlorowcoorganicznych

Lotne związki chlorowcoorganiczne w temperaturze pokojowej są cieczami, o dużej lotności i charakterystycznym przyjemnym, słodkim zapachu. Podczas przechowywania mogą ulegać powolnym procesom degradacji tworząc chlorowodór oraz fosgen. W tabeli 3. zestawiono informacje o właściwościach fizykochemicznych, na podstawie których można

określić los środowiskowy tych związków [19]. Można przyjąć, iż wraz ze wzrostem liczby atomów chloru w cząsteczce rośnie temperatura wrzenia oraz gęstość, natomiast rozpuszczalność w wodzie maleje.

Tabela 3. Stałe fizykochemiczne wybranych lotnych związków chlorowcoorganicznych.

Związek	Akronim	Temperatura wrzenia [°C]	Rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 25°C [mg/l]	Gęstość w temperaturze 20°C [g/cm ³]
chlorometan	CM	-24	6400	0,92
dichlorometan	DCM	40	13000	1,32
trichlorometan (chloroform)	CF	61	8000	1,49
tetrachlorometan (czterochlorek węgla)	CT	77	800	1,6
chloroetan	CA	12,3	5700	0,89
1,1-Dichloroetan	1,1-DCA	57,3	5060	1,18
1,2-dichloroethan	1,2-DCA	85,3	8600	1,25
1,1,1-trichloroetan	1,1,1-TCA	74	1490	1,34
1,1,2-trichloroetan	1,1,2-TCA	113,8	4390	1,44
1,1,2,2-tetrachloroetan	1,1,2,2-TeCA	145,2	2850	1,59
1,1,1,2-tetrachloroetan	1,1,1,2-TeCA	130,2	1100	1,54
chloroeten (chlorek winylu)	VC	-13,9	2700	0,91
<i>cis</i> -dichloroeten	<i>c</i> -DCE	60,1	3500	1,28
1,1-dichloroeten	1,1-DCE	31,6	2250	1,21
<i>trans</i> -dichloroeten	<i>t</i> -DCE	48,7	6260	1,26
trichloroeten	TCE	88	1000	1,46
tetrachloroeten	PCE	121,3	200	1,62

2.1.4 Los środowiskowy lotnych związków chlorowcoorganicznych

Lotne związki chlorowcoorganiczne najczęściej ulegają emisji do środowiska ze źródeł antropogenicznych w skutek incydentalnego bądź celowego rozlewu rozpuszczalnika chlorowcoorganicznego lub w skutek procesów ich parowania. Lotne związki chlorowcoorganiczne (np. CT lub 1,1,1-TCA) przyczyniają się do niszczenia stratosferycznego ozonu [20], a także mogą przyczyniać się do efektu cieplarnianego [21]. Związki te obecne w powietrzu atmosferycznym ulegają degradacji, głównie na drodze reakcji z rodnikiem hydroksylowym [22], a także ozonem i rodnikami azotowymi [23]. Całkowity czas reakcji rozkładu TCE podczas reakcji z rodnikiem hydroksylowym w atmosferze wynosi siedem dni, natomiast PCE oraz DCM prawie pół roku [24]. Związki te

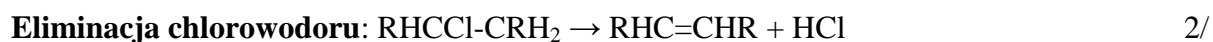
mogą również ulegać adsorpcji na powierzchniach roślin, zwłaszcza tych gatunków których liście bądź igły są pokryte hydrofobową warstewką wosków [25].

Lotne związki chlorowcoorganiczne obecne w wodzie mogą ulegać wielu procesom fizycznym, takim jak odparowanie do atmosfery bądź do strefy nienasyconej gleby, sorpcja na powierzchni materiałów organicznych [26]. Ze względu na dużą gęstość lotne związki chlorowcoorganiczne opadają na dno zbiorników wodnych lub dostają się do wody gruntowej, tworząc fazę organiczną - DNAPL. Lotne związki chlorowcoorganiczne ulegają powolnemu rozpuszczaniu w wodzie i są transportowane wraz z ruchem wód gruntowych [27]. Tego typu zanieczyszczenie jest szczególnie uciążliwe dla środowiska, gdyż związki chlorowcoorganiczne mogą być uwalniane do wody gruntowej z fazy organicznej przez kilka dekad [28].

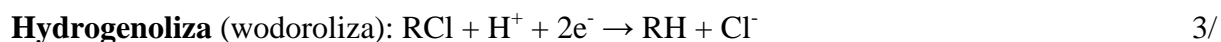
Do najważniejszych procesów degradacji lotnych związków chlorowcoorganicznych w środowisku wodnym zalicza się procesy biologicznej oraz abiotycznej degradacji w warunkach redukujących. Uważa się, że degradacja biologiczna jest procesem zachodzącym szybciej, jednak produktami rozkładu związków zawierających trzy lub cztery atomy chloru są chlorek winylu i izomery dichloroetenu. W tym przypadku produkty degradacji są bardziej toksyczne niż związki, będące zanieczyszczeniami pierwotnymi. Procesy odchlorowania lotnych związków chlorowcoorganicznych na drodze abiotycznej zachodzą wolniej, lecz produktami tego typu reakcji są względnie nietoksyczne chlorki oraz odpowiadające strukturze związków chlorowcoorganicznych węglowodory [29]. Na rysunku 1. przedstawiono schematycznie możliwe ścieżki degradacji chloropochodnych etenu i etanu w środowisku wodnym o potencjale redukującym. Równania 1/ – 4/ należy traktować jako zapis formalny podstawowych reakcji degradacji lotnych związków chlorowcoorganicznych.



Hydroliza zachodzi w wodzie bardzo wolno, nieco szybciej w środowisku zasadowym.



Produktem reakcji eliminacji chlorowodoru z cząsteczki związku chloroorganicznego jest związek nienasycony zawierający o jeden mniej atom chloru niż substrat.



Podczas reakcji wodorolizy atom chlorowca zostaje zastąpiony w cząsteczce atomem wodoru przy jednoczesnym przyjęciu dwóch elektronów. Jest to główna ścieżka degradacji chlorowcopochodnych etenu i etanu w środowisku wodnym [30].

Eliminacja dwóch atomów chloru: $RCCI-CCIR + 2e^- \rightarrow RC=CR + 2Cl^-$

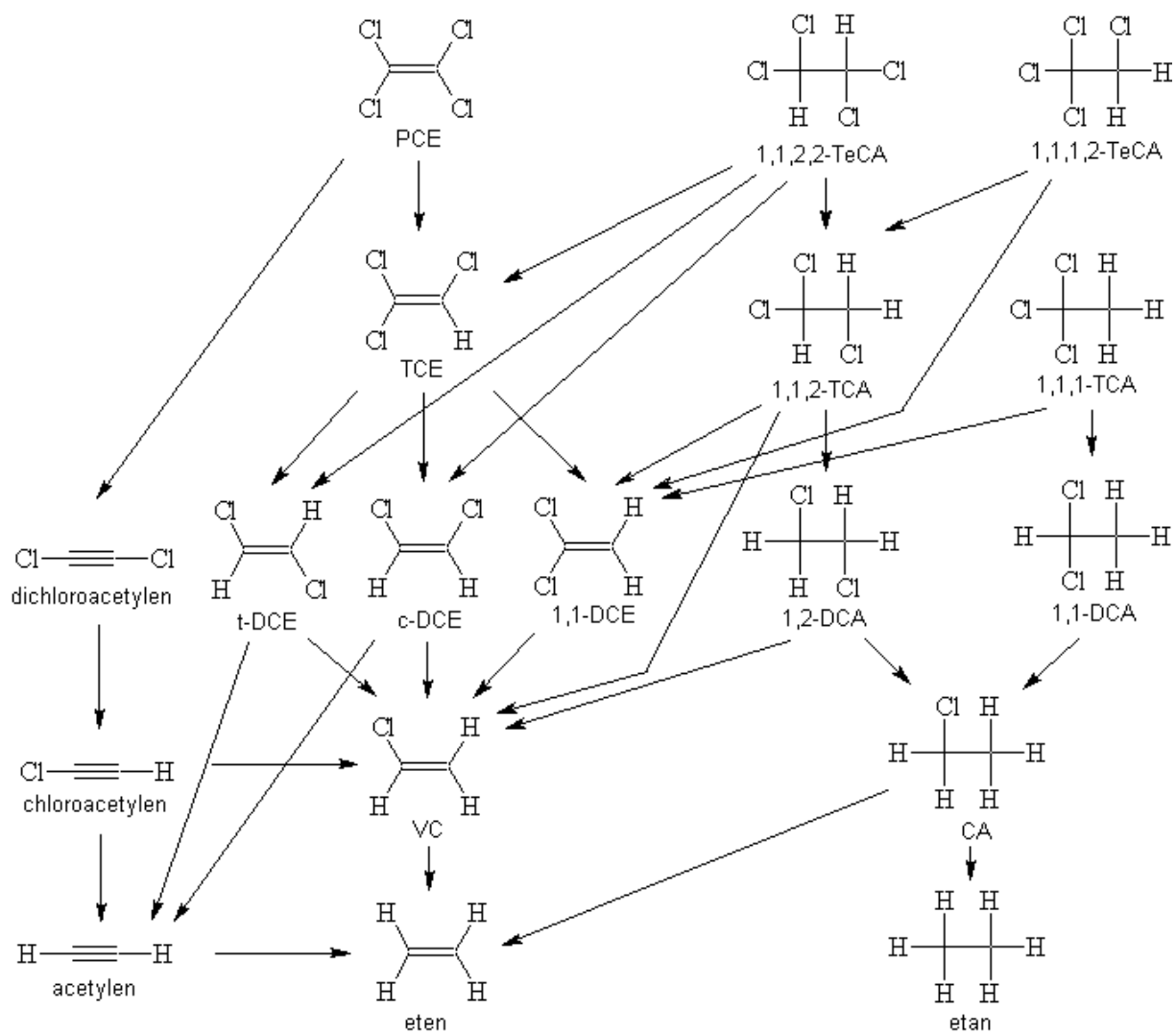
4/

Produktem tego typu reakcji eliminacji jest nienasycony związek zawierający o dwa atomy chloru mniej niż substrat.

Procesy degradacji lotnych związków chlorowcoorganicznych w wodzie na drodze abiotycznej, zachodzą w środowisku o potencjale redukującym, w obecności związków takich jak żelazo, cynk oraz wielu innych metali, minerałów – piryt, magnetyt, mackinawit, a również nanocząsteczek żelaza, palladu, czy niklu [31]. Proces abiotycznej degradacji lotnych związków chlorowcoorganicznych zachodzi najszybciej w obecności nanocząsteczek metali [32]. Stosowanie nanocząsteczek jako techniki remediacji środowiska wodnego bezpośrednio w miejscu zanieczyszczenia nie jest praktykowane, ze względu na niedostateczną ocenę ryzyka tego typu działań [33]. Niewiele jest wiadomo o toksyczności nanocząsteczek i ich trwałości w środowisku [34]. Minerale, zwłaszcza siarczkowe, mogą również przyczyniać się do procesów samooczyszczania wody głębinowej.

W środowisku redukującym szereg szczepów bakterii, jest w stanie degradować trichloroeten i tetrachloroeten do chlorku winylu oraz izomerów dichloroetenu. Związki chlorowcoorganiczne zawierające jeden lub dwa atomy chloru są podatne na degradację w środowisku o potencjale utleniającym, prowadząc do powstania chlorków, ditlenku węgla i wody jako produktów degradacji [35]. Uważa się, że bakterie ze szczepów *Dehalococcoides* są jedynymi mikroorganizmami, które są w stanie degradować tetrachloroeten i trichloroeten do etenu (bez powstawania produktów pośrednich w postaci izomerów dichloroetanu oraz chlorku winylu) w środowisku redukującym [36].*

* Więcej informacji na ten temat w publikacji M. Tobiszewski, J. Namieśnik, Abiotic degradation of chlorinated ethenes and ethanes in water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* DOI 10.1007/s11356-012-0764-9



Rysunek 1. Ścieżki degradacji chlorowcopochodnych etenu i etanu w środowisku wodnym o potencjale redukującym.

2.2 Lotne związki chlorowcoorganiczne w rafineriach ropy naftowej

Lotne związki chlorowcoorganiczne nie są zanieczyszczeniami wody, rutynowo oznaczanymi w zakładach rafineryjnych. W próbkach wody pobranych w obrębie zakładów tego typu, najczęściej oznaczanymi związkami organicznymi są węglowodory alifatyczne, związki z grupy BTEX, związki z grupy WWA, fenole, związki siarkoorganiczne. Do związków nieorganicznych oznaczanych w próbkach wody pochodzącej z zakładów rafineryjnych zalicza się amoniak, siarczki oraz metale, w tym metale ciężkie. Ponadto, próbki wody pobrane w obrębie zakładów rafineryjnych mogą charakteryzować się dużym ładunkiem soli nieorganicznych, materii zawieszanej, frakcji olejowej oraz dużą wartością liczbową parametrów BZT oraz ChZT [37].

W próbkach wody oraz powietrza w obrębie zakładów rafineryjnych lub petrochemicznych obserwowane są podwyższone stężenia lotnych związków organicznych oraz chlorowcoorganicznych. Związki te mogą być uwalniane podczas wielu procesów przemysłowych, mogą być emitowane z wody chłodniczej i ścieków, podczas dopalania gazów odlotowych a także z urządzeń obecnych w obrębie instalacji przesyłowych np. zaworów czy pomp [38]. Lotne związki chlorowcoorganiczne ulegają emisji z zakładów rafineryjnych w ramach emisji niezorganizowanej. Lotne związki chlorowcoorganiczne mogą stanowić nawet 3 % z lotnych związków organicznych emitowanych przez zakład rafineryjny [39]. W tabeli 4. zestawiono dostępne dane literaturowe na temat stężeń lotnych związków chlorowcoorganicznych w wodzie i powietrzu atmosferycznym w obrębie zakładów rafineryjnych lub petrochemicznych zlokalizowanych w różnych obszarach geograficznych.

Tabela 4. Informacje o zakresach stężeń lotnych związków chlorowcoorganicznych w próbkach powietrza i wody lub ścieku pobranych w obrębie zakładów rafineryjnych.

Lokalizacja zakładu petrochemicznego	Związek	Stężenie	Źródło zanieczyszczenia	Oдноśnik literaturowy
Woda/ściek [$\mu\text{g/l}$]				
Tajwan (ściek, wlot do oczyszczalni)	CF	$19,3 \pm 14,2$	Nie określono	[40]
	DCM	$1,7 \pm 1,5$		
Lokalizacja nieznana (ściek, wlot do oczyszczalni)	DCM	109 ± 11	Środek chłodniczy	[41]
	1,2-DCA	200 ± 15		
Powietrze atmosferyczne [$\mu\text{g/m}^3$]				
Izmir, Turcja	1,2-DCA	$38,5 \pm 59,5$	Dodatek do paliw ołowiowych, półprodukt w procesie syntezy PCW, emisja niezorganizowana	[42]
	1,1-DCE	0,047		
	DCM	0,9 – 6,4		
	1,1-DCA	0,01		
	CF	0,02 – 0,03		
	1,1,1-TCA	0,02		
	1,2-DCA	0,1 – 2,2		
	CT	0,09 – 0,13		
	TCE	0,13 – 1,5		
	1,1,2-TCA	0,02 – 0,04		
Uslan, Korea Południowa (0,5 km od zakładu rafineryjnego)	PCE	0,03 – 0,08	Środki czyszczące i odtłuszczające, rozpuszczalniki przemysłowe	[43]
	VC	$4,0 \pm 1,8$		
	1,2-DCA	$2,1 \pm 1,6$		
	TCE	$0,8 \pm 0,1$		
	DCM	$0,6 \pm 0,2$		
	CF	$0,2 \pm 0,1$		
	CT	$0,2 \pm 0,1$		
Uslan, Korea Południowa (0,5 km od zakładu rafineryjnego)	VC	$4,0 \pm 1,8$	Produkcja PCW	[44]
	1,2-DCA	$2,1 \pm 1,6$		
	TCE	$0,8 \pm 0,1$		
	DCM	$0,6 \pm 0,2$		
	CF	$0,2 \pm 0,1$		

Dane zestawione w tabeli 4. świadczą o tym, iż problem emisji lotnych związków chlorowcoorganicznych z rafinerii ropy naftowej istnieje, natomiast niewielka ilość zgromadzonych danych świadczy o tym, iż zjawisko jest mało rozpoznane i słabo opisane.

2.3 Techniki izolacji i wzbogacania lotnych związków chlorowcoorganicznych obecnych w próbkach wody przed etapem ich oznaczania

Istnieje kilka problemów, na które należy zwrócić uwagę w przypadku podejmowania próby oznaczania lotnych związków chlorowcoorganicznych w próbkach wody. Związki te mogą być obecne w próbkach w szerokim zakresie stężeń, a często wymagane jest precyzyjne oznaczenie nawet przy bardzo niskich poziomach zawartości. Ze względu na lotność tych związków, próbki charakteryzują się dużą niestabilnością, szczególnie w przypadku gdy anality są na poziomie śladów i ultraśladów. Możliwe są straty analitów podczas pobierania, transportu, przechowywania oraz podczas etapu przygotowania próbki [45].

Coraz większa częstotliwość i liczba przeprowadzanych analiz wymuszana przez obowiązujące uregulowania prawne i dyrektywy oraz dążność do zapewnienia rzetelności uzyskiwanych wyników pomiarowych stawiają przed analitykiem następujące wymagania i wyzwania:

- szybkość i prostota toku postępowania analitycznego;
- ograniczenie możliwości strat lotnych analitów;
- wartości granic oznaczalności metody niższe niż najwyższe dopuszczalne stężenia analitów w wodzie;
- oznaczenie wielu związków z grupy chlorowcopochodnych związków organicznych, przy pomocy jednej metody;
- duża odtwarzalność wyników oznaczeń.

W kolejnych podrozdziałach przedstawiono podstawowe informacje o najczęściej stosowanych technikach przygotowania próbki wody przed etapem oznaczenia związków chlorowcoorganicznych w ciekłych próbkach środowiskowych.

2.3.1 Ekstrakcja za pomocą cieczy

Na liście standardowych metodyk analitycznych zaaprobowanych przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (U.S. E.P.A.) znajdują się procedura, w której

wykorzystuje się ekstrakcję ciecz-ciecz na etapie izolacji i wzbogacania analitów [46]. Technika służy do oznaczania rozpuszczalników chloroorganicznych oraz produktów ubocznych chlorowania wody. Jako fazy odbierającej używa się eteru metylowo *tert*-butylowego (3 ml) lub pentanu (5 ml). Techniki ekstrakcji ciecz-ciecz są coraz rzadziej stosowane jako techniki przygotowania próbki wody przed oznaczeniem lotnych związków chlorowcoorganicznych ze względu na pracochłonność, duże wymagania co do zużycia rozpuszczalników organicznych oraz możliwość znacznych strat analitów podczas etapu przygotowania próbki.

2.3.2 Ekstrakcja za pomocą gazu

Analiza fazy nadpowierzchniowej polega na ekstrakcji lotnych związków z próbki wodnej do fazy gazowej znajdującej się nad nią. Istnieje wiele technicznych rozwiązań w zakresie techniki analizy fazy nadpowierzchniowej. Można wyróżnić dwa podstawowe warianty tej techniki ze względu na sposób doprowadzania do kontaktu między fazą ciekłą i fazą gazową. Można więc mówić o analizie w [47]:

- w układzie dynamicznym,
- w układzie statycznym.

Zaletą tej grupy technik jest dozowanie jedynie lotnej frakcji próbki do kolumny chromatograficznej, przez co ogranicza się możliwość jej zanieczyszczenia. Wadą tej grupy technik jest względnie niska powtarzalność wyników i duży wpływ efektów matrycowych.

Opracowano metodykę analityczną, w której wykorzystuje się technikę analizy fazy nadpowierzchniowej, służącą do jednoczesnego oznaczania dziewięciu związków chlorowcoorganicznych [48]. Oznaczenie można przeprowadzić w czasie jednej godziny, uzyskując satysfakcjonujące wartości liczbowe parametrów metrologicznych oznaczenia poszczególnych analitów (tabela 5.) z zastosowaniem detektora wychwyty elektronów. Przy zastosowaniu detektora płomieniowo-jonizacyjnego lub fotojonizacyjnego można oznaczyć obok związków chlorowcoorganicznych inne lotne związki organiczne [49]. Zastosowanie spektrometru mas, wraz z chemometryczną obróbką sygnałów analitycznych, pozwala na ominięcie etapu chromatograficznego rozdzielania związków z grupy THM i uzyskanie satysfakcjonujących parametrów walidacyjnych metodyki [50].

Technika wymywania z jednoczesnym wychwytywaniem analitów (PT) polega na przepuszczeniu strumienia gazu obojętnego przez próbkę wody. Gaz przepuszczany jest przez próbkę z natężeniem przepływu 10-50 ml/min w czasie od 1 minuty do 2 godzin [51]. Anality zostają wypłukane i wraz ze strumieniem gazu obojętnego zostają przetransportowane

do pułapki, gdzie ulegają zatrzymaniu. Stosuje się najczęściej pułapki kriogeniczne lub pułapki ze złożem sorbentu. Następnie anality podlegają desorpcji termicznej i są skierowane do kolumny chromatograficznej.

Aby oznaczyć lotne związki organiczne w próbkach, które się pienią, stosuje się system rozpylania z wychwytywaniem (ST), gdzie próbka wodna jest rozpylana w komorze i lotne anality są ekstrahowane do fazy gazowej i następnie zatrzymywane w pułapce [52].

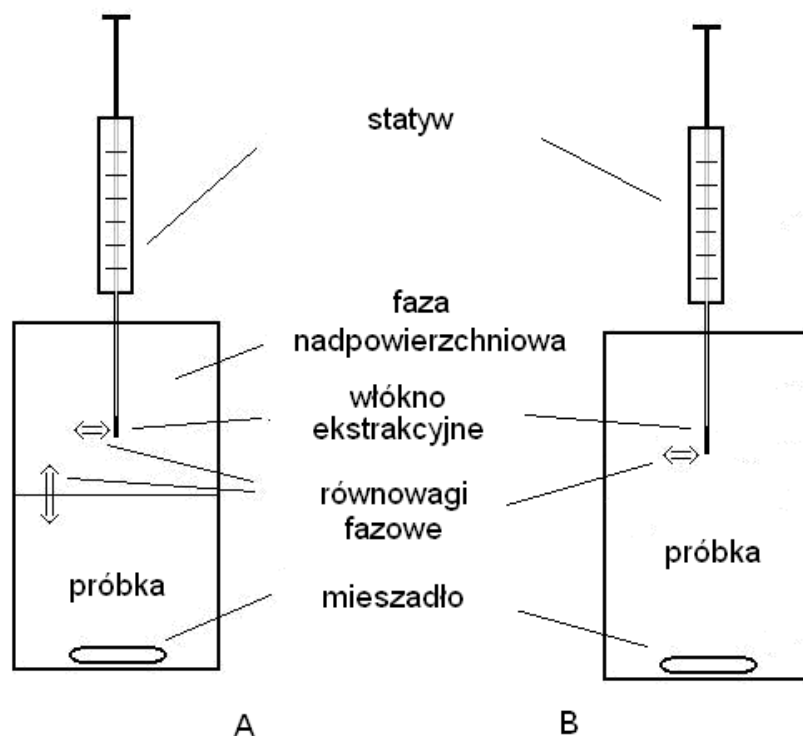
Opracowana metoda analityczna, oparta na oznaczeniu końcowym GC-ECD, służąca do oznaczania trihalometanów, charakteryzuje się małymi wartościami liczbowymi granicy oznaczalności (tabela 5.), jednak czas analizy wynoszący półtorej godziny, należy uznać za długi [53]. W porównaniu do mikroekstrakcji do fazy stałej technika wymywania analitów przy pomocy strumienia gazu obojętnego z jednoczesnym ich wychwytywaniem, charakteryzuje się niższymi granicami wykrywalności, lepszą precyzją oraz odzyskiem [54].

2.3.3 Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej

Podczas mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME) jedynie niewielka część analitów ulega zatrzymaniu na powierzchni włókna pokrytego sorbentem stałym (nie jest to ekstrakcja ilościowa tylko równowagowa). Włókno może być zanurzone w roztworze (rysunek 2. A) lub w fazie nadpowierzchniowej ponad roztworem (rysunek 2. B).

Po czasie termostatowania włókno jest umieszczane w dozowniku chromatografu i następuje wprowadzenie analitów do kolumny w trakcie procesu desorpcji termicznej. Gdy włókno ekstrakcyjne umieszczane jest bezpośrednio w próbce, jako wadę należy uznać wrażliwość włókna na obecność zawiesiny.

Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej z fazy nadpowierzchniowej została zastosowana do oznaczania trihalometanów w wodzie wodociągowej. Sorpcja analitów na włóknie trwa 30 minut i jest przeprowadzana w temperaturze 35°C, natomiast desorpcja termiczna w temperaturze 250°C [55]. Dodatek soli do roztworu (efekt wysalania) wpływa na zwiększenie wydajności ekstrakcji [56]. Zastosowanie tandemowego detektora MS-MS pozwala na uzyskanie pewności przy identyfikacji pików substancji eluujących z kolumny [57]. Parametry metrologiczne wybranych metodyk analitycznych w których wykorzystuje się technikę SPME na etapie pobierania próbek analitów i ich wprowadzania do kolumny chromatografu gazowego zestawiono w tabeli 5.



Rysunek 2. Schemat budowy zestawu służącego do mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej, gdy włókno ekstrakcyjne umieszczone jest w fazie nadpowierzchniowej (A); zanurzone jest bezpośrednio w próbce wody (B).

Tabela 5. Parametry metrologiczne metodyk analitycznych służących do oznaczania DCM, CF, 1,2-DCA, TCE i PCE w próbkach wody.

Metoda analityczna	Analit	Granica wykrywalności [µg/l]	Odzysk [%]	Precyzja jako współczynnik zmienności [%] dla stężenia 1 µg/l	Odnosnik literaturowy
LLE-GC-ECD	CF	0,055	108	34	[46]
	TCE	0,002	80	8,7	
	PCE	0,012	120	5	
HS-GC-ECD	DCM	2	148	17	[48]
	CF	0,1	98	5,8	
	TCE	0,1	94	7,2	
	PCE	0,1	91	8,2	
HS-GC-PID-FID	TCE	0,27	-	7,2	[49]
	PCE	0,24	-	8,2	
HS-GC-MS	CF	0,4	-	4,3	[58]
	1,2-DCA	0,5	-	3	
	TCE	0,3	-	4,1	
	PCE	0,2	-	5,9	
HS-MS	CF	1	-	4,5	[50]
	CF	0,5	-	4,2	

Tabela 5. – c.d.

Metoda analityczna	Analit	Granica wykrywalności [µg/l]	Odzysk [%]	Precyzja jako współczynnik zmienności [%] dla stężenia 1 µg/l	Odnosnik literatu-rowy
PT-GC-ECD	CF	0,05	125 (woda dejonizowana) 150 (woda morską)	4,5	[53]
PT-GC-MS	CF	0,2	100	2,5	[54]
	1,2-DCA	0,004	117	2,9	
	TCE	0,03	103	4,2	
	PCE	0,02	95	2,7	
ST-GC-MS	CF	0,03	-	6,2	
	TCE	0,02	-	4,8	
	PCE	0,09	-	5,1	
PT-GC-MS	CF	0,008	-	4,3	[59]
	TCE	0,003	-	4,3	
	PCE	0,004	-	7,4	
PT-GC-MS	CF	1,3	-	5,4	
	TCE	0,6	-	6,8	
PT-GC-MS-MS	PCE	3,5	-	3,6	
	CF	0,01	92	6,2	
HS-SPME-GC-ECD	CF	0,0014	111	2,6	[56]
	1,2-DCA	0,0037	60	0,6	
	TCE	0,0013	86	0,6	
	PCE	0,00008	122	10,5	
HS-SPME-GC-MS-MS	CF	0,6	73	18	[57]
	1,2-DCA	0,04	105	9	
	TCE	0,2	57	24	
	PCE	0,6	99	3	

2.3.4 Technika bezpośredniego dozowania próbki wodnej do kolumny chromatograficznej

Zastosowanie techniki bezpośredniego dozowania próbki wodnej do kolumny chromatograficznej również pozwala oznaczyć lotne związki chlorowcoorganiczne. Stosuje się dozownik typu *on-column*, który jest chłodzony przy pomocy strumienia gazu, aby zapobiec stratom analitów podczas dozowania próbki do kolumny. Przed kolumną właściwą zwykle stosuje się kolumnę dezaktywowaną (przedkolumnę), jako pułapkę retencyjną. Po wprowadzeniu próbki do przedkolumny następuje osadzenie składników próbki na jej wewnętrznej powierzchni i odparowanie próbki. Parowanie próbki powoduje, że powstałe pasmo jest szerokie. Dopiero gdy woda wraz z analitami dociera do kolumny właściwej, następuje oddzielenie analitów od wody w skutek retencji analitów poprzez oddziaływanie z fazą stacjonarną kolumny i braku tego typu oddziaływań w przypadku wody (jeżeli stosuje

się kolumny z fazą niepolarną). Retencja analitów na fazie stacjonarnej pozwala również na zawężenie pasma – początek pasma zostaje wyhamowany przez fazę stacjonarną, a koniec pasma, który jeszcze jest w przedkolumnie może „dogonić” początek pasma wprowadzonej próbki. Ograniczeniem tego sposobu prowadzenia analizy jest dozowanie próbek o małej objętości co sprawia, że długość pasma początkowego dozowanej próbki nie jest duża.

Jako dogodny system detekcji można zastosować detektor ECD, który charakteryzuje się dużą czułością wobec związków zawierających atomy fluorowców. Dzięki temu uzyskiwane granice wykrywalności i oznaczalności są niskie, pomimo braku etapu wzbogacania analitów. Uzyskiwane wartości liczbowe granic oznaczalności mieszczą się w zakresie od setnych części po kilka mikrogramów na litr wody, w zależności od struktury cząsteczki analitu [60]. Warto zwrócić uwagę, iż wartości liczbowe granic oznaczalności są niższe niż wartości maksymalnych dopuszczalnych stężeń, określonych w odpowiednich normach dotyczących jakości wody pitnej jak i powierzchniowej. Technika ta doskonale nadaje się do oznaczania lotnych związków chlorowcoorganicznych w próbkach wody wodociągowej oraz głębinowej, natomiast przeprowadzenie analizy próbki wody powierzchniowej może narażać na pewnych kłopotów, z powodu możliwości obciążenia matrycy tego typu próbek zawiesiną lub dużym ładunkiem związków humusowych [61]. Technika bezpośredniego dozowania próbki wodnej do kolumny chromatograficznej, w porównaniu do analizy fazy nadpowierzchniowej w układzie statycznym lub techniki PT charakteryzuje się dużą precyzją oznaczeń, dużymi wartościami odzysku [62].

Zastosowanie spektrometru mas jako detektora pozwala na oznaczenie także węglowodorów (np. związków z grupy BTEX) obok chlorowcoorganicznych zanieczyszczeń. Opracowana metodyka analityczna (DAI-GC-MS) pozwala na jednoczesne oznaczenie 24 lotnych związków z różnych klas chemicznych w czasie 30 minut [63]. Uzyskane granice oznaczalności poszczególnych związków mieszczą się w zakresie 0,07 – 2,8 µg/l. Problemem jest wzrost ciśnienia w detektorze podczas etapu elucji wody z kolumny chromatograficznej, który sprawia iż czułość detektora wobec związków koeluujących z wodą jest obniżona. W celu ograniczenia występowania tego problemu dozuje się raczej niewielkie objętości próbki oraz stosuje się znaczone izotopowo odpowiedniki związków koeluujących z wodą jako wzorce wewnętrzne. Ograniczeniem tej metodyki jest możliwość stosowania jedynie do próbek wody, które charakteryzują się stosunkowo nieskomplikowanym składem matrycy – próbek wody głębinowej oraz wodociągowej. W tabeli 6. przedstawiono wady i zalety różnych technik przygotowania próbek wody, przed etapem końcowym oznaczenia lotnych związków chlorowcoorganicznych.

Tabela 6. Wady i zalety różnych technik izolacji i wzbogacania lotnych związków chlorowcoorganicznych z próbek wody.

	Zalety	Wady
Ekstrakcja ciecz - ciecz	<ul style="list-style-type: none"> • prostota przeprowadzenia ekstrakcji • niedroga, łatwo dostępna aparatura 	<ul style="list-style-type: none"> • duża pracochłonność • konieczność używania dużych objętości wysokiej czystości rozpuszczalników • mały potencjał do automatyzacji • mała selektywność ekstrakcji • możliwość powstawania emulsji
Mikroekstrakcja do pojedynczej kropli	<ul style="list-style-type: none"> • wymagana niewielka objętość rozpuszczalnika • prostota przeprowadzenia ekstrakcji 	<ul style="list-style-type: none"> • kłopotliwa kalibracja, ze względu na możliwość parowania rozpuszczalnika • możliwość zerwania się kropli rozpuszczalnika z końcówki igły
Analiza fazy nadpowierzchniowej	<ul style="list-style-type: none"> • brak stosowania rozpuszczalników • prostota przeprowadzenia ekstrakcji 	<ul style="list-style-type: none"> • mała czułość • kłopotliwa kalibracja • wrażliwość na efekty matrycowe
Wymywanie analitów przy pomocy strumienia gazu obojętnego z jednoczesnym ich wychwytywaniem	<ul style="list-style-type: none"> • możliwość uzyskania niskich granic wykrywalności • brak stosowania rozpuszczalników • możliwość automatyzacji • dozowanie do kolumny chromatograficznej jedynie lotnej frakcji próbki 	<ul style="list-style-type: none"> • koszt aparatury • niemożliwa analiza próbek, które mogą się pienić
Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej	<ul style="list-style-type: none"> • brak stosowania rozpuszczalników • możliwość automatyzacji • prostota przeprowadzenia ekstrakcji 	<ul style="list-style-type: none"> • kłopotliwa kalibracja • możliwość zanieczyszczenia włókna, wrażliwość na materię zawieszoną • możliwość osadzania się wielkocząsteczkowych związków na włóknie ekstrakcyjnym, przez co jego parametry pracy ulegają stopniowemu pogorszeniu

Tabela 6.– c.d.

	Zalety	Wady
Technika bezpośredniego dozowania próbki wodnej do kolumny chromatograficznej	<ul style="list-style-type: none"> • Brak etapów izolacji i wzbogacania analitów ogranicza ryzyko strat oznaczanych związków oraz praco- i czasochłonność metody • Wysoka czułość detektora wychwyty elektronów pozwala na oznaczenie związków chlorowcopochodnych na względnie niskich poziomach stężeń, bez uprzedniego etapu wzbogacania • Ograniczenie możliwości zanieczyszczenia próbek • Wysoka powtarzalność oznaczeń • Zgodność z zasadami „zielonej chemii analitycznej”. 	<ul style="list-style-type: none"> • Wysoka granica oznaczalności względem innych dostępnych technik. W niektórych przypadkach granicę oznaczalności można nieznacznie obniżyć zwiększając objętość nastrzykiwanej próbki • Możliwość oznaczania związków, jedynie w próbkach o względnie czystych matrycach. Aby częściowo ograniczyć ten problem, stosuje się przedkolumny (nawet do 10m)

2.4 Bezpośrednie techniki analizy chromatograficznej jako narzędzie zielonej chemii analitycznej

Wiele procesów technologicznych, w tym także procesów wytwórczych realizowanych w zakładach chemicznych charakteryzuje się dużą uciążliwością środowiskową. Wprowadzanie na coraz szerszą skalę przesłanek rozwoju zrównoważonego w postaci zasad zielonej chemii do praktyki przemysłowej sprawia, że trwają intensywne poszukiwania pro środowiskowych technologii wytwarzania różnych dóbr konsumpcyjnych charakteryzujących się:

- Małą ilością odpadów w przeliczeniu na jednostkę produktu finalnego;
- Małym nakładem energetycznym;
- Prowadzenie procesu w łagodnych warunkach (temperatura, ciśnienie)

Przesłanki zrównoważonego rozwoju wprowadzane są również do praktyki laboratoryjnej. Całokształt działań na rzecz ograniczenia wpływu działalności chemików – analityków na środowisko i zdrowie ludzi opisują zasady zielonej chemii (w sposób ogólny), a przede wszystkim zasady zielonej chemii analitycznej, opisane w pracach przeglądowych

opublikowanych w opracowaniach książkowych [64], jak i czasopismach naukowych [65]. Uważa się, że przygotowanie próbki jest etapem analizy, który może negatywnie oddziaływać na środowisko w największym stopniu spośród wszystkich etapów analizy. Również chemik analityk jest najbardziej narażony na czynniki szkodliwe podczas tego etapu procedury analitycznej. Dlatego rozwiązania polegające na wprowadzaniu koncepcji zielonej chemii analitycznej do praktyki laboratoryjnej, w dużej mierze dotyczą tego etapu odpowiednich procedur analitycznych [66]. Aby ograniczyć zużycie toksycznych rozpuszczalników organicznych, ekstrakcję ciecz – ciecz zastępuje się stosując takie techniki jak:

- mikroekstrakcją do pojedynczej kropli rozpuszczalnika [67];
- ekstrakcją do fazy stałej lub mikroekstrakcją do fazy stacjonarnej [68];
- ekstrakcją gazem;
- ekstrakcją z zastosowaniem membran [69].

Innymi sposobami ograniczenia zużycia toksycznych rozpuszczalników organicznych jest wspomaganie procesu ekstrakcji czynnikami wspomagającymi, takim jak promieniowanie mikrofalowe czy ultradźwięki. Zamiast toksycznych rozpuszczalników organicznych stosuje się jako ekstrahenty ciecze jonowe lub ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym [70].

Ciekawym narzędziem zielonej chemii analitycznej wydaje się być zastosowanie bezpośrednich technik analitycznych, czyli takich, które nie wymagają etapu przygotowania próbki. Do bezpośrednich technik analitycznych można zaliczyć pomiar pH, konduktometrię, techniki oparte na zastosowaniu elektrod jonoselektywnych, część technik spektroskopowych czy immunoanalizę. Ponieważ współczesna analityka chemiczna związków organicznych oparta jest na technikach chromatograficznych, istotne jest poszukiwanie i wprowadzanie do praktyki laboratoryjnej metodyk chromatograficznych, w których nie ma etapu przygotowania próbek lub operacje związane z obróbką próbek są zredukowane do minimum.

W przypadku analizy chromatograficznej usunięcie etapu przygotowania próbki z toku postępowania analitycznego może być związane z wieloma problemami i ograniczeniami. Pominięcie etapu oczyszczania próbki sprawia, że analizie chromatograficznej poddane mogą zostać próbki o prostym składzie matrycy. Klasycznym przykładem tego typu próbek są próbki wód wodociągowych, gruntowych, opadowych i czystych wód powierzchniowych, wody butelkowanej oraz wyrobów spirytusowych. Anality obecne w badanych próbkach nie podlegają procesowi wzbogacania – w związku z tym ograniczeniem tego typu postępowania może być również uzyskiwanie względnie dużych wartości liczbowych granic oznaczalności.

Uważa się, że dozowanie próbek wody (która najczęściej jest głównym składnikiem matrycy próbki) do kolumny chromatograficznej jest przyczyną niekorzystnego procesu upływu fazy stacjonarnej z kolumny. Dlatego zalecane jest stosowanie kolumn kapilarnych z filmem fazy stacjonarnej, którą stanowi odpowiednio usieciowany polimer. Z punktu widzenia zielonej chemii analitycznej oraz rachunku ekonomicznego zastosowanie bezpośrednich technik chromatograficznych wydaje się być atrakcyjne, pomimo wyżej opisanych ograniczeń.

W przypadku chromatografii gazowej, znane są trzy typy dozowników, których stosowanie zapewnia możliwość wprowadzenia próbki do układu chromatograficznego bez etapu ich wstępnego przygotowania [71, 72]:

- dozownik „*on-column*”, który pozwala na dozowanie próbki bezpośrednio na czoło kolumny chromatograficznej,
- dozownik typu PTV, który pozwala na wzbogacenie analitów przed dozowaniem na czoło kolumny chromatograficznej przez częściowe odparowanie rozpuszczalnika,
- dozownik ze złożem sorbentu, który również pozwala na wzbogacenie analitów. Ulegają one retencji na sorbencie, natomiast rozpuszczalnik jest usuwany z dozownika przed dozowaniem analitów na czoło kolumny. Dozowanie analitów przeprowadzane jest poprzez desorpcję termiczną. Chromatograf gazowy wyposażony w detektor płomieniowo jonizacyjny, może być użyty do oznaczania węglowodorów w wodzie. Próbka o objętości nie większej niż 250 μl dozowana jest do dozownika z upakowanym sorbentem, na którym woda ulega retencji, natomiast węglowodory są wprowadzane na czoło kolumny chromatograficznej [73].

Bezpośrednie techniki analizy chromatograficznej, charakteryzują się również istotnymi zaletami. Brak etapu przygotowania próbki ma istotny wpływ na zmniejszenie opóźnienia czasowego, czyli czasu od momentu pobrania próbki do uzyskania wiarygodnej informacji analitycznej. Trzeba też pamiętać, że taki tok postępowania charakteryzuje się zdecydowanie mniejszą pracochłonnością. Sprawia to iż metody te są szczególnie atrakcyjne w przypadku rutynowych oznaczeń, gdzie często wymagane jest poddanie analizie dużej ilości próbek w krótkim czasie. Bezpośrednie metodyki analityczne są również atrakcyjne pod względem ekonomicznym. Brak etapu przygotowania próbki to również ograniczenie możliwości wypadków podczas etapu przygotowania próbki oraz ekspozycji chemika analityka na czynniki szkodliwe. Dzięki brakowi etapu przygotowania próbki możliwe jest również usytuowanie chromatografu w układzie *on-line* lub *at-line*, co daje możliwość

dalszego skrócenia opóźnienia czasowego pomiędzy momentem pobrania próbek a uzyskaniem wyniku analizy.[†]

2.5 Diagnostyczne wartości stosunków stężeń związków z grupy WWA jako narzędzie do identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń

Związki z grupy WWA emitowane są do środowiska z takich źródeł jak procesy spalania, (np. w silnikach pojazdów mechanicznych lub kotłach przemysłowych), obecne są w ropie naftowej i produktach jej przerobu. Związki z grupy WWA zawsze emitowane są do środowiska jako mieszanina, zazwyczaj kilkunastu związków. Zauważono, iż względne proporcje stężeń emitowanych związków są charakterystyczne dla poszczególnych procesów emisyjnych. W ropie naftowej oraz produktach ropopochodnych przeważają lżejsze, dwu- oraz trójpięścieniowe związki z grupy WWA, natomiast podczas procesów spalania powstają głównie cztero- i pięciopięścieniowe związki z grupy WWA.

W celu identyfikacji źródeł emisji związków z grupy WWA zastosowanie znajdują indeksy, których wartości liczbowe wyrażają stosunki stężeń dwóch związków. Związki te dobrane są w ten sposób, aby charakteryzowały się taką samą masą cząsteczkową, przez co powinny ulegać przemianom środowiskowym w możliwie podobny sposób. Założeniem stosowania tego narzędzia jest fakt, iż wartości liczbowe stosunku stężeń związków z grupy WWA pozostają stałe od momentu emisji do środowiska, aż do pobrania i analizy próbek. Oba związki stosowane w celu obliczenia charakterystycznej wartości liczbowej w podobnym stopniu powinny ulegać procesowi podziału pomiędzy poszczególne elementy i fazy środowiska:

- powietrze – pył zawieszony,
- powietrze – woda,
- woda – materia zawieszona lub osad denny,
- jak również procesom:
 - bioakumulacji,
 - biodegradacji,
 - fotodegradacji.

[†] Więcej informacji na ten temat w publikacji M. Tobiszewski, J. Namieśnik, Direct chromatographic methods in the context of green analytical chemistry. *Trends Anal. Chem.* **35**, 67-73, 2012.

Tabela 7. Charakterystyczne wartości liczbowe stosunku stężenia związków z grupy WWA, przypisane poszczególnym źródłom emisji zanieczyszczeń.

Diagnostyczny stosunek stężeń związków	Zakres wartości	Źródło emisji zanieczyszczeń	Literatura
$\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$	< 1	procesy spalania	[74]
	> 1	produkty ropopochodne	
$\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{WWA}$	~ 1	procesy spalania	[75]
FL/(FL + PYR)	< 0,5	spalanie benzyny	[76]
	> 0,5	spalanie oleju napędowego	
ANT/(ANT + PHE)	< 0,1	produkty ropopochodne	[77]
	> 0,1	procesy spalania	
FLU/(FLU + PYR)	< 0,4	produkty ropopochodne	[78]
	0,4 – 0,5	spalanie paliw płynnych	
	> 0,5	spalanie węgla, drewna i biomasy	
BaA/(BaA + CHR)	0,2 – 0,35	spalanie węgla	[79]
	> 0,35	spalanie paliw płynnych	
	< 0,2	produkty ropopochodne	[80]
	> 0,35	procesy spalania	
BaP/(BaP + BeP)	~ 0,5	cząstki pyłów blisko miejsca emisji	[81]
	< 0,5	fotoliza (starzenie cząstek)	
IcdP/(IcdP + BghiP)	< 0,2	produkty ropopochodne	[80]
	0,2 – 0,5	spalanie paliw płynnych	
	> 0,5	spalanie węgla, drewna i biomasy	
RET/(RET + CHR)	~ 1	spalanie drewna	[82]
2-metylofenantren/PHE	< 1	procesy spalania	[83]
	2 – 6	produkty ropopochodne	
$\Sigma\text{MePHE}/\text{PHE}$	< 1	produkty ropopochodne	[84]
	> 1	spalanie oleju napędowego	
BbF/BkF	2,5 – 2,9	Spalanie w hutach aluminium	

W tabeli 7. przedstawiono informacje o charakterystycznych wartościach liczbowych stosunków stężeń dla poszczególnych procesów emisji zanieczyszczeń. Najczęściej interpretacji poddawane są wartości liczbowe stosunków stężeń, w które obliczane są na podstawie stężeń niepodstawionych związków z grupy WWA: ANT/(ANT + PHE); FLU/(FLU + PYR); BaA/(BaA + CHR); IcdP/(IcdP + BghiP). Zastosowanie wartości liczbowej stosunku stężeń dwóch związków z grupy WWA jest w kwestionowane, gdyż uważa się, że jest to mało autoratywna technika identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń [85, 86, 87]. Zarówno ANT jak i BaA ulegają procesom fotodegradacji znacznie szybciej niż ich izomery, dlatego wartości liczbowe indeksów ANT/(ANT + PHE) oraz BaA/(BaA + CHR) mogą ulegać znaczącym zmianom od chwili emisji do środowiska do momentu pobrania próbki. Stosowanie tego narzędzia ma jednak duże znaczenie wtedy, gdy próbki pobrane zostały w pobliżu źródeł emisji, o dobrze zdefiniowanym profilu emisji oraz gdy źródła emisji zanieczyszczeń identyfikowane są na podstawie wartości liczbowych

FLU/(FLU + PYR) oraz IcdP/(IcdP + BghiP). Wartości liczbowe tych dwóch indeksów mogą ulegać zmianom po wyemitowaniu do środowiska jedynie w niewielkim stopniu [88].[‡]

2.6 Samoorganizujące się mapy (Mapy Kohonena)

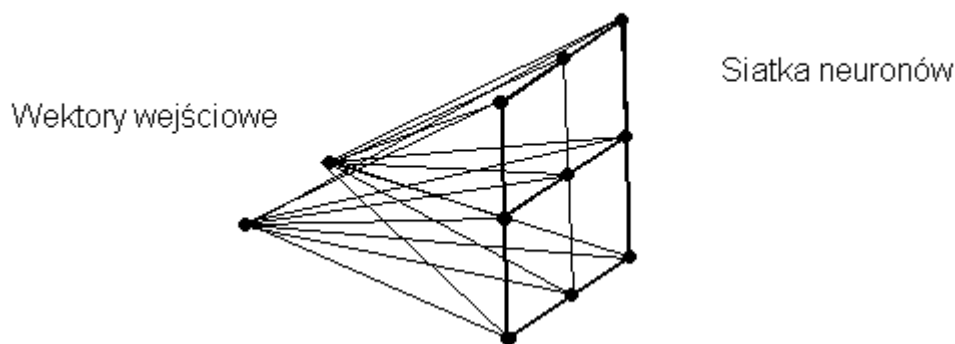
Duża ilość zgromadzonych danych pomiarowych sprawia, że interpretacja takiego zbioru danych przy pomocy klasycznej statystyki jest niełatwa, a często też niemożliwa. W przypadku interpretacji dużych zbiorów danych stosuje się wielowymiarową analizę statystyczną. Ta grupa technik statystycznych pozwala na określenie wzajemnych wewnętrznych zależności w strukturze zbioru danych wejściowych.

Techniką klasyfikacji danych, która została użyta w pracy jest technika samoorganizujących się map. Algorytm map Kohonena pozwala na mapowanie wielowymiarowego zbioru danych na dwuwymiarową siatkę z zachowaniem „topologii” zbioru danych. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono podstawy teoretyczne techniki, sposób interpretacji wyników tego typu analizy oraz przykłady zastosowań tej techniki w badaniach monitoringowych zasobów wodnych.

2.6.1 Podstawy teoretyczne techniki SOM

Samoorganizujące się mapy (SOM) znane także jako mapy Kohonena [89] to model oparty na teorii sieci neuronowych, stosowany do odnajdywania i wizualizacji zależności w wielowymiarowych zbiorach danych. W technice SOM nie ma sztywnych wymagań co do liniowości i normalnego rozkładu zmiennych, jakie są wymagane w klasycznej statystyce. Samoorganizujące się mapy, podobnie jak analiza wiązkowa czy analiza głównych składowych, jest metodą rozpoznawania wewnętrznych zależności w strukturze danych „bez nauczyciela”, czyli nie są wymagane „*a priori*” żadne informacje na temat wewnętrznej struktury zbioru danych.

[‡] Więcej informacji na ten temat w publikacji M. Tobiszewski, J. Namieśnik, PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. Environ. Pollut. **162**, 110-119, 2012.



Rysunek 3. Graficzny schemat wejść wektorowych do dwuwymiarowej sieci neuronów.

Neurony umiejscowione są na dwuwymiarowej siatce tworząc heksagony lub kwadraty. W pierwszym przypadku neuron posiada sześciu sąsiadów, natomiast w drugim przypadku ośmiu lub czterech (neurony stykające się wierzchołkami kwadratów nie zawsze uważane są za sąsiadów). Algorytm SOM oparty jest na uczeniu konkurencyjnym, aby neurony uczestniczyły w tym procesie na równych prawach, każdy z neuronów ma tyle wejść ile jest wejść w całym systemie (rysunek 3.). Wejściem do systemu jest zmienna opisująca obiekt. Zgodnie z równaniem 5/ obliczone zostaje podobieństwo każdego z neuronów (najczęściej odległość euklidesowa $\|\mathbf{x} - \mathbf{m}_i\|$) do wektora wejściowego \mathbf{x} , neuron o najlepszym dopasowaniu wag zostaje „zwycięzcą” c (jednostką najlepszego dopasowania - BMU).

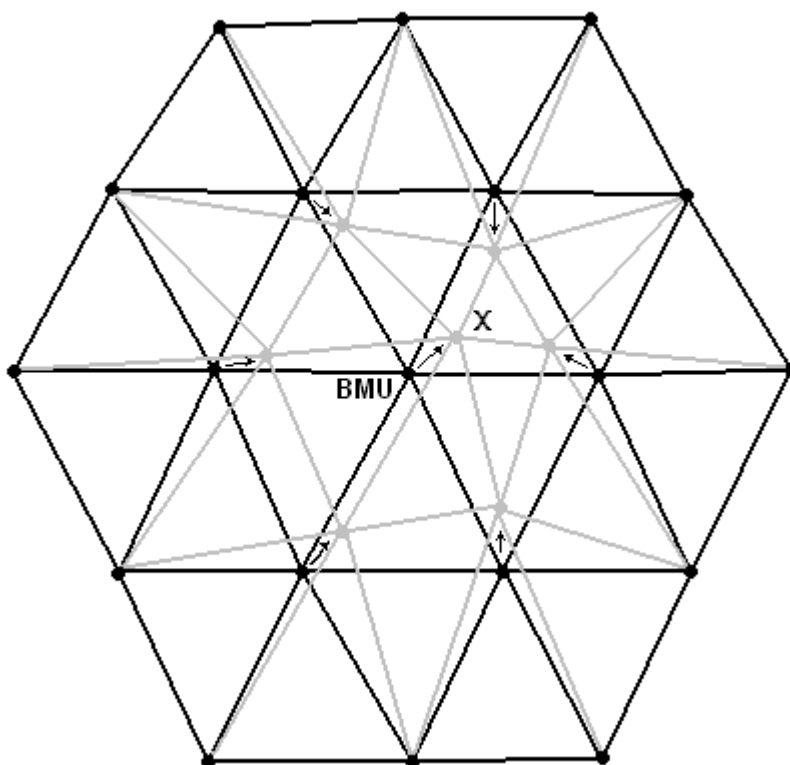
$$\|\mathbf{x} - \mathbf{m}_c\| = \min_i \{\|\mathbf{x} - \mathbf{m}_i\|\} \quad 5/$$

Zgodnie z regułą „zwycięzca bierze wszystko”, „zwycięzca” i jego najbliżsi sąsiedzi modyfikują wartości wag, aby się stać bardziej podobnym do sygnału wejściowego (rysunek 4.). W trakcie kolejnych iteracji algorytm porządkuje neurony w ten sposób, że wzajemnie podobne (o podobnych wartościach wektorów wejściowych) są usytuowane obok siebie na mapie topologicznej. Współczynnik określający zmiany w topologii mapy (współczynnik uczenia się) jest nierosnący podczas kolejnych iteracji (w czasie \mathbf{t}), tak że początkowe zmiany są znaczne, a w późniejszych fazach uczenia są one bardziej subtelne.

$$m_i(t+1) = m_i(t) + \alpha(t)h_{ci}(t)[x(t) - m_i(t)] \quad 6/$$

$\mathbf{x}(\mathbf{t})$ to wektor wejściowy, $\mathbf{h}_{ci}(\mathbf{t})$ to neurony, będące sąsiadami „zwycięzcy” c , $\alpha(\mathbf{t})$ to współczynnik uczenia się w czasie \mathbf{t} .

W ten sposób, przy pomocy algorytmu SOM, obiekty są grupowane wzajemnie ze względu na podobieństwo. Obliczenia zostały przeprowadzone przy pomocy programu Matlab z nakładką SOM Toolbox 2.0 [90].



Rysunek 4. Heksagonalna siatka neuronów (kolor czarny). Modyfikacja „zwycięzcy” (BMU) i jego najbliższych sąsiadów w kierunku wektora wejściowego X (kolor szary).

2.6.2 Interpretacja wyników zbiorów danych pomiarowych z wykorzystaniem techniki SOM

Technika SOM może służyć do wizualizacji wielowymiarowych zbiorów danych, klasyfikacji obiektów oraz zmiennych. Efektem przeprowadzenia wizualizacji zbioru danych pomiarowych z wykorzystaniem techniki SOM jest dwuwymiarowa kolorowa mapa, gdzie kolorem czerwonym przedstawione są obszary o wysokich wartościach przedstawionej zmiennej, a kolorem niebieskim obszary o niskich wartościach danej zmiennej. Z prawej strony mapy każdej zmiennej umieszczony jest kolorowy pasek, który informuje o wartościach liczbowych każdej ze zmiennych. Obecność map zmiennych o podobnym rozmieszczeniu kolorów świadczy o tym iż współczynnik korelacji zmiennych jest wysoki (wysoka korelacja może wskazywać na powiązanie zanieczyszczeń z jednym źródłem emisji). W analogiczny sposób, odwrotne rozmieszczenie kolorów na mapach (w regionie mapy o wysokich wartościach zmiennej, wartości drugiej zmiennej są niskie) wskazuje, że współczynnik korelacji jest bliski -1, co również może wskazywać na związek obu zmiennych z jednym źródłem emisji zanieczyszczeń. Zmienne statystycznie odbiegające od

innych mogą być łatwo zauważone, gdyż rozmieszczenie kolorów na ich mapie nie jest podobne do żadnego innego.

Na mapie można również przedstawić lokalizację obiektów. Korzystając z indeksu Davies'a – Bouldin'a [91] można określić optymalną liczbę zbiorów, tworzonych przez całą populację obiektów. Granice między zbiorami przedstawia się na mapie SOM przy pomocy pogrubionych linii. Miejsce przebiegu granic pomiędzy zbiorami można wyznaczyć na podstawie macierzy odległości („U-matrix”), gdyż duże odległości między obiektami są oznaczone kolorem ciemnym. Obiekty podobne do siebie umiejscowione są w obrębie jednego zbioru. O stopniu podobieństwa można również wywnioskować na podstawie odległości neuronów, w których leżą obiekty. Obecność kilku obiektów w jednym neuronie świadczy, że obiekty te są do siebie bardzo podobne.

W porównaniu do innych chemometrycznych technik klasyfikacji, takich jak analiza głównych składowych czy analiza wiązkowa, można mówić o trzech zaletach techniki SOM [92]:

- wizualizacja prezentuje pewne informacje na temat wartości zmiennej dla poszczególnych obiektów;
- można rozróżnić czy zmienne są podobne przez korelację pozytywną czy negatywną;
- łatwiej jest odnaleźć zmienne odbiegające, czyli niepodobne do innych zmiennych.

2.6.3 Zastosowanie techniki SOM w monitoringu wód powierzchniowych

Technika SOM znalazła szerokie zastosowanie w interpretacji danych pomiarowych uzyskanych podczas badań monitoringowych wód powierzchniowych. Najważniejszym zastosowaniem SOM jest określenie czasowych i przestrzennych trendów zmian stężeń zanieczyszczeń obecnych w wodach powierzchniowych. Na podstawie zbioru danych dotyczących 13 zmiennych chemicznych oznaczonych w próbkach pobranych w 41 punktach pobierania umiejscowionych na rzece Qiantang (Chiny), określono trzy profile zanieczyszczeń próbek [93]:

- zanieczyszczenia pochodzące ze ścieków komunalnych oraz wody spływne z rolnictwa;
- metale ciężkie, emitowane w trakcie procesów wydobywania i przeróbki rud;
- zanieczyszczenia pochodzące z transportu.

Przy pomocy techniki SOM dokonano klasyfikacji 60 zmiennych oznaczonych w próbkach pobranych w 232 punktach pobierania próbek wód powierzchniowych usytuowanych w Katalonii (Hiszpania), w celu oceny ich toksyczności. Punkty pobierania próbek zostały zaliczone do jednego z czterech zbiorów. Do pierwszego zbioru zaliczono 7 punktów pobierania próbek, w których dominowały zanieczyszczenia organiczne, drugi obejmował 13 punktów pobierania próbek, będących pod wpływem zanieczyszczenia metalami ciężkimi. Trzeci zbiór zawierał 76 punktów pobierania próbek, o niższych poziomach stężeń metali, a czwarty zbiór zawierał 136 próbek, które można określić jako próbki zanieczyszczone substancjami toksycznymi, pochodzącymi z wielu źródeł emisji [94]. Na podstawie wyników oznaczeń 12 parametrów jakości wody powierzchniowej, w próbkach pobranych przez 11 lat z miesięczną częstotliwością w Trieście (Włochy), dokonano klasyfikacji zarówno obiektów jak i zmiennych. Zmienne zostały zgrupowane w trzech zbiorach:

- pierwszy tworzyły trzy zmienne parametrów określających liczebność bakterii kałowych oraz mętność próbki wody;
- drugi został utworzony przez parametry powiązane z zasoleniem: chlorki, przewodność i twardość wody;
- temperatura, tlen rozpuszczony oraz azotany nie należały do żadnej z grup.

Obiekty zostały przypisane do jednego z czterech zbiorów, do trzech pierwszych zaliczono obiekty według miejsca pobierania próbek oraz pory roku, w której próbki zostały pobrane, natomiast czwarty zbiór został utworzony przez próbki pobrane w różnych punktach pobierania, a były obciążone dużym ładunkiem bakterii kałowych [95].

W celu określenia jakości wody wodociągowej pod kątem obecności trihalometanów zastosowano analizę przy pomocy techniki SOM. Pobrano 319 próbek na terytorium Kuwejtu, które przy użyciu algorytmu SOM zostały zaliczone do trzech grup. Do pierwszego zbioru należały próbki o niskiej zawartości związków z grupy THM oraz niskim przewodnictwie elektrycznym. Próbki przypisane do drugiego zbioru charakteryzowały się wysoką zawartością wszystkich czterech związków z grupy THM, natomiast próbki należące do trzeciego zbioru charakteryzowały się średnimi zawartościami związków z grupy THM. Trzy utworzone zbiory były skorelowane z geograficznym położeniem miejsc pobierania próbek [96].

Technika SOM znajduje szerokie zastosowanie w interpretacji wyników analiz próbek wód powierzchniowych, opadowych, ilościowych zależności wód opadowych, spływnych oraz powierzchniowych płynących [97]. Technika ta wykorzystywana jest również w analizie

danych dotyczących jakości powietrza, danych meteorologicznych a także interpretacji danych pozyskanych w wyniku analiz próbek gleby oraz osadów dennych [98].

3. Cel i zakres pracy

Działalność wielu zakładów przemysłowych, może być związana z emisją lotnych związków chlorowcoorganicznych do środowiska. Aby oszacować ryzyko związane z ich emisją oraz zastosować środki mające na celu ograniczenie wielkości ich emisji, konieczna jest identyfikacja źródeł emisji, poznanie ścieżek rozprzestrzeniania i losu środowiskowego tych ksenobiotyków.

Celem pracy jest opracowanie odpowiednich procedur analitycznych, które będą stanowiły narzędzie służące do uzyskiwania wiarygodnych informacji o obecności i stężeniu lotnych związków chlorowcoorganicznych w odpowiednich próbkach ciekłych pobranych na terenie i w sąsiedztwie zakładu przemysłowego, w którym emitowane są te związki.

Próbki wód i ścieków procesowych charakteryzują się złożonym, a często także zmiennym w czasie składem matrycy. Metodyki analityczne, służące do oznaczania lotnych związków chlorowcoorganicznych w próbkach tego typu, powinny spełniać kilka kryteriów:

- Selektywność;
- Odporność na efekty matrycowe;
- Brak etapu przygotowania próbki w celu zmniejszenia niebezpieczeństwa strat analitów;
- Krótki czas analizy;
- Spełnienie wymogów zielonej chemii analitycznej.

Uzyskane wyniki pomiarowe będą podstawą do:

- Określenia poziomów stężeń lotnych związków chlorowcoorganicznych w wodnych strumieniach procesowych w obrębie zakładu rafineryjnego. Podjęta zostanie również próba oszacowania wpływu procesów parowania na spadek stężeń związków po ich emisji do strumienia wodnego;
- Identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń oddziałujących na ciek wodny, znajdujący się w sąsiedztwie zakładu przerobu ropy naftowej;

- Oszacowania stopnia usuwania lotnych związków chlorowcoorganicznych podczas poszczególnych etapów oczyszczania ścieków procesowych (Istotne jest określenie etapu oczyszczania, podczas którego związki te są usuwane w największym stopniu);
- Sprawdzenia możliwość wykorzystania techniki SOM w celu wyznaczenia stopnia usuwania związków z wody podczas procesu oczyszczania w przemysłowej oczyszczalni ścieków;
- Określenia możliwości zastosowania zintegrowanego podejścia, polegającego na interpretacji wyników uzyskanych przy pomocy techniki SOM oraz wartości liczbowych diagnostycznych stosunków stężeń związków z grupy WWA, w celu identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń.

4. Część doświadczalna

4.1 Odczynniki i mieszaniny wzorcowe

Podczas oznaczeń stosowano następujące roztwory zawierające mieszaniny substancji wzorcowych:

- Mieszanina lotnych związków chlorowcoorganicznych (stężenie każdego z analitów w mieszaninie: 100 µg/ml) (Ultra Scientific, USA)
 - chloroprop-2-en
 - bromodichlorometan
 - bromoform
 - tetrachlorek węgla
 - chlorobenzen
 - chloroetan
 - chloroform
 - chlorometan
 - dibromochlorometan
 - 1,2-dibromo-3-chloropropan
 - 1,2-dibromoetan
 - dibromometan
 - 1,2-dichlorobenzen
 - 1,3-dichlorobenzen
 - 1,4-dichlorobenzen
 - trans-1,4-dichloro-2-buten
 - dichlorodifluorometan
 - 1,1-dichloroetan
 - 1,2-dichloroetan
 - 1,1-dichloroeten

- trans-1,2-dichloroeten
- 1,2-dichloropropan
- cis-1,3-dichloropropen
- trans-1,3-dichloropropen
- jodometan
- chlorek winylu
- dichlorometan
- 1,1,1,2-tetrachloroetan
- 1,1,2,2-tetrachloroetan
- tetrachloroeten
- 1,1,1-trichloroetan
- 1,1,2-trichloroetan
- trichloroeten
- trichlorofluorometan
- 1,2,3-trichloropropan
- mieszanina 16 związków z grupy WWA w dichlorometanie, (stężenie każdego z analitów w mieszaninie: 2000 µg/ml) (*Restek Corporation – USA*):
 - Naftalen
 - Benzo(b)fluoranten
 - Indeno(123-cd)piren
 - Acenaftylen
 - Benzo(a)antracen
 - Benzo(k) fluoranten
 - Dibenzo(ah)antracen
 - Acenaften
 - Chryzen
 - Benzo(a)piren
 - Benzo(ghi)perylene
 - Fluoren
 - Piren
 - Fluoranten
 - Antracen
 - Fenantren
- certyfikowany wzorzec Benzo[a]antracen-D12 w dichlorometanie (stężenie analitu w roztworze: 2000 µg/ml) (*Supelco, USA*),
- certyfikowany wzorzec Naftalen-D8 w dichlorometanie (stężenie analitu w roztworze: 2000 µg/ml) (*Supelco, USA*),
- Aniony nieorganiczne, każdy roztwór wzorcowy 1000 mg/l (*Merck, Niemcy*):
 - Chlorki
 - Bromki
 - Fluorki
 - Azotany
 - Siarczany
 - Fosforany

Inne odczynniki stosowane w trakcie badań:

- wodór (czystość 99,8 %)
- azot (czystość 99,99 %)
- hel (czystość 99,99 %)
- dichlorometan (czystość 99,9%, Merck – Niemcy),
- metanol (czystość 99,8%, Merck – Niemcy),

4.2 Aparatura

4.2.1 Chromatograf gazowy z detektorem wychwytu elektronów (GC-ECD)

Analizy przeprowadzono przy pomocy chromatografu gazowego (Carlo Erba, Włochy), wyposażonego w detektor wychwytu elektronów. W tabeli 8. przedstawiono parametry pracy chromatografu gazowego.

Tabela 8. Podstawowe parametry pracy zestawu DAI-GC-ECD.

Dozowanie próbki	Bezpośrednio do kolumny chromatograficznej („On-column”)
Objętość dozowanej próbki	2 μ l
Kolumna chromatograficzna	Zb-624 (60m; 0,32mm) (Phenomenex, USA) przedkolumna (~2 m) oraz kolumna zabezpieczająca (~1 m)
Gaz nośny	Wodór
Ciśnienie gazu nośnego	130 kPa
Temperatura pracy detektora	330°C
Gaz pomocniczy do detektora	Azot

4.2.2 Chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas (GC-MS)

Stosowano chromatograf wyposażony w dozownik typu „on-column” oraz kolumnę Rtx-5MS. Wzorce wewnętrzne (deuterowany naftalen i deuterowany bezno[a]antracen) były dodawane do próbki po jej pobraniu [99]. W tabeli 9. przedstawiono warunki pracy układu GC-MS.

Tabela 9. Warunki pracy układu GC-MS w trakcie prowadzonych analiz.

System dozowania	Dozownik split – splitless z automatycznym podajnikiem próbek Autosampler Agilent Technologies 7683B
Objętość dozowanej próbki	2 μ l
Gaz nośny	Hel (70 kPa)
Temperatura złącza	280°C
Kolumna	Rtx – 5MS (30m; 0,25mm; 0,25 μ m)
Detektor	Agilent Technologies 5975C z jonizacją elektronową (EI) pracujący w trybie SIM
System integrujący	MSD ChemStation
Program temperaturowy	40°C do 120°C (40°C /min); do 280°C (5°C /min)

4.2.3 Chromatograf jonowy

Aniony nieorganiczne były oznaczane przy pomocy chromatografu jonowego typu ICS-1100 z detektorem konduktometrycznym (Dionex, USA) (tabela 10.). Analizę ilościową przeprowadzono metodą krzywej wzorcowej, mieszaniny roztworów wzorcowych przygotowywano przez rozcieńczanie roztworów wzorcowych podstawowych wodą ultraczystą.

Tabela 10. Warunki pracy chromatografu jonowego podczas przeprowadzania oznaczeń anionów.

Kolumna	Ion Pac [®] AS16 – 3×250 mm
Eluent/natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej	1,4/4,5 mM HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻ 0,3 ml/min
Supresor	Samoregenerujący się supresor ASRS [®] 300 (2 mm)
Detektor	Konduktometryczny
Objętość dozowanej próbki	5 µl
Czas analizy	16 min

4.3 Procedury analityczne

4.3.1 Metodyka pobierania i przechowywania próbek

Próbki wód i ścieków były pobierane na terenie lub w sąsiedztwie zakładu przemysłowego. Próbki, poddawane analizie na obecność lotnych związków chlorowcoorganicznych, pobierano do próbników z ciemnego szkła „pod korek”, tj. bez fazy gazowej w próbniku (próbka wodna wypełniała całą objętość próbника). Takie postępowanie ma na celu zapobieżenie stratom analitów w czasie transportu i przechowywania próbek. Pobrane próbki transportowano w przenośnej lodówce do laboratorium, gdzie również były przechowywane w temperaturze 4°C. Próbki były poddawane analizie tak szybko jak to było możliwe, najpóźniej w kolejnym dniu po ich pobraniu.

Próbki wody pobierano zanurzając pod powierzchnię wody metalowy pojemnik (w celu oznaczenia zawartości zanieczyszczeń organicznych) lub pojemnik z tworzywa sztucznego (w celu oznaczenia zawartości zanieczyszczeń nieorganicznych). Temperatura wody była mierzona *in-situ*, przy pomocy wielofunkcyjnego urządzenia przenośnego. Próbki w zależności od rodzaju analitów pobierano do następujących pojemników:

- butla z ciemnego szkła (o pojemności 1 dm³) – oznaczanie zawartości zanieczyszczeń z grupy WWA;
- naczynie z ciemnego szkła (o pojemności 50 ml) – oznaczanie zawartości lotnych związków chlorowcoorganicznych;
- naczynie z tworzywa sztucznego (o pojemności 200 ml) – oznaczanie zawartości anionów nieorganicznych.

Naczynia, których używano do pobierania próbek w celu oznaczenia zawartości lotnych związków chlorowcoorganicznych i anionów nieorganicznych były przepłukiwane kilkukrotną objętością próbki przed pobraniem. Naczynia, do których pobrano próbki w celu oznaczenia zanieczyszczeń z grupy WWA, nie były przemywane próbką przed etapem pobrania próbek, aby zapobiec sorpcji tych związków na ścianie naczynia i w rezultacie ich wzbogacenia w próbce.

4.3.2 Procedura przygotowania próbek do analizy z wykorzystaniem zestawu GC-MS

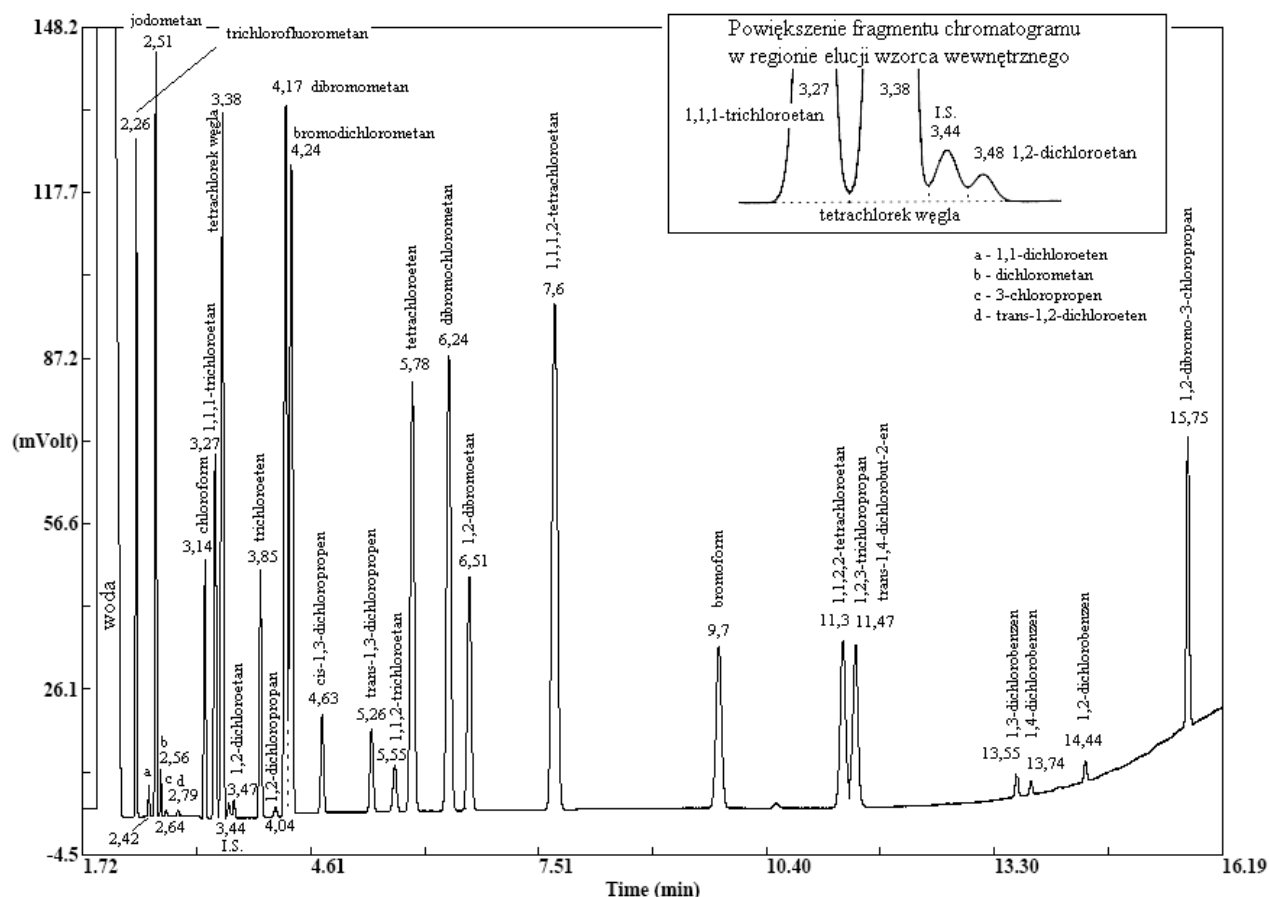
W celu izolacji i wzbogacenia analitów przeprowadzono ekstrakcję ciecz-ciecz. Ekstrakcję przeprowadzano nie później niż dwie godziny po pobraniu próbek w tych samych naczyniach, do których pobrano próbki. Ekstrahowano 30 ml dichlorometanu poprzez wytrząsanie przez godzinę czasu. Następnie oddzielono fazę organiczną i zredukowano jej objętość do 1 ml przez odparowanie nadmiaru rozpuszczalnika w strumieniu gazu obojętnego. Tak przygotowane ekstrakty rozpuszczalnikowe próbek przechowywano w temperaturze –8°C zanim zostały poddane analizie chromatograficznej. Na etapie oznaczeń końcowych wykorzystano chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas.

5. Wyniki badań

5.1 Metodyka analityczna DAI-GC-ECD

W ramach opracowania procedury analitycznej dokonano doboru parametrów pozwalających na rozdzielanie chromatograficzne analitów w możliwie krótkim czasie. Na rysunku 5. przedstawiono chromatogram uzyskany w wyniku analizy próbki mieszaniny wzorcowej roztworów poszczególnych substancji. Woda eluuje jako szeroki pik pomiędzy 1,8 a 2,05 minutą. Po elucji substancji o największym czasie retencji kolumna jest wygrzewana w temperaturze 200 °C przez 5 minut aby usunąć z niej mniej lotne związki organiczne.

Substancje, określone w Ramowej Dyrektywie Wodnej UE, jako priorytetowe lub niebezpieczne (dichlorometan, 1,2-dichloroetan, trihalometany, tetrachloroeten oraz trichloroeten) są dobrze rozdzielone od innych związków. Związki eluujące w 11,47 minucie, 1,2,3-trichloropropan oraz trans-1,4-dichloro-2-buten pozostają nierozdzielone.



Rysunek 5. Chromatogram uzyskany w wyniku analizy próbki mieszaniny wzorcowej lotnych związków chlorowcoorganicznych z wykorzystaniem procedury DAI-GC-ECD.

5.1.1 Parametry metrologiczne opracowanej procedury

Wartości liczbowe granic wykrywalności poszczególnych analitów zostały obliczone korzystając z następujących zależności:

$$LOD = \frac{3,3 \times s}{b} \quad /7$$

gdzie: s – odchylenie standartowe wyrazu wolnego krzywej kalibracyjnej lub szcztkowe odchylenie standartowe krzywej kalibracyjnej, b – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej [16].

Wartości liczbowe LOD zostały przyjęte jako wartość średnia odchylenia standardowego wyrazu wolnego uzyskanej krzywej kalibracyjnej oraz szczytkowego odchylenia standardowego krzywej kalibracyjnej. Obliczenia wartości liczbowej parametru LOD zostały przeprowadzone na podstawie trzypunktowej krzywej kalibracyjnej – sześć powtórzeń analitycznych dla każdego punktu. Wartości LOD uznano za poprawne jeżeli spełnione zostały warunki:

$$10 \times \text{LOD} > C_{\min} \quad /8$$

$$\text{LOD} < C_{\min} \quad /9$$

gdzie C_{\min} to stężenie analitu w roztworze wzorcowym o najniższym stężeniu analitu. Wartości liczbowe granic oznaczalności poszczególnych analitów zostały obliczone według równania:

$$\text{LOQ} = 3 \times \text{LOD} \quad /10$$

Granice wykrywalności poszczególnych analitów mieszczą się w zakresie od 0,03 µg/l dla jodometanu do 3,9 µg/l dla 1,4-dichlorobenzenu (tabela 11). Duża czułość detektora ECD wobec związków chlorowcoorganicznych pozwala na uzyskanie względnie niskich granic wykrywalności bez etapu wzbogacania analitów.

Precyzja metodyki została wyrażona jako współczynnik zmienności obliczony dla 7 powtórzeń ($n = 7$), według równania:

$$\text{CV} = \frac{\text{SD}}{\bar{X}} \times 100\% \quad /11$$

Gdzie SD to odchylenie standardowe pola powierzchni pod pikiem, \bar{X} to średnie pole powierzchni pod pikiem chromatograficznym.

Uzyskane niewielkie wartości liczbowe współczynników zmienności dla większości analitów, mieszczące się w zakresie od 1,6 do 12%, świadczą iż opracowana metodyka jest precyzyjna. Duże wartości liczbowe współczynników zmienności uzyskano dla dichlorobenzenu, 1,1-dichloroetenu, 1,2-dichloropropanu oraz 1,1,2-trichloroetanu.

Czułość metodyki można wyrazić za pomocą wartości współczynnika kierunkowego krzywej kalibracyjnej każdego z analitów. Aby określić liniowość odpowiedzi detektora, wartość odpowiedzi detektora dla danego stężenia analitu w mieszaninie wzorcowej została podzielona przez stężenie analitu. Liniowość odpowiedzi detektora była określona wtedy, gdy “względne odpowiedzi” detektora były stałe w funkcji stężenia. Górna granica zakresu

liniowości jest wyższa dla związków, wobec których detektor charakteryzuje się mniejszą czułością.

Tabela 11. Podstawowe parametry walidacyjne metodyki oznaczania poszczególnych analitów w próbkach wody.

Analit	LOD	LOQ	Górna granica liniowości odpowiedzi detektora ($\mu\text{g/l}$)	r^2	b	CV [%] na poziomie 1 $\mu\text{g/l}$ (*na poziomie 20 $\mu\text{g/l}$)
	$\mu\text{g/l}$					
Trichlorofluorometan	0,08	0,24	100	0,9862	46006	3,6
1,1-dichloroeten	0,26	0,78	200	0,9819	3970	8,1
Jodometan	0,03	0,09	100	0,9910	52284	3,1
Dichlorometan	0,6	1,8	200	0,9972	943	1,8*
1,1-dichloroetan	5,2	15,6	200	0,9296	422	4,3*
Chloroform	0,05	0,15	100	0,9988	25434	3,3
1,1,1-trichloroetan	0,043	0,13	100	0,9985	57932	3,8
Tetrachlorek węgla	0,07	0,21	100	0,9962	97377	4,1
1,2-dichloroetan	0,33	1,0	200	0,9987	1615	3,9
Trichloroeten	0,036	0,11	100	0,9962	41623	3,8
1,2-dichloropropan	1,4	4,2	200	0,9961	1466	12*
Dibromometan	0,035	0,1	100	0,9910	68258	1,8
Bromodichlorometan	0,014	0,042	100	0,9924	74217	3,0
<i>cis</i> -1,3-dichloropropen	0,15	0,45	200	0,9951	12720	3,7
<i>trans</i> -1,3-dichloropropen	0,16	0,48	200	0,9983	11708	3,7
1,1,2-trichloroetan	0,15	0,45	200	0,9996	7740	6,4
Tetrachloroeten	0,024	0,072	100	0,9988	114524	3,7
Dibromochlorometan	0,025	0,075	100	0,9969	76496	1,6
1,2-dibromoetan	0,05	0,15	100	0,9979	37825	3,9
1,1,1,2-tetrachloroetan	0,028	0,084	100	0,9966	123321	1,8
Bromoform	0,04	0,12	100	0,9994	37074	1,7
1,1,2,2-tetrachloroetan	0,14	0,42	100	0,9998	38822	6,4
1,3-dichlorobenzen	3,5	10,6	200	0,9929	3704	6,8*
1,4-dichlorobenzen	3,9	12	200	0,9956	1816	7,3*
1,2-dichlorobenzen	2,7	8,1	200	0,9982	2748	5,8*
1,2-dibromo-3-chloropropan	0,17	0,51	100	0,9960	28892	4,3

5.1.2 Efekty matrycowe

Aby określić wpływ efektów matrycowych na odpowiedzi detektora, do próbek wody ultraczystej, chłodniczej, procesowej oraz ścieku zaolejonego dodano znane ilości analitów, tak aby otrzymać stężenie każdego z analitów na poziomie 50 $\mu\text{g/l}$. Próbki wody zostały pobrane w odpowiednich punktach pobierania próbek w obrębie zakładu przemysłowego.

W tabeli 12. przedstawiono znormalizowane odpowiedzi detektora dla analitów obecnych w badanych próbkach wody o różnym składzie matrycy. Normalizacja została przeprowadzona przez podzielenie wartości średniej odpowiedzi detektora oraz jej odchylenia standardowego dla każdego analitu przez wartość średnią odpowiedzi detektora uzyskaną w wyniku analizy próbki wzorcowej przygotowanej przez rozcieńczenie handlowego roztworu wzorcowego w wodzie ultraczystej. Pięć powtórzeń pomiarów analitycznych zostało przeprowadzonych w celu obliczenia odchylenia standardowego. Wyniki badań zestawione w tabeli 12. mogą być podstawą do stwierdzenia, że skład matrycy analizowanych próbek wody nie wpływa znacząco na odpowiedzi detektora wychwyty elektronów. Odpowiedzi detektora wychwyty elektronów uzyskane w przypadku analizy próbek ścieku zaolejonego są niższe niż te, uzyskane w przypadku analizy próbek wody ultraczystej. Przyczyną może być zjawisko podziału analitów pomiędzy wodę, a obecną w próbce fazę olejową. Oznaczenie lotnych związków chlorowcoorganicznych w próbkach ścieków zaolejonych wymaga zastosowania wzorca wewnętrznego.

Tabela 12. Odzysk (%) poszczególnych analitów obliczony w oparciu o wyniki badań próbek wody o różnym składzie matrycy (n = 5).

Analit	Woda ultraczysta		Woda chłodnicza		Woda procesowa		Ściek zaolejony	
	Średnia	Odch. Std.	Średnia	Odch. Std.	Średnia	Odch. Std.	Średnia	Odch. Std.
Trichlorofluorometan	100	5,8	90	1,5	101	6,7	89,3	3,9
1,1-dichloroeten	100	7,1	91,1	3,3	100,3	6,8	90,9	4
Jodometan	100	2,7	97,1	4,9	100,4	3,1	84,7	4,9
1,1-dichloroetan	100	6,5	94,3	13,6	102,3	7,9	82,8	3,8
Chloroform	100	3,2	95,2	4,7	100,4	3,6	87,9	2,6
1,1,1-trichloroetan	100	5,2	95,4	6,1	100,1	4,3	87,3	3,7
Tetrachlorek węgla	100	4,7	95,3	3,8	99,6	4,0	86,8	5,3
1,2-dichloropropan	100	6	93,2	4,2	85,4	5,9	76,4	3,3
Dibromometan	100	2,3	95,3	1,6	98	2,6	77,3	0,8
Bromodichlorometan	100	1,9	96,5	3	99,6	2,9	73,4	0,5
<i>cis</i> -1,3-dichloropropen	100	2,4	95,2	3,1	100,7	5,3	67,5	3,2
<i>trans</i> -1,3-dichloropropen	100	2,9	94,5	1,5	100,6	4	70,5	2,9
1,1,2-trichloroetan	100	3,3	94,7	1,3	99,9	4,3	75,6	3,1
Tetrachloroeten	100	5	98,2	7,5	100,2	4,4	70,2	6
Dibromochlorometan	100	2,7	95,9	2,1	99,6	3,5	76,6	1,6
1,2-dibromoetan	100	3,4	94,9	1,6	99,9	2,8	81,4	1,8
1,1,1,2-tetrachloroetan	100	2,2	99	5,2	99,7	3	77,3	2,9
Bromoform	100	3,6	97,9	4,3	99,1	3,4	77	1,4
1,1,2,2-tetrachloroetan	100	5,9	101,9	4,7	100,8	4,2	75,3	3,5
1,3-dichlorobenzen	100	2,1	104	9,6	99,5	4,6	66,9	15,3

Tabela 12. – c.d.

Analit	Woda ultraczysta		Woda chłodnicza		Woda procesowa		Ściek zaolejony	
	Średnia	Odch. Std.	Średnia	Odch. Std.	Średnia	Odch. Std.	Średnia	Odch. Std.
1,4-dichlorobenzen	100	14,5	114,9	17,4	106	11,8	83,5	20,6
1,2-dichlorobenzen	100	15,1	97,4	11,5	96,2	8,7	72,9	13,5
1,2-dibromo-3-chloropropan	100	4,6	98	3,4	99,5	3,1	87,3	2,1

5.1.3 Deuterowany 1,2-dichloroetanu jako wzorzec wewnętrzny

W analityce środowiskowej stosowanie związków, pełniących rolę wzorca wewnętrznego jest powszechne. Deuterowany 1,2-DCA może być atrakcyjnym związkiem, pełniącym rolę wzorca wewnętrznego, gdyż nie może występować naturalnie w próbkach, natomiast ulega przemianom fizykochemicznym w podobnym stopniu co oznaczane związki. Stosowanie D₄-1,2-DCA jako wzorca wewnętrznego nie nastęca problemów, przy zastosowaniu spektrometru mas jako detektora, ze względu na możliwość identyfikacji związków. Przy stosowaniu innych detektorów niż spektrometr mas nie da się rozróżnić pików D₄-1,2-DCA od pików protonowanych związków chlorowcoorganicznych. Dlatego istotne jest aby pik odpowiadający związkowi deuterowanemu był dobrze rozdzielony od innych pików.

Chromatograficzne rozdzielenie deuterowanego i protonowanego 1,2-DCA jest możliwe dzięki odwrotnemu efektowi izotopowemu (ang. *“inverse isotopic effect”*), obserwowanemu w gazowej chromatografii podziałowej [100]. Długość wiązania chemicznego deuteru z węglem jest mniejsza niż wiązania wodoru z węglem. Krótsze wiązanie deuteru z węglem sprawia, że objętość molowa deuterowanego związku jest mniejsza niż protonowanego odpowiednika. Mała objętość molowa (nie masa molowa) odpowiada za większą lotność deuterowanego związku. Temperatura wrzenia benzenu wynosi 80,1 °C a D₆-benzenu wynosi 79,1 °C. Temperatury wrzenia toluenu i D₈-toluenu wynoszą odpowiednio 110,6 i 109,0 °C [101]. Różnica lotności pomiędzy deuterowanymi i protonowanymi odpowiednikami związków, zależy od liczby protonów zastąpionych cięższymi izotopami. W dichloroetanie cztery protony mogą być zastąpione atomami deuteru, co wpływa na różnice w lotności obu związków w stopniu pozwalającym na uzyskanie rozdzielenia chromatograficznego tych związków.

Czas retencji D₄-1,2-DCA wynosi 3,44 min, a CT oraz 1,2-DCA odpowiednio 3,38 oraz 3,48 minuty. Stosowanie D₄-1,2-DCA jako wzorca wewnętrznego jest możliwe gdy stężenie 1,2-DCA w próbce wody nie przekracza ~ 100 µg/l. W przeciwnym wypadku 1,2-

DCA oraz D₄-1,2-DCA mogą pozostać nierozdzielone. Również pik chromatograficzny CT, gdy związek ten występuje w dużym stężeniu, może być słabo rozdzielony od piku D₄-1,2-DCA. Istnieje również pewne ryzyko, że w czasie 3,44 minuty może koeluować inny związek, będący substancją przeszkadzającą. Ryzyko, iż w próbce będzie obecny lotny związek chlorowcoorganiczny na poziomie stężeń rzędu µg/l, inny niż jeden z analitów lub związek organiczny zawierający tlen lub siarkę, na poziomie stężeń rzędu kilku- lub kilkudziesięciu mg/l (tak aby detektor wychwyty elektronów był w stanie go wykryć), wydaje się być niewielkie.

5.1.4 Ocena „zieloności” opracowanej metodyki analitycznej

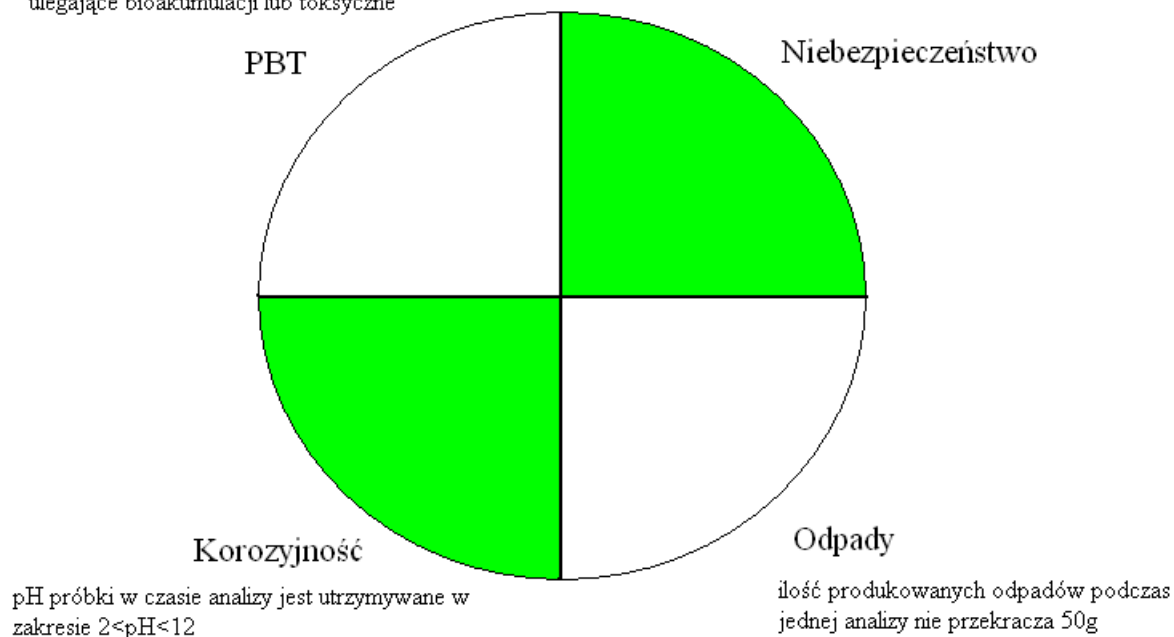
Dla ułatwienia dobrania procedur analitycznych, stosowanych w analizie próbek środowiskowych opracowano bazę danych NEMI. Baza danych jest ogólnie dostępna w internecie [102] i zawiera dane dotyczące ponad tysiąca metodyk analitycznych, opisanych według podstawowych parametrów metrologicznych dla poszczególnych analitów. Każda metodyka została również opisana symbolem profilu „zieloności”. Jego graficzną formą jest koło podzielone na cztery równe części. Każdej z części koła przypisana jest kategoria, określająca „zieloność” metodyki (rysunek 6.) [103].

Jeżeli kryterium kategorii określającej „zieloność” metodyki zostało spełnione, pole odpowiadające kategorii jest wypełnione kolorem zielonym. Odpowiednio wypełniony symbol „zieloności” niesie łatwe do odczytania informacje o uciążliwości środowiskowej metodyki analitycznej.

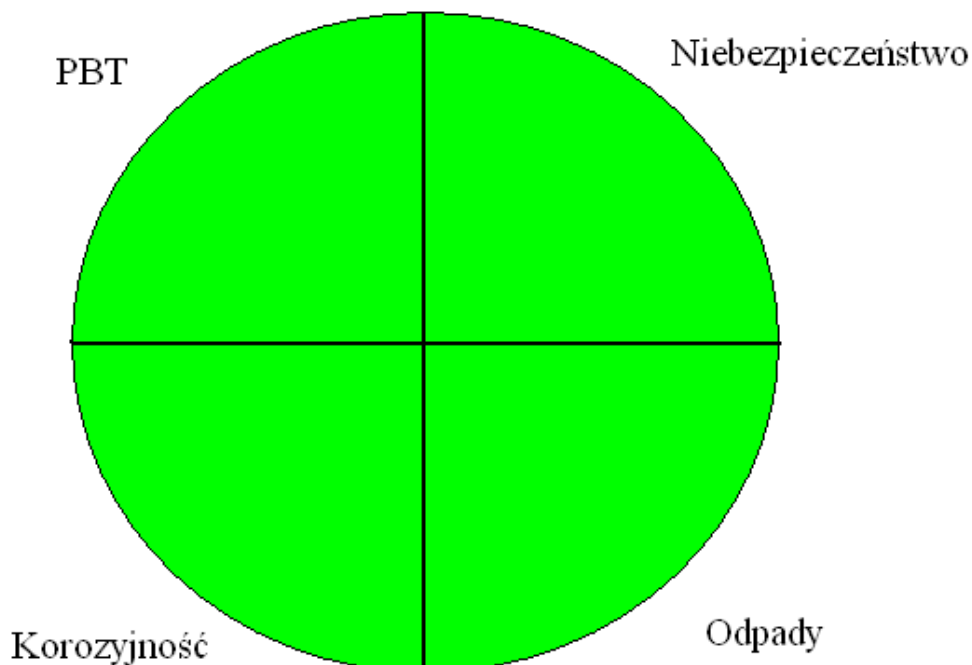
Wykorzystanie procedury DAI-GC-ECD w praktyce analitycznej nie wymaga stosowania związków, będących trwałymi zanieczyszczeniami środowiska, ulegających bioakumulacji, toksycznych lub niebezpiecznych. Środowisko podczas analizy nie jest agresywne i nie są produkowane odpady stałe, zatem wszystkie pola symbolu przypisane odpowiednim kategoriom są wypełnione kolorem zielonym. Na rysunku 7. przedstawiono odpowiednio wypełniony symbol profilu „zieloności” opracowanej metodyki DAI-GC-ECD.

Odczynniki stosowane w celu oznaczenia danego związku w próbce nie są definiowane jako trwałe w środowisku, ulegające bioakumulacji lub toksyczne

Odczynniki stosowane w celu oznaczenia związku w próbce nie są obecne na liście substancji niebezpiecznych



Rysunek 6. Przykładowy symbol profilu „zieloności” zgodnie z NEMI. Obok każdego z pól przedstawiono kryteria jakie muszą zostać spełnione aby metodyka była zielona. Kryteria zieloności zostały wypełnione jedynie dla pól „Korozyjność” oraz „Niebezpieczeństwo”.



Rysunek 7. Odpowiednio wypełniony symbol zgodnie z NEMI dla opracowanej metodyki DAI-GC-ECD, niosący podstawowe informacje na temat aspektów jej „zieloności”.

Innym sposobem oceny „zieloności” metodyki analitycznej jest EKOSKALA [104]. Metoda oceny uciążliwości środowiskowej wzorowana jest na EKOSKALI, służącej do określenia „zieloności” syntez związków organicznych. Aby wyrazić „zieloność” metodyki przy pomocy EKOSKALI należy obliczyć liczbę punktów dla danej metodyki analitycznej, gdzie wartość 100 oznacza, że metodyka jest przyjazna środowisku, natomiast wartość 0 oznacza, że metodyka jest uciążliwa dla środowiska.

Tabela 13. Punkty karne oraz całkowita liczba punktów według EKOSKALI dla opracowanej metodyki DAI-GC-ECD.

Odczynniki	
Metanol (służący do czyszczenia strzykawki przed dozowaniem próbki)	1 (ilość <10 ml) × 3 (trzy piktogramy zagrożeń – toksyczny, palny, niebezpieczny dla zdrowia) × 2 („zagrożenie”) = 6
Aparatura analityczna	
Chromatograf gazowy	1 (zużycie energii <1,5 kWh)
Całkowita liczba punktów karnych: 7	
Liczba punktów na ekoskali: 93	

W celu obliczenia wartości liczbowej EKOSKALI od wartości bazowej 100 punktów odejmuje się punkty karne, które „przydzielane” są metodyce gdy:

- Stosuje się toksyczne lub niebezpieczne odczynniki. Liczba punktów zależy od ilości użytego odczynnika i od liczby piktogramów zagrożeń odnoszących się do danego odczynnika. Jeżeli piktogram opisany jest słowem „zagrożenie” liczba punktów karnych mnożona jest × 2, w przypadku opisu piktogramu przy pomocy słowa „ostrzeżenie” nie stosuje się mnożnika;
- Urządzenie kontrolno - pomiarowe zużywa znaczne ilości energii podczas cyklu analitycznego;
- Następuje emisja par rozpuszczalników;
- Powstają odpady w toku procedury analitycznej.

Wyniki obliczeń liczby punktów na EKOSKALI dla opracowanego rozwiązania analitycznego przedstawiono w tabeli 13. Biorąc pod uwagę fakt, że liczba uzyskanych punktów na EKOSKALI jest większa niż 75, metodyka została zaliczona do kategorii prośrodowiskowych („zielonych”) procedur analitycznych.

5.1.5 Porównanie parametrów metrologicznych metodyki DAI-GC-ECD z parametrami innych metodyk analitycznych.

W tabeli 14. zestawiono podstawowe parametry różnych procedur analitycznych służących do oznaczania lotnych związków chlorowcoorganicznych. Uzyskane wartości liczbowe współczynników zmienności CF, 1,2-DCA i PCE dla techniki DAI-GC-ECD są małe w porównaniu do innych technik analitycznych. Granice wykrywalności CF i PCE (związków zawierających wiele atomów chloru) są niskie, zwłaszcza w porównaniu do metodyk opartych o technikę analizy fazy nadpowierzchniowej w układzie statycznym. Wartość liczbową granicy wykrywalności 1,2-DCA jest duża w porównaniu do innych technik. Zastosowanie techniki DAI-GC-MS pozwala na osiągnięcie trzy razy mniejszej granicy wykrywalności 1,2-DCA, jednak objętość dozowanej do kolumny chromatograficznej próbki była 5 razy większa.[§]

Tabela 14. Parametry metrologiczne różnych procedur analitycznych wykorzystywanych do oznaczania lotnych związków chlorowcoorganicznych.

Analit	Technika przygotowania próbek	Detektor	Objętość próbki	LOD [$\mu\text{g/l}$]	CV [%]	Odnosnik literaturowy
CF	DAI	ECD	2 μl	0,05	3,3	Obecna praca
	DAI	MS	10 μl	0,07	3,9	[63]
	LPME	μECD	20 ml	0,2	2	[105]
	LPME	MS	9 ml	0,5	4,8	[106]
	SPME	MS	-	0,078	11,8	[107]
	PT	MS	10 ml	kilka ng/l	<10	[108]
	HS	ECD	8 ml	0,1	5,8	[109]
	PT	MS	15 ml	0,02	4,2	[110]
1,2-DCA	DAI	ECD	2 μl	0,33	3,9	Obecna praca
	DAI	MS	10 μl	0,11	7,6	[63]
	SPME	MS	-	0,065	2,9	[107]
	PT	MS	15 ml	0,002	7,4	[110]
PCE	DAI	ECD	2 μl	0,024	3,7	Obecna praca
	DAI	MS	10 μl	0,2	10	[63]
	SPME	MS	-	0,044	4,4	[107]
	PT	MS	10 ml	low ng L ⁻¹	<10	[108]
	HS	ECD	8 ml	0,1	8,2	[109]
	PT	MS	15 ml	0,014	3,5	[110]

[§] Więcej na temat opracowanej procedury analitycznej w publikacji M. Tobiszewski, J. Namieśnik, Determination of chlorinated solvents in industrial water and wastewater by DAI-GC-ECD. *Anal. Bioanal. Chem.* **399**, 3565-3572, 2011.

5.2 Omówienie wyników uzyskanych w trakcie analizy próbek wody pobranych w obrębie zakładu przemysłowego

Próbki do badań pobierano w obrębie oraz bliskim sąsiedztwie zakładu przemysłowego w 18 punktach pobierania próbek, których opis przedstawiono w tabeli 15. Próbki pobierano podczas pięciu kampanii pobierania w okresie maj – październik 2010. Kampanie oznaczono odpowiednio literami A – E, każda próbka została zatem oznaczona literą oraz liczbą, litera przypisana jest kampanii pobierania a liczba odpowiedniemu punktowi pobierania próbek. Próbki pobierano ze strumienia wodnego przy pomocy czepaka lub nalewając próbkę z otwartego zaworu bezpośrednio do próbnika.

Tabela 15. Opis punktów pobierania próbek oraz wartości średnie temperatury wody.

Nr.	Opis punktu pobierania	Sposób pobierania próbek	Średnia temperatura wody ± odchylenie standardowe [°C]
1	Woda surowa, przed procesem chlorowania	zawór	18,6 ± 5
2	Woda chłodnicza, w trakcie chlorowania, "stara" instalacja chlorowania wody	czepak	21,4 ± 1,8
3	Woda chłodnicza, powrót z instalacji, "stara" instalacja chlorowania wody	czepak	23,9 ± 3,9
4	Woda chłodnicza, w trakcie chlorowania, "nowa" instalacja chlorowania wody	czepak	21,0 ± 2,9
5	Woda chłodnicza, , powrót z instalacji, "nowa" instalacja chlorowania wody	czepak	24,2 ± 3,7
6	Woda chłodnicza na wejściu instalacji odparafinowania olejów	zawór	20,6 ± 2,1
7	Woda chłodnicza na wyjściu instalacji odparafinowania olejów	zawór	27,34 ± 0,67
8	Kondensat pary wodnej pobrany w obrębie instalacji odparafinowania olejów	zawór	58,4 ± 6,2
9	Woda procesowa pobrana w obrębie instalacji odparafinowania olejów	zawór	51,6 ± 1,1
10	Ściek procesowy zaolejony pobrany w obrębie instalacji odparafinowania olejów	czepak	47 ± 18
11	Ściek procesowy, wejście do oczyszczalni ścieków	zawór	33,1 ± 2,4
12	Woda opadowa zaolejona, wejście do oczyszczalni ścieków	czepak	32,4 ± 2,7
13	Woda drenażowa, wejście do oczyszczalni ścieków	czepak	13,4 ± 1,9
14	Woda drenażowa oczyszczona, oczyszczalnia ścieków	czepak	17,5 ± 3,6
15	Woda opadowa zaolejona po oczyszczeniu biologicznym, oczyszczalnia ścieków	czepak	25,9 ± 4,9
16	Ściek procesowy po oczyszczeniu biologicznym, oczyszczalnia ścieków	czepak	29,8 ± 2,7
17	Woda powierzchniowa, sąsiedztwo instalacji przemysłowych	czepak	16,3 ± 9,3
18	Woda powierzchniowa, sąsiedztwo instalacji przemysłowych	czepak	18,2 ± 3,9

5.2.1 Oznaczone zawartości dichlorometanu oraz 1,2-dichloroetanu w próbkach wody

Mieszanina DCM i 1,2-DCA używana jest jako rozpuszczalnik stosowany w procesie odparafinowania olejów. Mieszanina jest stosowana w obiegu zamkniętym. Największe stężenia obu związków zaobserwowano w wodzie procesowej, ścieku procesowym zaolejonym oraz kondensacie pary wodnej, wszystkie te punkty pobierania były usytuowane w obrębie instalacji odparafinowania olejów (rysunek 8.). DCM oraz 1,2-DCA zostały wykryte w próbkach pobranych w punktach pobierania usytuowanych na wejściach do oczyszczalni ścieków. Stężenie 1,2-DCA w próbkach wody pobranych w punktach usytuowanych w miejscach wejść poszczególnych strumieni do oczyszczalni było zróżnicowane i wynosiło:

- kilkaset $\mu\text{g/l}$ w punkcie pobierania wody opadowej zaolejonej;
- 40 – 100 $\mu\text{g/l}$ (jedna próbka o stężeniu 340 $\mu\text{g/l}$) w punkcie pobierania próbek wody drenażowej;
- 20 – 140 μg w punkcie pobierania próbek ścieków procesowych zaolejonych.

W próbkach, pobranych w punkcie pobierania próbek ścieków procesowych poddanych oczyszczaniu biologicznemu, nie wykryto żadnego z lotnych związków chlorowcoorganicznych. W próbkach wód opadowych zaolejonych, pobranych w analogicznym miejscu, oznaczono zawartość 1,2-DCA na poziomie od 1 do 3 $\mu\text{g/l}$. W próbkach wody powierzchniowej, do której zrzucane są połączone strumienie ścieków procesowych zaolejonych oczyszczonych biologicznie oraz wód opadowych zaolejonych oczyszczonych biologicznie, również nie wykryto lotnych związków chlorowcoorganicznych. Po procesach mechanicznego oraz chemicznego oczyszczania wód drenażowych stężenie 1,2-DCA oraz DCM spadło do 10 – 30 $\mu\text{g/l}$. Próbkę wody powierzchniowej, do której zrzucana jest woda z ciągu oczyszczania wód drenażowych, zawierały DCM oraz 1,2-DCA na małym poziomie zawartości.

Użytecznym narzędziem diagnostycznym może okazać się interpretacja wartości liczbowej stosunku stężeń obu związków. Wartość liczbową stosunku stężeń 1,2-DCA/DCM, w mieszaninie stosowanej jako rozpuszczalnik, mieści się w zakresie 1,2 – 1,6. Omawiane związki charakteryzują się istotnie różnymi wartościami liczbowymi stałych fizykochemicznych, z których najbardziej istotną jest stała Henry'ego – 250 i 110 $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ odpowiednio dla DCM oraz 1,2-DCA. Stężenie bardziej lotnego DCM będzie szybciej malało wskutek procesów parowania, prowadząc do wzbogacenia w wodzie 1,2-DCA względem DCM. Wartości liczbowe stosunku stężeń 1,2-DCA/DCM powyżej 1,6 mogą wskazywać,

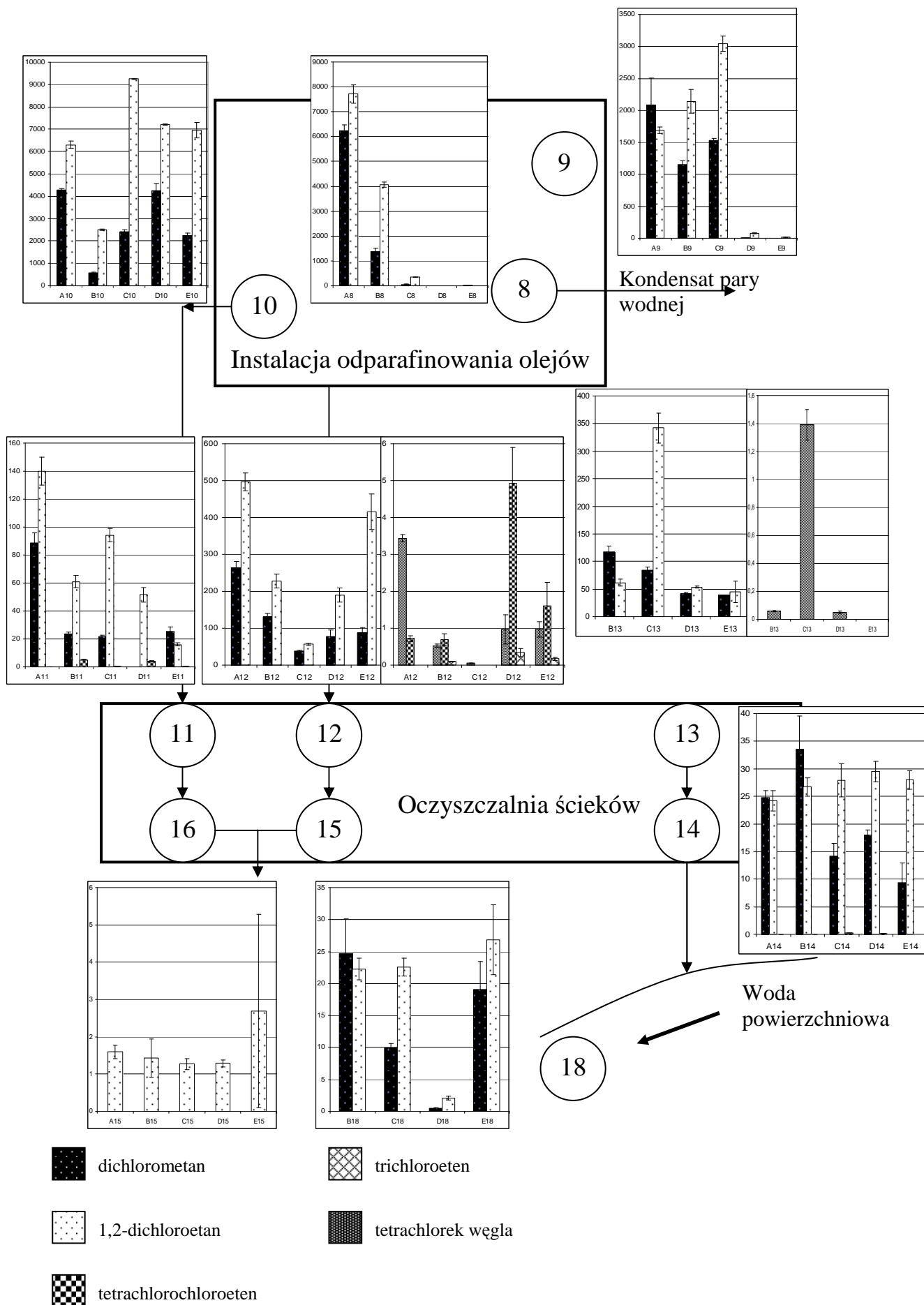
iż proces parowania miał istotny wpływ na stężenia obu związków od momentu emisji do strumienia wodnego. W przypadku gdy wartość liczbową stosunku stężeń jest mniejsza niż 1,6 spadek stężeń obu związków mógł nastąpić poprzez łączenie strumieni zanieczyszczonego z innym strumieniem, niezanieczyszczonym przez lotne związki chlorowcoorganiczne.

Wykorzystanie wskaźników, którymi są wartości liczbowe stosunku stężeń 1,2-DCA/DCM może być użytecznym narzędziem, służącym do określenia wpływu procesu parowania na zmniejszenie stężeń obu lotnych związków. Stosunek stężeń obu związków w rozpuszczalniku został obliczony na podstawie oznaczeń w próbkach, przygotowanych przez rozpuszczenie znanej ilości (pomiar grawimetryczny) rozpuszczalnika procesowego 1,2-DCA-DCM w wodzie ultraczystej.

Tabela 16. Wartości liczbowe stosunku stężeń 1,2-DCA/DCM. Odcieniami szarości zaprezentowano zakresy wartości: ■ > 1,6; □ 1,2 – 1,6; □ < 1,2; - stężenia jednej lub obu substancji były na poziomie <LOQ lub próbka nie została poddana analizie.

Nr	Punkt pobierania próbek	Kampania pobierania próbek					Średnia
		A	B	C	D	E	
8	Kondensat pary wodnej pobrany w obrębie instalacji odparafinowania olejów	1,24	2,96	5,68	-	0,41	2,57
9	Woda procesowa pobrana w obrębie instalacji odparafinowania olejów	0,81	1,86	1,98	12,9 4	-	4,4
10	Ściek procesowy zaolejony pobrany w obrębie instalacji odparafinowania olejów	1,47	4,36	3,83	1,70	3,1	2,9
11	Ściek procesowy, wejście do oczyszczalni ścieków	1,58	2,6	4,36	-	0,63	2,29
12	Woda opadowa zaolejona, wejście do oczyszczalni ścieków	1,89	1,73	1,46	2,45	4,7	2,45
13	Woda drenażowa, wejście do oczyszczalni ścieków	-	0,52	4,08	1,27	1,14	1,75
14	Woda drenażowa oczyszczona, oczyszczalnia ścieków	0,98	0,8	1,96	1,64	3	1,68
18	Woda powierzchniowa, sąsiedztwo instalacji przemysłowych	-	0,9	2,28	4,43	1,41	2,26

W tabeli 16 zestawiono wyniki obliczeń wartości liczbowych stosunku stężeń 1,2-DCA/DCM w poszczególnych punktach pobierania próbek podczas kolejnych kampanii pobierania. Wartości liczbowe stosunku stężeń w próbkach pobranych podczas kampanii A były małe, próbki były pobrane w kwietniu przy względnie niskiej temperaturze, co mogło ograniczać szybkie parowanie lotnych związków. Podobnie próbki, które pobrano podczas kampanii E w listopadzie, charakteryzowały się raczej małymi wartościami liczbowymi tego indeksu. Wartości liczbowe były duże dla próbek pobranych podczas kampanii C i D, które miały miejsce latem. Fakt ten może być podstawą do stwierdzenia, że procesy parowania są bardziej intensywne latem, przy wyższej temperaturze otoczenia.



Rysunek 8. Stężenia lotnych związków chlorowcoorganicznych w próbkach wód i ścieków pobranych na terenie zakładu przemysłowego.

Wartości liczbowe indeksu były duże, z wyjątkiem tych dla próbek pobranych w obrębie ciągu oczyszczania wód drenazowych. Wody drenazowe charakteryzują się niską temperaturą co może ograniczać szybkość procesu parowania lotnych związków. Wnioski te są zgodne z wynikami badań dostępnych w literaturze [120], gdzie stwierdzono, że szybkość emisji lotnych związków organicznych z wodnych strumieni w obrębie oczyszczalni ścieków jest zależna od temperatury wody.

Część z próbek charakteryzuje się niższą wartością liczbową stosunku stężeń 1,2-DCA/DCM niż najniższa wartość oznaczona w czystym rozpuszczalniku 1,2-DCA - DCM. Powód tak niskich wartości jest nieznany, lecz sugeruje iż proces parowania lotnych związków chlorowcoorganicznych w tym przypadku nie odgrywa znaczącej roli. Bardzo duża wartość liczbowa została zaobserwowana w próbce D9, jednak stężenia obu związków były dużo mniejsze niż w poprzednich kampaniach pobierania. Możliwość zastosowania omawianego indeksu w celu oszacowania stopnia parowania związków z wody na zmniejszenie stężenia DCM i 1,2-DCA w wodzie wydaje się być ograniczona, ze względu na wysoki stopień złożoności badanego systemu.

5.2.2 Tetrachloroeten i inne lotne związki chlorowcoorganiczne w próbkach wody

Tetrachloroeten jest stosowany w procesie reformingu węglowodorów i pełni rolę substancji regenerującej katalizator. W trakcie tego procesu cząsteczka PCE ulega rozpadowi termicznemu, wobec czego związek ten jest zużywany podczas regeneracji katalizatora. W próbkach zebranych w punktach usytuowanych na wszystkich trzech wejściach do oczyszczalni oznaczono PCE na poziomie nie przekraczającym 5 µg/l. Ponieważ PCE, w przeciwieństwie do DCM oraz 1,2-DCA, ulega zużyciu podczas stosowania jego stężenia w wodzie są znacznie mniejsze. Nie istnieje ryzyko uwalniania PCE podczas procesu jego recyrkulacji.

Podczas tego etapu badań oznaczono również 1,1-dichloroeten (max. 4,3 µg/l, w próbce wody pobranej w punkcie pobierania ścieków procesowych zaolejonych w miejscu wejścia do oczyszczalni), czterochlorek węgla (max. 3,4 µg/l, oznaczony w punkcie pobierania próbek wód opadowych zaolejonych w miejscu wejścia do oczyszczalni), trichloroeten (max. 1,4 µg/l oznaczony w próbkach wody pobranej w punktach pobierania próbek ścieków procesowych zaolejonych i wód opadowych zaolejonych w miejscu wejścia do oczyszczalni oraz w próbkach wody procesowej w obrębie instalacji odparafinowania

olejów). Związki te mogą stanowić zanieczyszczenie rozpuszczalnika, będącego mieszaniną 1,2-DCA – DCM lub PCE, mogą powstawać w wyniku reakcji zachodzących w strumieniach procesowych lub są emitowane z pomniejszych źródeł emisji na terenie zakładu, takich jak stosowanie ich w celu odłuszczenia powierzchni metalowych.

W celu potwierdzenia pierwszej z hipotez oznaczono lotne związki chlorowcoorganiczne, w rozpuszczalnikach technicznych. Znaną ilość rozpuszczalnika rozpuszczono w wodzie ultraczystej i tak przygotowaną próbkę poddano analizie przy pomocy techniki DAI-GC-ECD. W tak przygotowanej próbce PCE oznaczano CF, CT, TCE oraz 1,1,2-TCA, natomiast w mieszaninie 1,2-DCA i DCM oznaczano 1,1-DCE, CF, TCE, 1,1,2-TCA oraz PCE. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 17.

Tabela 17. Wyniki oznaczonych zawartości lotnych związków chlorowcoorganicznych w próbkach rozpuszczalników technicznych.

PCE		Mieszanina 1,2-DCA i DCM	
związek	stężenie [mg/kg]	związek	stężenie [mg/kg]
chloroform	49	1,1-dichloroetan	26
czterochlorek węgla	2,1	chloroform	25
trichloroeten	13,8	trichloroeten	7,7
1,1,2-trichloroetan	280	1,1,2-trichloroetan	30
		tetrachloroeten	7,7

Ponieważ związki zestawione w tabeli 17 występują w stosowanych rozpuszczalnikach na niskich poziomach zawartości, obecność CF, CT czy 1,1,2-TCA w strumieniach w miejscu wejścia do oczyszczalni ścieków nie może być związana z emisją wraz z rozpuszczalnikami. Obecność śladu TCE w próbkach wody procesowej pobranych w obrębie instalacji odparafinowania olejów może być związana z emisją wraz z mieszaniną rozpuszczalników stosowanych w obrębie tej instalacji. Proporcja stężenia TCE do 1,2-DCA i DCM jest na podobnym poziomie w mieszaninie rozpuszczalników co w wodzie procesowej. TCE oraz 1,1-DCE mogą być również produktami degradacji PCE [111], jednak nie ma przesłanek aby twierdzić iż zachodzą reakcje $PCE \rightarrow TCE \rightarrow 1,1-DCE$. Źródło śladowych ilości 1,1,2-TCA, CT oraz 1,1-DCE jest nieznane.

5.2.3 Trihalometany

Woda jest używana w wymiennikach ciepła, jako substancja chłodząca. Aby zapobiegać kolonizacji instalacji wodnej przez organizmy żywe stosuje się proces dezynfekcji wody. Porastanie wewnętrznych ścian instalacji może prowadzić do ograniczeń w wydajności transportu masy i/lub spadek sprawności wymienników ciepła [112]. Proces chlorowania

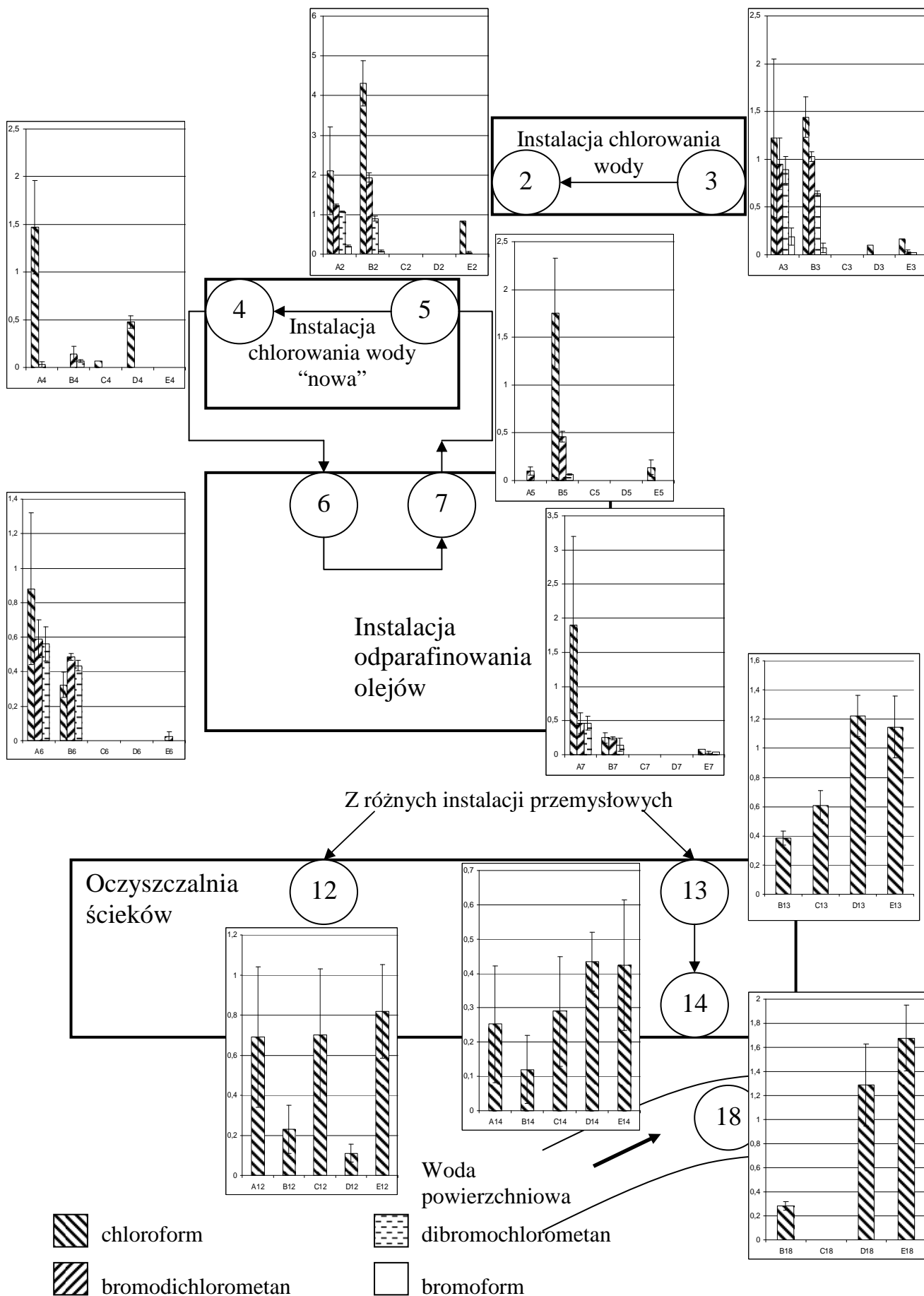
wody jest często stosowany w celu dezynfekcji [113]. Produktem ubocznym procesu chlorowania wody mogą być trihalometany [114]. Związki te powstają gdy chlorowaniu poddaje się wodę zawierającą kwasy humusowe oraz chlorki i/lub bromki.

W próbkach wody chłodniczej bromki zostały oznaczone na poziomie 0,1 – 0,2 mg/l, przez co należy sklasyfikować próbki, jako charakteryzujące się dużą zawartością bromków [115]. Chlorki zostały oznaczone na poziomie stężeń mieszczącym się w zakresie 200 – 300 mg/l. Obecność halogenków w wodzie chłodniczej świadczy o tym, że możliwe jest zachodzenie reakcji powstawania THM. Wszystkie cztery związki należące do grupy THM zostały wykryte w „starej” instalacji chlorowania wody.

W literaturze dostępne są wyniki oznaczania zawartości THM w próbkach wody pochodzącej z innych instalacji wody chłodniczej. Oznaczono THM w wodzie pobranej ze stacji odsalania wody morskiej [116]. Na największych poziomach stężeń występował BF (89 µg/l), gdyż chlorowaniu poddawano bogatą w bromki wodę morską. Inne związki z grupy THM oznaczono na mniejszych poziomach stężeń – CF (1,4 µg/l), BDCM (0,32 µg/l), DBCM (4,9 µg/l). Poziomy stężenie BF, w próbkach wody pobranej z systemów chłodzenia w europejskich elektrowniach atomowych, mieszczą się w zakresie od 1 do 30 µg/l [117]. Suma stężeń związków z grupy THM obecnych w wodzie wodociągowej może wynosić ponad 100 µg/l [118].

Stężenia związków z grupy THM, oznaczone w próbkach wody pobranych z instalacji chlorowania wody chłodniczej, są znacznie mniejsze niż stężenia oznaczone podczas podobnych badań. Powodem małych stężeń związków z grupy THM może być fakt, że obieg wody w systemach częściowo otwartych, przez co możliwe jest intensywne parowanie lotnych związków z grupy THM do atmosfery.**

** Więcej na ten temat w publikacji M. Tobiszewski, J. Namieśnik, Distribution of volatile organohalogen compounds in petrochemical plant water streams. *Chem. Ecol.* praca przyjęta do druku.



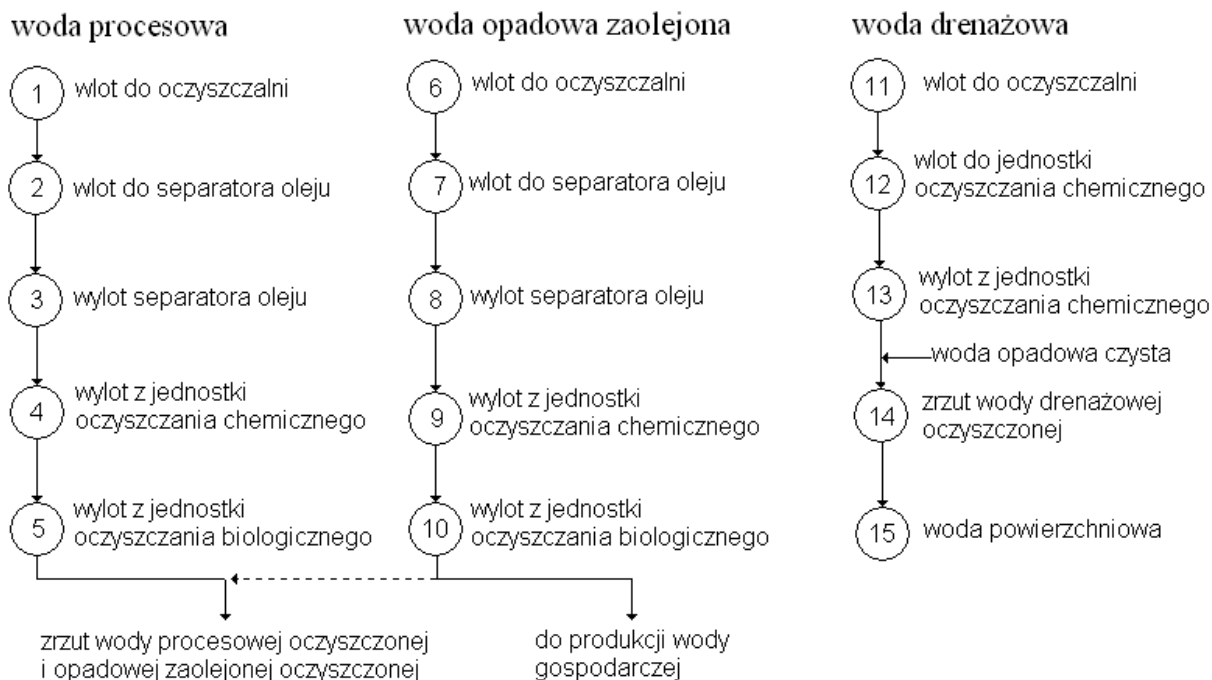
Rysunek 9. Stężenia trihalometanów oznaczone w próbkach wody zebranych w poszczególnych punktach.

5.3 Oszacowanie stopnia usuwania lotnych związków chlorowcoorganicznych w przykładowej oczyszczalni ścieków

Próbki pobierano w obrębie oczyszczalni ścieków, gdzie oczyszczane są ścieki pochodzące z terenu zakładu przemysłowego, przerabiającego ropę naftową. Próbki pobierano w piętnastu punktach pobierania próbek, oznaczonych numerami 1-15 (rysunek 10). Próbki pobierano podczas sześciu kampanii pobierania, oznaczonych literami A-F, które miały miejsce w kwietniu - sierpniu 2011 roku. Każda próbka opisana jest przy pomocy liczby i litery, gdzie liczba określa punkt pobierania próbek, natomiast litera odpowiednią kampanię pobierania. Próbki pobierano z trzech różnych linii oczyszczania. W skład wody procesowej wchodzi solanka z instalacji odsalania ropy naftowej, wody kwasowe lub ługowe, wody pochodzące z oczyszczania gazów odlotowych i woda pochodząca z innych procesów, gdzie woda może mieć bezpośredni kontakt z ropą naftową. Jako wodę opadową zaolejona należy rozumieć wodę spływną z powierzchni nieprzepuszczalnych mogących mieć bezpośredni kontakt z ropą naftową lub substancjami ropopochodnymi. Tego typu powierzchnie nieprzepuszczalne to powierzchnie znajdujące się w bliskim sąsiedztwie zbiorników magazynujących, nalewaków i innych instalacji przemysłowych. W skład strumienia wód opadowych zaolejonych wchodzi woda pochodząca z procesów czyszczenia zbiorników i urządzeń przesyłowych oraz odwadniania zbiorników. Woda drenażowa jest doprowadzana do oczyszczalni w celu podczyszczenia przed zrzutem do wód powierzchniowych. Duża objętość wody drenażowej jest rezultatem wysokiego poziomu wód gruntowych i konieczności utrzymania ich na stałym poziomie. W tabeli 18 przedstawiono parametry charakteryzujące strumienie wody, z których pobrano próbki do badań analitycznych.

Tabela 18. Podstawowe parametry chemiczne poszczególnych strumieni na wejściu do oczyszczalni ścieków. Podano wartości średnie obliczone na podstawie długoterminowych danych monitoringowych.

Parametr	Woda procesowa	Woda opadowa zaolejona	Woda drenażowa
pH	9	7,37	-
BZT [mg/l]	430	-	58
ChZT [mg/l]	1340	300	147
Fenole [mg/l]	5,6	0,49	0,067
Siarczki [mg/l]	36,9	0,32	-
Azot całkowity [mg/l]	32	16,5	-
Azot amonowy [mg/l]	50,7	8,9	-



Rysunek 10. Lokalizacja punktów pobierania próbek w oczyszczalni ścieków przemysłowych.

5.3.1 Zastosowanie techniki SOM do obróbki zbiorów danych pomiarowych

W celu łatwej interpretacji, klasyfikacji oraz wizualizacji zbioru danych pomiarowych zastosowano technikę SOM. Wartości średnie wyników oznaczeń parametrów w poszczególnych punktach pobierania próbek przedstawiono w tabeli 19. Jeśli w badanych próbkach nie wykryto analitów, co oznacza, że ich stężenia mogły być na poziomie <LOD, to przed przystąpieniem do analizy zbiorów danych z wykorzystaniem techniki SOM, do odpowiadających zbiorów danych wstawiono wartości liczbowe LOD/2, [119].

Tabela 19. Wartości średnie, mediany, minimalne i maksymalne każdego parametru w poszczególnych punktach pobierania próbek.

Punkt pobierania próbek	FR	T	DCM	CF	CT	1,2-DCA	PCE	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	m ³ /h	°C	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
1	średnia	135	31	6,1	0,025	0,32	10,4	5,96	423	14	7,2	99
	mediana	155	30,5	0,3	0,025	0,04	9,6	1,997	447	14,3	7,2	108
	min	93	25,8	0,3	0,025	0,04	1,2	0,012	107	12,6	6,3	42
	max	165	36,8	22,6	0,025	1,42	21,5	21,6	625	15,4	8,6	174

Tabela 19. – c.d.

Punkt pobierania próbek	FR	T	DCM	CF	CT	1,2-DCA	PCE	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	m ³ /h	°C	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
2	średnia	142	30,6	1,7	0,025	0,19	8,0	3,33	409	12,9	6,3	86
	mediana	155	31,3	1,1	0,025	0,04	8,7	1,97	380	13	6,3	84
	min	93	25,4	0,3	0,025	0,04	3,1	0,012	108	11,5	6,2	81
	max	165	34,5	4,2	0,025	0,65	11,6	9,36	767	14,1	6,5	93
3	średnia	135	30,5	0,9	0,025	0,14	7,2	2,64	422	12,7	6,4	65
	mediana	155	29,8	0,3	0,025	0,04	9,8	1,22	457	12,8	6,3	60
	min	93	26	0,3	0,025	0,04	0,2	0,012	115	11,6	6,3	31
	max	165	34,5	2	0,025	0,56	12,6	8,66	730	13,7	6,5	107
4	średnia	135	30,8	0,3	0,025	0,07	5,7	0,718	416	12,5	6,3	83
	mediana	155	30,5	0,3	0,025	0,04	4,2	0,463	440	12,7	6,3	76
	min	93	27,1	0,3	0,025	0,04	0,1	0,012	105	11,4	6,2	34
	max	165	33,9	0,5	0,025	0,18	14,6	2,17	773	13,5	6,3	131
5	średnia	135	29,1	0,3	0,025	0,04	0,2	0,091	306	12,3	7,1	118
	mediana	155	29,5	0,3	0,025	0,04	0,2	0,109	228	12,2	6,6	106
	min	93	27,5	0,3	0,025	0,04	0,2	0,012	202	11,5	6,3	86
	max	165	29,7	0,3	0,025	0,04	0,2	0,205	448	13,6	8,4	160
6	średnia	197	32,9	123,3	2,966	1,21	569,6	5,17	70	11,3	12,4	98
	mediana	200	32,7	56,3	0,747	1,02	193,1	2,67	66	11,3	6,4	91
	min	187	32,3	11	0,252	0,81	72,6	2,32	53	11,2	6,3	85
	max	205	34	469	8,077	1,91	2139	9,76	94	11,7	36,0	122
7	średnia	196	31	156,5	2,684	0,17	680,4	4,8	69	11,3	12,4	112
	mediana	196	31,2	69,8	2,726	0,2	269,7	3,78	65	11,3	14,1	113
	min	187	29,3	21,3	0,224	0,02	115,2	1,28	54	11,2	6	79
	max	205	32,4	465,2	5,061	0,27	2067	10,37	90	11,5	15,3	142
8	średnia	196	30,9	137,2	2,215	0,15	496,1	4,45	64	11,2	10,2	104
	mediana	196	30,9	63,3	2,158	0,16	257,7	3,7	64	11,3	10,1	94
	min	187	28,7	18,6	0,025	0,04	106,7	1,17	52	11,1	6,3	78
	max	205	33	403,6	4,518	0,22	1362	9,2	78	11,3	14,3	151
9	średnia	197	30,6	79,1	1,127	0,06	281	1,25	70	11,4	15,8	110
	mediana	200	31,2	36,6	0,23	0,04	208,9	0,47	66	11,3	15,6	104
	min	187	28	3,2	0,083	0,04	48,4	0,4	55	11,2	6,3	80
	max	205	33,4	291,4	2,778	0,13	833	3,43	85	11,8	30,6	175
10	średnia	197	27,7	1,5	0,025	0,04	23,2	0,39	76	11,2	13,8	98
	mediana	200	28,5	0,3	0,025	0,04	0,2	0,54	77	11,2	9,8	90
	min	187	26	0,3	0,025	0,04	0,2	0,012	50	11,2	6,2	65
	max	205	28,7	6,2	0,025	0,04	111	0,61	90	11,3	37	160
11	średnia	239	11,8	43,2	1,086	0,04	39,8	0,078	355	12,2	8,1	68
	median	233	12,1	34,5	1,014	0,04	36,4	0,077	339	12,3	7,7	55
	min	223	9,5	20,2	0,765	0,04	24,4	0,032	305	11,6	6,2	51
	max	280	13	91,5	1,706	0,04	71,7	0,122	433	12,7	12	109
12	średnia	231	11,4	25,2	0,846	0,04	28,6	0,057	339	11,8	9,3	65
	mediana	230	11,3	24,1	0,824	0,04	28,4	0,043	324	11,8	8	63
	min	227	9,7	19	0,67	0,04	24,2	0,040	280	11,6	7	49
	max	235	13,2	32,4	1,046	0,04	33,2	0,088	413	12	12,9	83

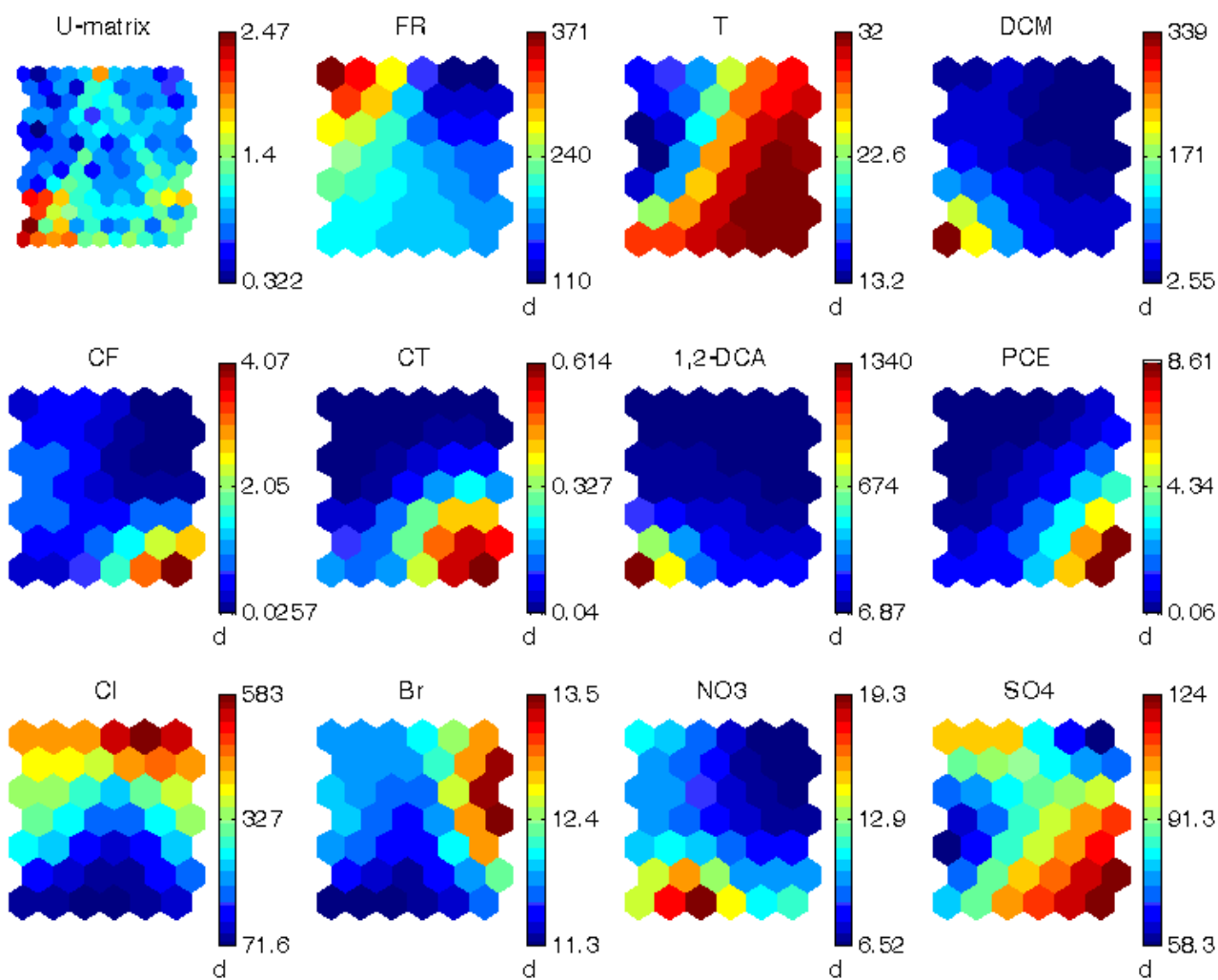
Tabela 19. – c.d.

Punkt pobierania próbek	FR	T	DCM	CF	CT	1,2-DCA	PCE	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	m ³ /h	°C	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
13	średnia	230	12,2	39,4	1,059	0,04	35,5	0,044	324	11,8	11,3	63
	median	230	13	32,8	0,894	0,04	30	0,052	298	11,7	11,5	54
	min	223	9,9	19,7	0,779	0,04	23,5	0,012	216	11,5	10,0	35
	max	236	13,2	78,8	1,72	0,04	61,6	0,089	427	12,4	13,2	98
14	średnia	392	16,2	9,9	0,337	0,04	14,4	0,092	431	11,9	11,2	103
	mediana	358	16,7	6,7	0,276	0,04	14	0,058	434	12	10,6	110
	min	336	12,5	5,1	0,12	0,04	7,7	0,012	299	11,5	9,6	63
	max	510	18,9	24,3	0,849	0,04	24,6	0,347	549	12,3	13,9	131
15	średnia	368	17,2	8,5	0,272	0,04	13,1	0,068	443	11,8	10,7	108
	mediana	355	17,5	5,1	0,277	0,04	10,7	0,022	418	11,6	11,6	116
	min	336	15,4	4,5	0,137	0,04	7,4	0,012	337	11,5	7,1	71
	max	443	19,1	20,7	0,442	0,04	21,7	0,232	534	12,5	12,5	127

Obiekty (próbki) usytuowane w lewej górnej części mapy (rysunek 11.) charakteryzują się dużymi wartościami natężenia przepływu, podwyższonymi zawartościami chlorków oraz siarczanów oraz małymi wartościami pozostałych zmiennych. Podobnie, próbki ulokowane w prawej dolnej części mapy charakteryzują się dużymi wartościami temperatury, CF, CT, PCE oraz siarczanów, natomiast wartości stężeń DCM, 1,2-DCA, chlorków, bromków oraz azotanów są małe. W ten sposób łatwo odczytać zakres wartości poszczególnych zmiennych w obiektach (próbkach) usytuowanych w każdym z miejsc mapy.

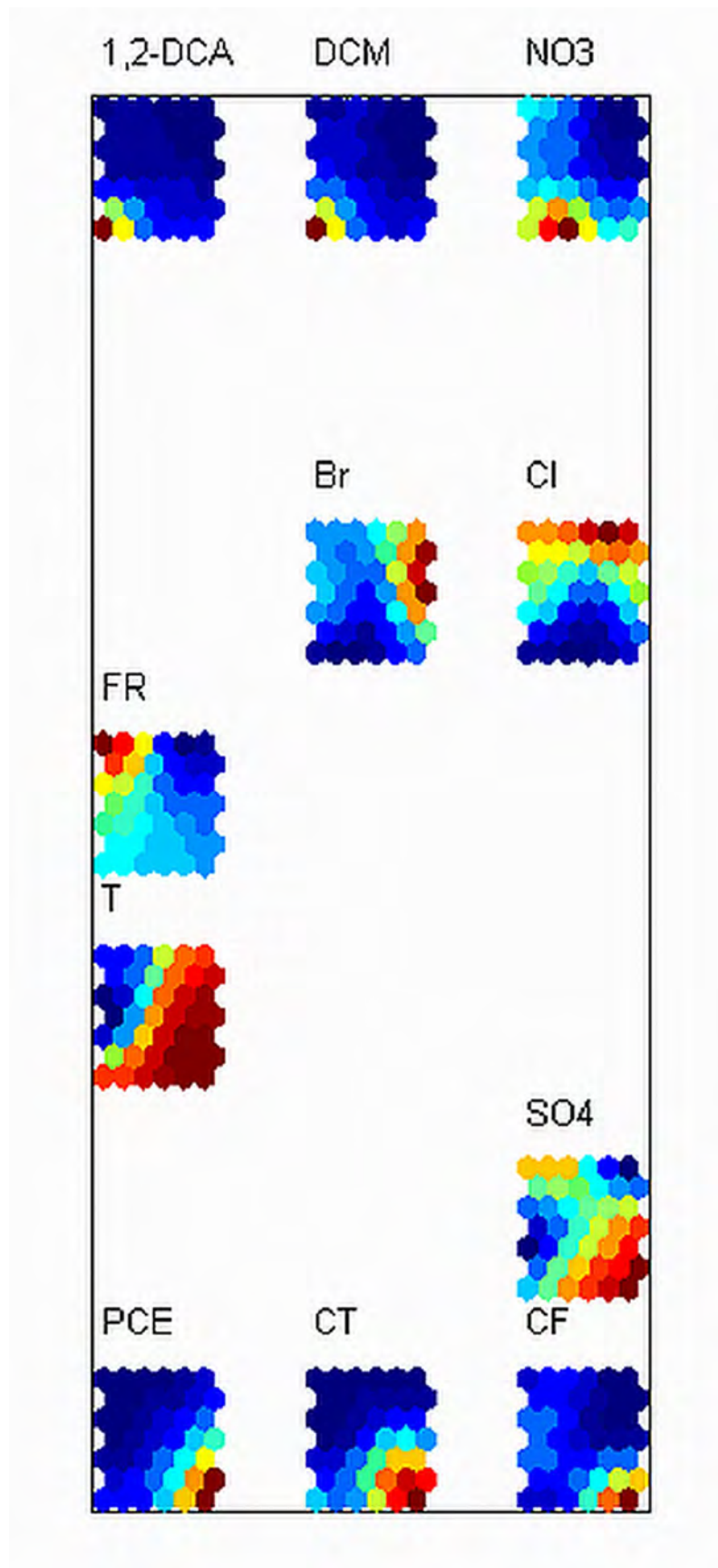
5.3.2 Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń

Po przegrupowaniu map zmiennych względem ich podobieństwa (rysunek 12.) można odczytać, że każda ze zmiennych została przypisana do jednej z czterech grup. Fakt, iż dwie lub więcej zmiennych zostało przypisane do jednej grupy może świadczyć o tym, że zmienne są związane z jednym źródłem emisji zanieczyszczeń lub związku, będące zmiennymi ulegają pewnym procesom w podobny sposób lub w podobnym stopniu. Do pierwszej z grup należą DCM, 1,2-DCA oraz azotany. Pierwsze dwa ze związków stosowane są jako mieszanina, będącą rozpuszczalnikiem używanym do usuwania parafin z frakcji olejowej. Azotany zostały przypisane do tej grupy gdyż, podobnie jak DCM i 1,2-DCA, obecne są w próbkach wody opadowej zaolejonej na dużych poziomach stężeń. W skład drugiej grupy wchodzi negatywnie skorelowane ze sobą temperatura i natężenie przepływu strumienia wody.



Rysunek 11. Wizualizacja zmiennych wykonana przy pomocy techniki SOM.

Grupa została utworzona gdyż próbki wody procesowej i wody opadowej zaolejonej charakteryzują się wyższą temperaturą oraz niższą wartością natężenia przepływu niż próbki pobrane z linii oczyszczania wód drenażowych. Ponieważ ta grupa usytuowana jest z daleka od innych zmiennych, należy uważać iż stężenia poszczególnych związków chemicznych nie zależą od temperatury wody ani natężenia przepływu strumienia wody. Wniosek ten jest sprzeczny z wynikami badań dostępnymi w literaturze [120], które mówią, że szybkość emisji CF i DCM ze ścieków jest zależna od temperatury. Związki takie jak PCE, CT, CF oraz siarczany tworzą trzecią grupę, związków chemicznych będących na dużych poziomach stężeń w próbkach pobranych z linii oczyszczania wód opadowych zaolejonych. Pierwsze trzy zmienne są związkami chlorowcoorganicznymi, o trzech lub czterech atomach węgla w strukturze cząsteczki.



Rysunek 12. Klasyfikacja zmiennych uzyskana przy pomocy techniki SOM. Zmienne zostały uporządkowane według podobieństwa.

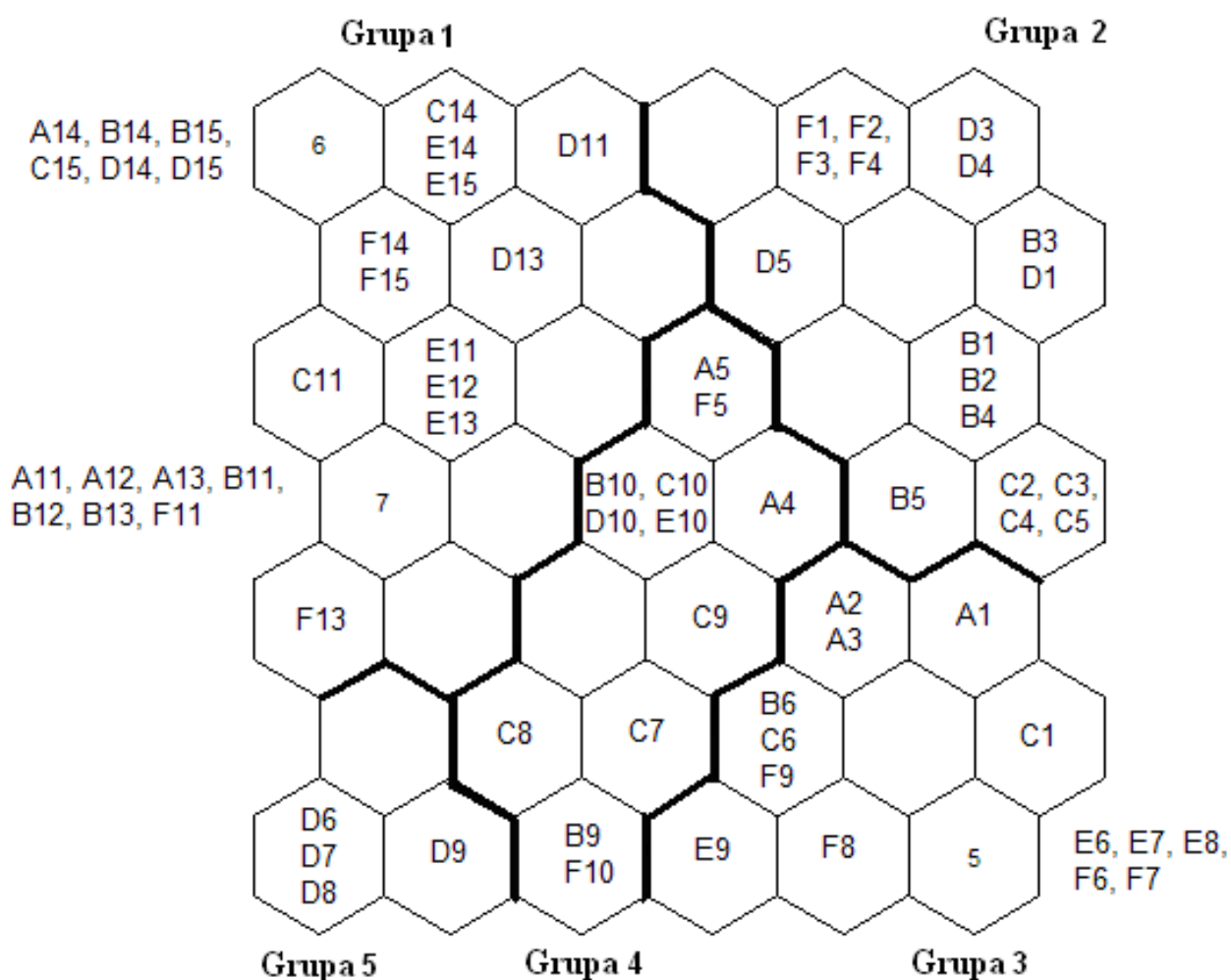
Przemysł może być odpowiedzialny za emisję siarki w postaci ditlenku siarki do atmosfery oraz siarczynów lub siarczanów, które łatwo dostają się do wód spływających [121]. Siarczyny obecne w wodzie zostają utlenione do siarczanów, podobnie jak ditlenek siarki, który jest usuwany z powietrza atmosferycznego na drodze depozycji mokrej. Procesy te są odpowiedzialne za duże stężenia siarczanów w próbkach wód opadowych zaolejonych. Czwarta grupa zmiennych została utworzona przez chlorki i bromki, które mogą być związkami naturalnie obecnymi w wodzie lub zanieczyszczeniami pochodzącymi z procesów odsalania ropy. Chlorki, obecne w solance, będącej odpadem z procesu odsalania ropy, mogą osiągać stężenia tak duże jak 120 g/l [122].

5.3.3 Klasyfikacja przypadków (próbek)

Podczas klasyfikacji próbek ścieków próbki zostały przypisane do pięciu różnych grup. Wynik analizy klasyfikacji próbek został przedstawiony na rysunku 13. Wartości średnie poszczególnych zmiennych dla każdej z utworzonych grup zostały przedstawione na rysunku 14.

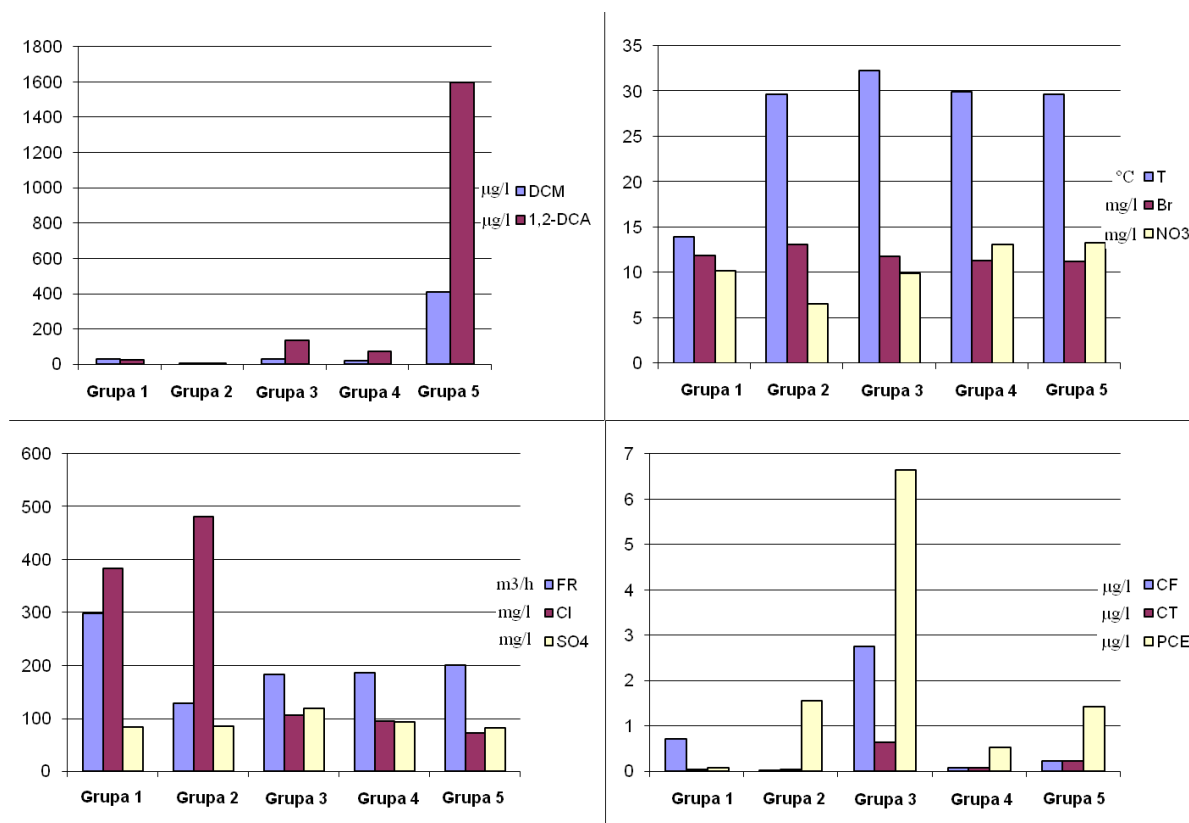
Grupa 1 jest ulokowana w lewej górnej części mapy SOM. Do tej grupy zostały przyporządkowane próbki pobrane w obrębie ciągu oczyszczania wód drenażowych. Próbki należące do tej grupy charakteryzują się małymi stężeniami wszystkich związków chlorowcoorganicznych oprócz CF, którego stężenia były na średnim poziomie zawartości w porównaniu do innych próbek. Związek ten jest bardzo rozpowszechniony w różnych składowych środowiska i nie może być wykluczone, że przynajmniej częściowo pochodzi on ze źródeł naturalnych. Zanieczyszczenie próbek wody drenażowej przez DCM, 1,2-DCA oraz PCE nastąpiło prawdopodobnie w skutek procesu przesiąkania zanieczyszczeń pochodzących z przypadkowych rozlewów rozpuszczalników. W literaturze dostępne są wyniki badań, które były podstawą do wniosku, że wody spływające zanieczyszczone lotnymi związkami chlorowcoorganicznymi przesiąkające w głąb gleby mogą być źródłem zanieczyszczenia wód głębinowych związkami należącymi do tej grupy [123]. Zawartość siarczanów i chlorków jest duża, zwłaszcza w próbkach umiejscowionych w neuronach górnego lewego fragmentu tej grupy, to znaczy w próbkach pobranych w miejscu zrzutu wód drenażowych oczyszczonych oraz próbkach wody powierzchniowej. W tych dwóch punktach pobierane były próbki wody drenażowej oraz opadowej czystej. Zwiększenie stężenia chlorków i siarczanów w stosunku do strumienia wody drenażowej przed zmieszaniem z wodą opadową czystą, może świadczyć iż chlorki i siarczany obecne są w wodzie opadowej np. w skutek zmywania z powierzchni

nieprzepuszczalnych. Próbkę przypisane do pierwszej grupy były pobierane w punktach, które charakteryzują się największym natężeniem przepływu strumienia. Zmieszanie wód drenażowych z opadowymi czystymi, sprawia że natężenie przepływu strumienia wody jest jeszcze większe w punktach pobierania próbek 14 i 15. Niska temperatura wody jest charakterystyczna dla próbek należących do tej grupy. Woda drenażowa, w przeciwieństwie do wody procesowej i opadowej zaolejonej nie ma kontaktu z mediami pochodzącymi z procesów wysokotemperaturowych. Woda drenażowa pochodzi z procesu odprowadzania nadmiaru wód gruntowych, które charakteryzują się niską temperaturą. Wszystkie próbki wód drenażowych zostały sklasyfikowane do jednej grupy, co świadczy o tym, że próbki wód drenażowych charakteryzują się jednorodnym profilem chemicznym.



Rysunek 13. Mapa SOM obrazująca klasyfikację próbek wody. Zbiór danych pomiarowych został podzielony na 5 grup obiektów.

Do drugiej grupy, usytuowanej w prawej górnej części SOM, należą próbki pobrane w punktach pobierania umiejscowionych w początkowych etapach oczyszczania wody procesowej. Zawartość DCM, 1,2-DCA, CT oraz CF jest mała w próbkach należących do drugiej grupy, natomiast PCE jest obecna na średnim poziomie zawartości. Fakt, iż stężenie DCM oraz 1,2-DCA w próbkach należących do tej grupy jest małe, może świadczyć, że bezpośredni kontakt wód i ścieków procesowych z rozpuszczalnikiem będącym mieszaniną DCM i 1,2-DCA jest ograniczony. Zawartość azotanów i siarczanów jest mała w porównaniu do próbek należących do innych grup, podczas gdy zawartość chlorków i bromków jest duża. Duże stężenie halogenków prawdopodobnie jest spowodowane tym, że część ścieków procesowych jest solanką, będącą ściekiem z procesu odsalania ropy. Temperatura wody podczas pobierania była wysoka, natomiast natężenie przepływu strumienia wody podczas pobierania było małe.



Rysunek 14. Wartości średnie zmiennych dla każdej z grup obiektów, utworzonych w wyniku analizy zbioru danych pomiarowych przy pomocy techniki SOM.

Do trzeciej grupy, ulokowanej w dolnej prawej części mapy, należą głównie próbki pobrane z punktów usytuowanych w ciągu oczyszczania zaolejonych wód opadowych. Stężenia DCM i 1,2-DCA są większe niż w próbkach, należących do grup 1,2 oraz 4. Należy wnioskować, że związki te dostają się do zaolejonych wód opadowych w wyniku niewielkich

rozlewów na nieprzepuszczalne podłoże w obrębie instalacji przemysłowych. Próbki, należące do trzeciej grupy, charakteryzują się największym stężeniem CF, CT oraz PCE, co może wskazywać na wspólne źródło emisji tych związków. Prawdopodobnie ulegają emisji do zaolejonych wód opadowych w podobny sposób co 1,2-DCA i DCM, jednak pochodzą z innego źródła emisji. Wartości zmierzonej temperatury były największe, podobnie jak stężenia siarczanów, podczas gdy zawartości pozostałych anionów nieorganicznych były na średnim poziomie. Duże stężenie siarczanów w próbkach pobranych w punktach 14 i 15 wskazuje, że siarczany mogą być obecne w czystej wodzie opadowej lub są zmywane z powierzchni nieprzepuszczalnych (nie będących bezpośrednio w sąsiedztwie instalacji przemysłowych) przez wodę opadową. Większe stężenie siarczanów w próbkach zaolejonej wody opadowej może być tłumaczone w podobny sposób co w przypadku czystej wody opadowej.

Pomimo, że próbki A1, A2, A3 i C1 zostały pobrane w punktach usytuowanych w ciągu oczyszczania wód procesowych, zostały one przypisane do grupy trzeciej, do której należą próbki wody opadowej zaolejonej. Próbki A1, A2 oraz A3 zostały pobrane gdy ciąg oczyszczania zaolejonej wody opadowej był czasowo zamknięty w celu przeprowadzenia pewnych operacji konserwacyjnych. W tym czasie zaolejona woda opadowa oraz woda procesowa były oczyszczane razem w ciągu oczyszczania ścieków procesowych. Profil chemiczny wody opadowej zaolejonej okazał się być dominującym, dlatego próbki A1, A2 i A3 zostały zaklasyfikowane do grupy próbek wody opadowej zaolejonej. Próbka C1 została przypisana do grupy 3 ze względu na dużą zawartość PCE.

W środku mapy SOM usytuowana jest grupa 4, w której skład wchodzi głównie próbki pobrane w punktach pobierania usytuowanych po oczyszczeniu biologicznym ścieków procesowych oraz wód opadowych zaolejonych. Próbki należące do tej grupy charakteryzują się niską zawartością lotnych związków chlorowcoorganicznych, wysoką temperaturą oraz średnim natężeniem przepływu strumienia. Zawartość halogenków jest mała, siarczanów przeciętna, natomiast zawartość azotanów wysoka.

W lewym dolnym fragmencie mapy SOM umiejscowiona jest niewielka grupa, w której skład wchodzi zaledwie cztery próbki, wszystkie pobrane z ciągu oczyszczania zaolejonych wód opadowych podczas kampanii pobierania próbek D. Próbki te charakteryzują się bardzo dużymi zawartościami DCM oraz 1,2-DCA, małymi zawartościami CF oraz CT, zawartości PCE są na średnim poziomie. Znacznie wyższe stężenie DCM i 1,2-DCA ma miejsce w skutek zdarzenia nadzwyczajnego, takiego jak przypadkowy rozlew

rozpuszczalnika. Poziomy pozostałych zmiennych są podobne jak w przypadku pozostałych próbek wód opadowych zaolejonych, zaklasyfikowanych do grupy trzeciej.

5.3.4 Ocena efektywności usuwania zanieczyszczeń na poszczególnych etapach oczyszczania ścieków z zastosowaniem techniki SOM

Ulokowanie obiektów (próbek) w jednym neuronie lub sąsiadujących neuronach na mapie SOM, przedstawiającym klasyfikację próbek świadczy, iż dane obiekty są do siebie podobne, czyli próbki charakteryzują się zbliżonym profilem fizykochemicznym. Jeżeli próbki pobrane podczas jednej kampanii z danego ciągu oczyszczania wody są umiejscowione w bliskim sąsiedztwie na mapie SOM, to mierzone parametry fizyczne oraz chemiczne nie uległy istotnym zmianom podczas procesu oczyszczania wody.

Lotne związki chlorowcoorganiczne oraz aniony nieorganiczne są usuwane jedynie w niewielkim stopniu podczas oczyszczania wód drenażowych w separatorze olejowym czy podczas oczyszczania chemicznego. Każda z serii próbek A11-A13, B11-B13 i E11-E13 jest ulokowana w pojedynczym neuronie. Próbki D11 oraz D13, a także F11 i F13 leżą w sąsiadujących neuronach. Fizykochemiczny profil próbek zmienia się gdy woda drenażowa zostaje zmieszana z wodą opadową czystą. Jakość wody powierzchniowej zależy głównie od jakości zrzucanej wody z połączonych strumieni wód drenażowych oczyszczonych oraz wód opadowych czystych. Każda z par próbek pobranych w miejscu zrzutu wód drenażowych oczyszczonych (punkt pobierania 14) oraz wód powierzchniowych (punkt pobierania 15) podczas każdej z kampanii pobierania próbek ulokowana jest w pojedynczym neuronie lub w dwóch sąsiadujących. Świadczy to o tym, że jakość zrzucanej wody drenażowej oczyszczonej w znacznym stopniu wpływa na jakość wody powierzchniowej.

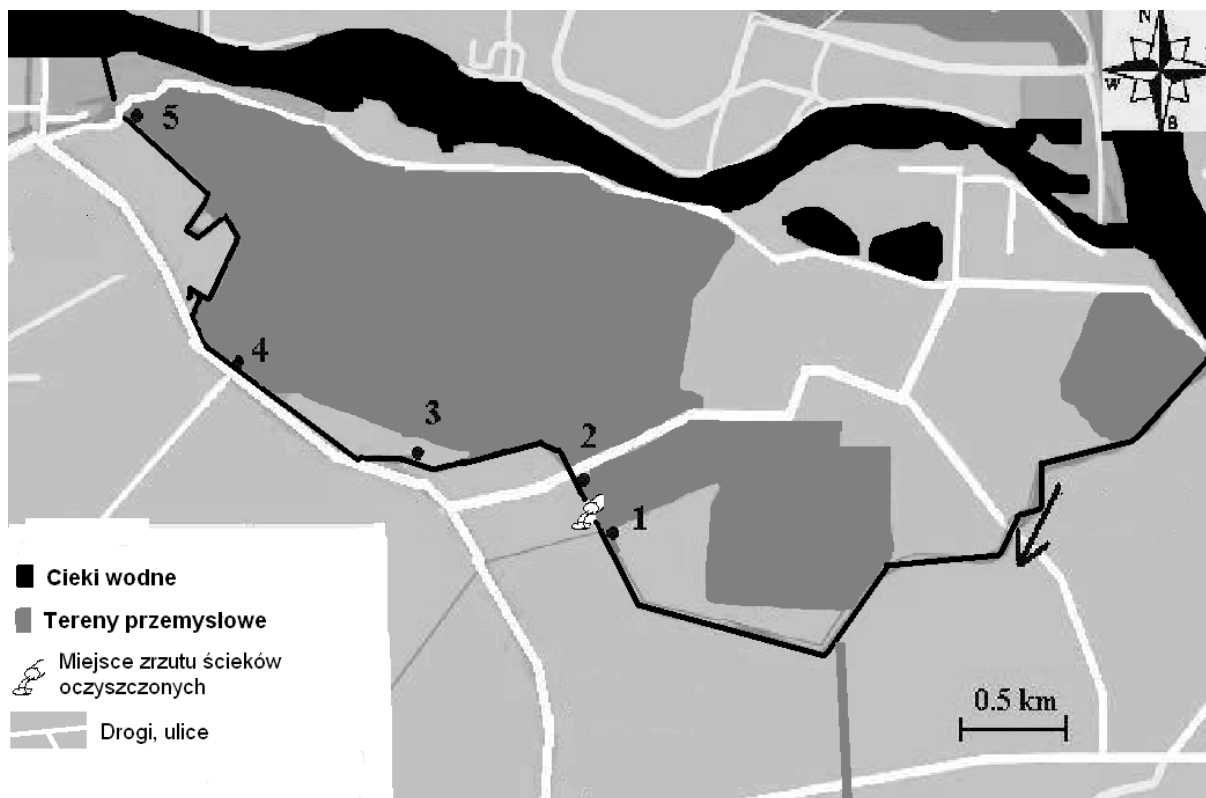
Lotne związki chlorowcoorganiczne oraz aniony nieorganiczne usuwane są w niewielkim stopniu ze ścieków procesowych podczas etapów oczyszczania mechanicznego oraz chemicznego. Profil chemiczny pobranych próbek zmienia się po etapie oczyszczania biologicznego (kampanie pobierania próbek B, D oraz F). Inna sytuacja miała miejsce podczas kampanii C, kiedy nie stwierdzono żeby profil fizykochemiczny próbki pobranej po etapie oczyszczania biologicznego różnił się od próbek pobranych podczas wcześniejszych etapów oczyszczania ścieków procesowych. Próbki wód procesowych zostały sklasyfikowane jako wody oczyszczane jedynie w niewielkim stopniu z powodu małych stężeń lotnych związków chlorowcoorganicznych na początku ciągu oczyszczania ścieków procesowych.

Nie stwierdzono aby próbki istotnie różniły się pod względem wartości parametrów fizykochemicznych w początkowych etapach procesu oczyszczania w ciągu oczyszczania zaolejonych wód opadowych (kampanie pobierania próbek D, oraz F). Z diagramu SOM można odczytać, że lotne związki chlorowcoorganiczne są usuwane z wód opadowych zaolejonych podczas etapu oczyszczania biologicznego. Próbki pobrane po etapie oczyszczania biologicznego są przypisane do innej grupy niż próbki wód opadowych zaolejonych pobrane podczas wcześniejszych etapów oczyszczania. Obecność próbek B10, C10, D10 oraz E10 w jednym neuronie na diagramie SOM, świadczy o tym, że jakość zaolejonej wody opadowej po oczyszczeniu biologicznym jest mało zmienna w czasie. System oczyszczania wód opadowych zaolejonych jest wystarczająco wydajny aby usunąć duże ilości DCM oraz 1,2-DCA, które były obecne podczas kampanii D. Próbki C7-C9 zostały zaklasyfikowane do grupy 5, określonej jako próbki wody po oczyszczeniu biologicznym, ze względu na małe stężenie PCE.^{††}

5.4 Identyfikacja źródeł emisji związków z grupy WWA oraz lotnych związków chlorowcoorganicznych w cieku wodnym

Próbki pobierano w pięciu punktach pobierania próbek, oznaczonych cyframi 1-5, jak przedstawiono na rysunku 15. Próbki pobierano z cieku wodnego usytuowanego pomiędzy zakładem przerabiającym ropę naftową a drogą o dużym natężeniu ruchu pojazdów. Próbki pobierano podczas sześciu kampanii, oznaczonych literami A-F, które miały miejsce w lipcu i sierpniu 2009 roku. Każdą próbkę można łatwo zidentyfikować przy pomocy opisującej ją cyfry i litery, gdzie cyfra określa punkt pobierania próbek, natomiast litera odpowiednią kampanię pobierania prób.

^{††} Więcej na ten temat w publikacji M. Tobiszewski, S. Tsakovski, V. Simeonov, J. Namieśnik, Chlorinated solvents in a petrochemical wastewater treatment plant: an assessment of their removal using self-organizing maps. *Chemosphere* **87**, 962–968, 2012.



Rysunek 15. Najbliższe otoczenie punktów pobierania próbek z cieku wodnego.

W tabeli 20. przedstawiono podstawowe wartości statystyczne zmiennych, będące danymi wejściowymi (28 obiektów i 13 zmiennych) do analizy chemometrycznej. Jeśli w badanych próbkach nie wykryto analitów, ich stężenia mogły być na poziomie $<LOD$ to przed przystąpieniem do analizy zbiorów danych z wykorzystaniem techniki SOM, do odpowiadających zbiorów danych wstawiono wartości liczbowe $LOD/2$. Inne oznaczone związki chemiczne, takie jak dichlorometan, chloroform, antracen, benzo[a]antracen, chryzen, benzo[b]fluoranten, benzo[a]piren nie zostały uwzględnione w macierzy danych wejściowych do analizy chemometrycznej ze względu na wiele wyników oznaczeń na poziomie $<LOD$. Związki z grupy WWA zostały ujęte w tej części badań, jako że są uznane jako znaczniki procesów emisji ze źródeł spalania biomasy i produktów ropopochodnych oraz rozlewu produktów ropopochodnych, jak opisano w rozdziale 2.5. Aniony nieorganiczne mogą być znacznikami takich procesów lub źródeł emisyjnych jak: aktywność rolnicza (fosforany oraz azotany), obecność aerozoli morskich (chlorki oraz siarczany) oraz zanieczyszczenie wtórne z transportu drogowego (siarczany oraz azotany). Temperatura może wpływać na szybkość degradacji lub innych przemian fizykochemicznych związków chemicznych w środowisku wodnym.

Tabela 20. Wartości średnie, minimalne i maksymalne poszczególnych zmiennych uzyskane w trakcie analizy próbek wody pochodzących z różnych punktów pobierania próbek.

Parameter	Acronim	Jednostka	LOD	1 (n = 6)			2 (n = 6)			3 (n = 5)			4 (n = 6)			5 (n = 5)			
				Mediana	MIN	MAX	Mediana	MIN	MAX	Mediana	MIN	MAX	Mediana	MIN	MAX	Mediana	MIN	MAX	
Temperatura	TEMP	°C	-	18,4	17,3	20,3	19,8	18,3	20,1	19,6	18,3	20,1	20,3	19,3	21,6	20	19,6	22,2	
1,2-dichloroetan	1,2-DCA	µg/l	0,2	0,1	0,1	0,1	2,93	2,38	7,23	2,44	1,51	4,25	1,13	0,46	1,54	0,29	0,1	0,7	
Tetrachloroeten	PCE		0,02	0,01	0,01	0,01	0,044	0,025	0,076	0,061	0,03	0,064	0,043	0,028	0,048	0,028	0,01	0,087	
Naftalen	NP	ng/l	0,7	37	30	64	2569	1048	3408	158	94	418	117	78	158	67	59	165	
Acenaftylen	ACY		1,4	1,7	0,7	48,3	37,8	7,1	67,9	27,8	12,9	56,7	26,1	18,3	43,8	23,6	17,9	32,9	
Acenaften	ACE		1,2	8,2	5	25,9	11,3	6,7	20	11,3	3,4	14,1	7,8	4,0	23,4	8,5	5	12,2	
Fluoren	FL		1,2	8,3	2,6	15,8	29,3	6,4	46	25,8	14,8	43,6	19,6	5,8	43	18,8	13,7	28,1	
Fenantren	PHE		0,7	33,9	12,8	135	41,8	21,1	67,2	32,3	21,1	89,5	43,1	9,5	85	40,1	8,7	90,6	
Fluoranten	FLU		1,5	7,4	4,8	71,2	15,5	2,6	52,9	15,7	7	99,1	24,5	9,2	98,7	21	3,4	35	
Piren	PY		1,2	3,1	2,3	46,7	51	37,7	83,1	36,5	8,7	222	35,1	19	182,2	26,6	5,5	33,6	
Azotany	NO ₃ ⁻		mg/l	0,04	0,99	0,02	1,27	3,23	1,75	4,31	1,26	0,41	2,85	1,77	0,71	4,85	0,36	0,02	4,98
Fosforany	PO ₄ ³⁻			0,06	4,19	3,08	15,2	0,55	0,26	2,24	0,58	0,45	1,62	1,07	0,62	2,3	1,82	0,6	2,43
Siarczany	SO ₄ ²⁻	0,03		58	49	63	171	144	179	163	143	190	158	139	185	132	85	177	

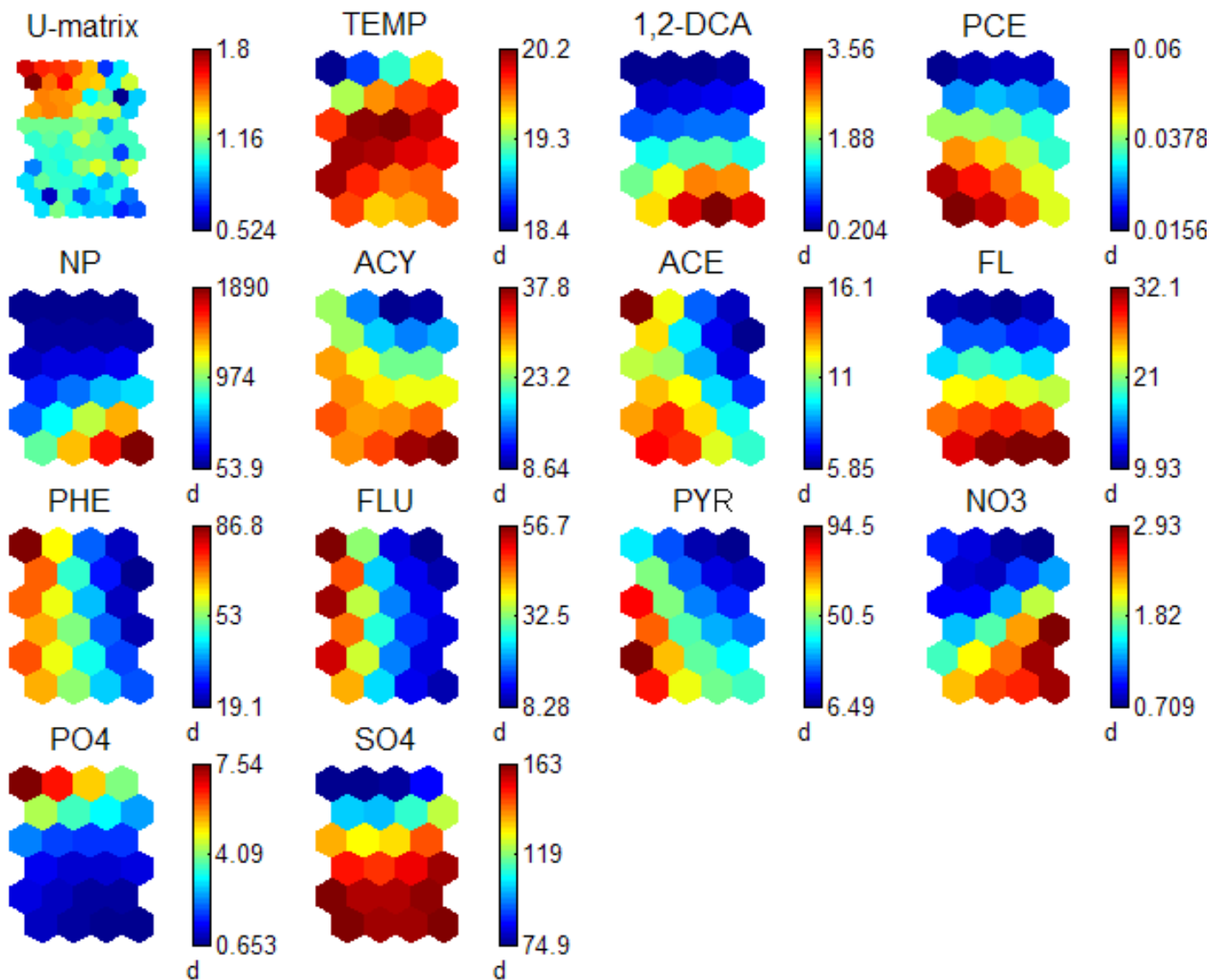
Porównując oznaczone stężenia z maksymalnymi dopuszczalnymi zawartościami, wyznaczonymi przez E.P.A., można stwierdzić iż stężenie 1,2-DCA jedynie w jednej próbce przekracza wartość dopuszczalną o 2,1 µg/l. Stężenie 1,2-DCA w trzech próbkach przekracza wartość dopuszczalną określoną w Dyrektywie Rady 98/83/WE. Należy pamiętać, że są to normy dotyczące jakości wody pitnej, nie powierzchniowej.

5.4.1 Analiza zbioru danych pomiarowych przy pomocy techniki SOM

Zbiór danych pomiarowych, uzyskany w wyniku przeprowadzenia odpowiednich analiz próbek wody poddano analizie chemometrycznej. Na rysunku 16. przedstawiono wizualizację zmiennych uzyskaną przy pomocy techniki SOM. Próbki charakteryzujące się dużymi zawartościami NP, ACY, FL, 1,2-DCA oraz NO_3^- są położone w dolnej prawej części mapy SOM. Próbki o dużych stężeniach PHE, FLU, PY, a także ACE są usytuowane na lewym krańcu mapy SOM. Duże stężenie PO_4^{3-} obserwowane jest w próbkach położonych w górnej lewej części mapy, gdzie obserwowane są najniższe zmierzone wartości temperatury wody.

Na rysunku 17. przedstawiono klasyfikację zmiennych wykonaną przy pomocy techniki SOM. Do pierwszej grupy należą 1,2-DCA, FL, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NP, NO_3^- , ACY oraz PCE. Związki, zaliczone do tej grupy to lżejsze, lepiej rozpuszczalne w wodzie ze związków należących do grupy WWA (NP, FL, ACY), będące typowymi składnikami ropy naftowej. Innymi związkami należącymi do tej grupy są 1,2-DCA i PCE, które są używane jako rozpuszczalniki procesowe, a ponadto PCE może być używany jako substancja czyszcząca lub odtłuszczająca powierzchnie metalowe. Przynależność siarczanów oraz azotanów do tej grupy należy tłumaczyć tym, że mogą one stanowić zanieczyszczenie z procesów, w których wymagane jest niskie pH środowiska. Ponadto siarczany mogą powstawać w wyniku utleniania związków siarki, które są odpadami pochodzącymi z procesu odsiarczania ropy. Fosforany również zostały zaliczone do tej grupy ze względu na silną korelację negatywną z innymi zmiennymi, należącymi do tej grupy. Zależność ta może świadczyć o innym źródle emisji, niż te z którego emitowane są związki należące do tej grupy, takim jak obecna w pobliżu cieków wodnych hałda fosfogipsu. Druga grupa zmiennych została uformowana przez PHE oraz FLU, grupa ta może być związana z aktywnością silników pojazdów mechanicznych jako ruchomych źródeł emisji związków z grupy WWA. Lokalizacja PYR pomiędzy dużą grupą zmiennych, omówioną wyżej a grupą uformowaną przez PHE i FLU,

może być tłumaczona przez emisję PYR zarówno z procesów spalania paliw w silnikach pojazdów, jak i w wyniku rozlewów produktów ropopochodnych. Usytuowanie ACE w pewnym oddaleniu od innych zmiennych, może świadczyć o pochodzeniu z innych źródeł emisji zanieczyszczeń niż inne zmienne. Uważa się, że ACE jest emitowane ze stacjonarnych źródeł zanieczyszczeń, takich jak kotły wysokotemperaturowe lub z procesów spalania biomasy. Temperatura nie została przypisana do żadnej z grup, jednak można łatwo odczytać, że ta zmienna jest negatywnie skorelowana z fosforanami.



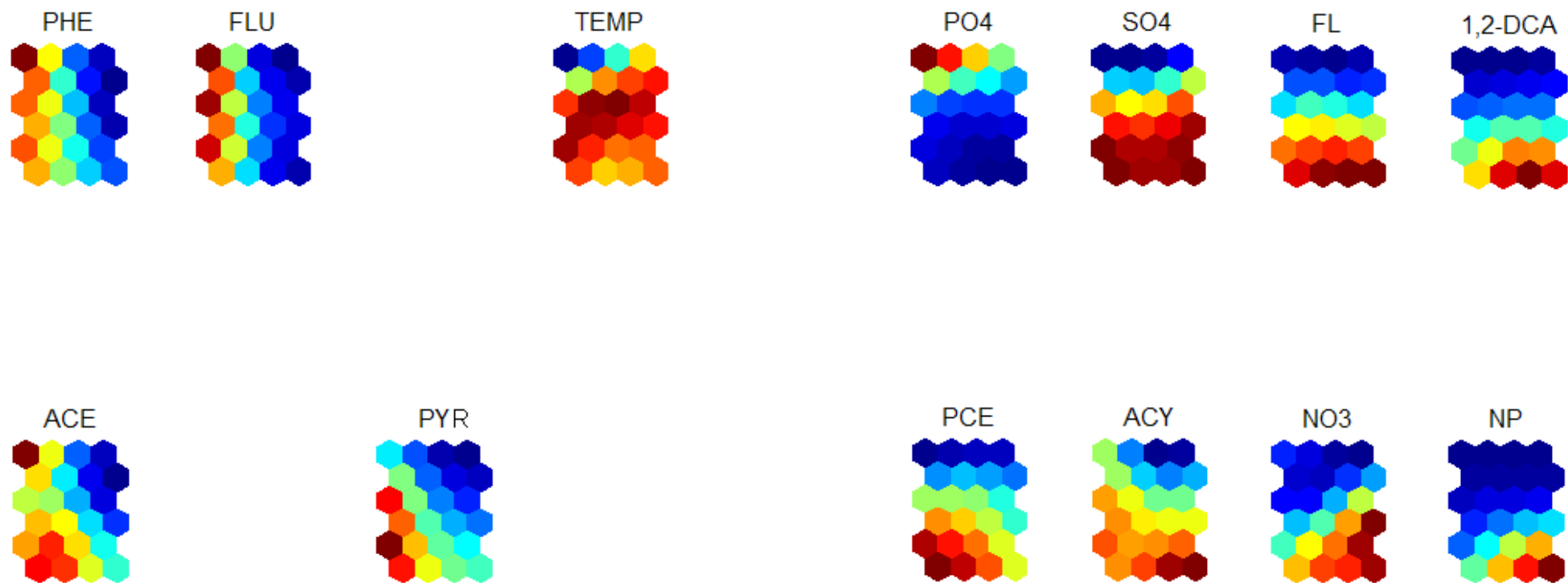
Rysunek 16. Wizualizacja zmiennych zbioru danych wejściowych uzyskana przy pomocy techniki SOM.

Na rysunku 18. przedstawiono rozmieszczenie obiektów (próbek) na mapie SOM. Porównanie rozmieszczenia próbek na mapie SOM z rozmieszczeniem kolorów na mapach

zmiennych, przedstawionych na rysunku 16. jest istotne aby rozpoznać charakterystyczny profil zanieczyszczeń każdego z punktów pobierania próbek.

Próbki pobrane w pierwszym punkcie pobierania usytuowane są w górnej części mapy SOM. Próbki te charakteryzują się małymi stężeniami 1,2-DCA, PCE, NP, FL, PYR, azotanów oraz siarczanów, a dużym stężeniem fosforanów. Próbki A1 oraz F1 charakteryzują się ponadto dużymi stężeniami ACE, FLU i PHE. Próbki B1, C1, D1, E1 charakteryzują się małymi wartościami każdej ze zmiennych oprócz fosforanów i mogą być traktowane jako wskaźniki określające poziom tła poszczególnych zanieczyszczeń. Prawdopodobnym źródłem emisji fosforanów jest hałda fosfogipsów, obecna w pewnej odległości od obszaru pobierania próbek. Stosowanie nawozów sztucznych jest drugim możliwym źródłem emisji fosforanów, jednakże jest to mniej prawdopodobne, gdyż nie obserwuje się korelacji pomiędzy fosforanami i azotanami. Zarówno fosforany jak i azotany zwykle wchodzi w skład nawozów sztucznych, więc w przypadku obecności fosforanów z procesów stosowania nawozów azotany również byłyby na dużym poziomie w próbkach pobranych w pierwszym punkcie pobierania.

Próbki pobrane w drugim punkcie pobierania próbek charakteryzują się dużymi zawartościami 1,2-DCA, NP, FL, ACY, azotanów oraz siarczanów. Znacząca różnica pomiędzy stężeniami tych związków w pierwszym oraz drugim punkcie pobierania próbek świadczy o tym, że zanieczyszczenia mogą być emitowane w miejscu zrzutu oczyszczonych ścieków z oczyszczalni ścieków przemysłowych. W skład ropy naftowej wchodzi NP wraz z trójpierścieniowymi związkami należącymi do grupy WWA – ACE, ACY oraz FL [124]. Związki te są stosunkowo dobrze rozpuszczalne w wodzie porównując do innych związków z tej grupy. Lotne związki chlorowcoorganiczne – 1,2-DCA oraz PCE są używane w zakładzie przemysłowym jako rozpuszczalniki. Próbki pobrane w drugim punkcie pobierania charakteryzują się średnimi stężeniami PYR, ACE oraz PCE, natomiast stężenia fosforanów były małe. Znaczny spadek stężenia fosforanów może być spowodowany ich konsumpcją przez mikroorganizmy emitowane z oczyszczalni ścieków lub procesem współstrącenia fosforanów z kationami emitowanymi z oczyszczalni.



Rysunek 17. Klasyfikacja zmiennych zbioru danych pomiarowych uzyskana przy pomocy techniki SOM.

Można zaobserwować wyraźny spadek stężenia większości ze związków obecnych w próbkach pobranych w kolejnych punktach pobierania pomiędzy drugim a piątym punktem pobierania próbek. Zauważyć można również pewne odstępstwa od tej tendencji, prawdopodobnie przez różnice w aktywności źródeł emisji zanieczyszczeń w okresie badań. Stężenie azotanów jest większe w czwartym punkcie pobierania niż w trzecim co może być spowodowane emisją NO_x z poruszających się pojazdów mechanicznych. Wszystkie próbki pobrane podczas kampanii F charakteryzują się dużym stężeniem ACE, PHE, FLU oraz PYR. Duże stężenia PYR, PHE i FLU mogą wskazywać na wysoką aktywność procesów spalania paliw w silnikach wysokoprężnych jako źródła emisji zanieczyszczeń [75]. W celu bardziej precyzyjnej identyfikacji źródeł emisji zanieczyszczeń interpretacja wyników uzyskanych przy pomocy techniki SOM może zostać uzupełniona o opisane w rozdziale 2.5 indeksy – wartości liczbowe diagnostycznych stosunków stężeń związków z grupy WWA.

5.4.3 Identyfikacja źródeł emisji zanieczyszczeń przy pomocy wartości liczbowych diagnostycznych stosunków stężeń związków z grupy WWA

W celu interpretacji wyników badań obliczono wartości liczbowe stosunku stężeń $\text{FLU}/(\text{FLU}+\text{PYR})$, które jest szczególnie wiarygodne przy identyfikacji źródeł emisji związków z grupy WWA. Jak opisano w rozdziale 2.5 wartości liczbowe tego stosunku stężeń mogą ulegać stosunkowo niewielkim zmianom od procesu emisji do środowiska do momentu pobrania próbki [125]. Interpretacja wyników badań przy pomocy wartości liczbowych diagnostycznych stosunków stężeń opartych na innych związkach z grupy WWA nie była możliwa. Częstotliwość wykrywalności ANT nie była na wystarczająco wysokim poziomie aby zastosować $\text{ANT}/(\text{ANT} + \text{PHE})$, a ponadto wartość poznawcza tego narzędzia jest kwestionowana przez duże różnice w szybkości fotodegradacji PHE oraz ANT. Interpretacja wartości liczbowych $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{CHR})$ oraz $\text{IcdP}/(\text{IcdP} + \text{BghiP})$ również nie była możliwa ze względu na niską częstotliwość wyników oznaczeń na poziomie przewyższającym granicę oznaczalności tych związków w próbkach.

Charakterystyczne przedziały wartości liczbowych indeksu $\text{FLU}/(\text{FLU} + \text{PYR})$, które są dostępne w literaturze to: $<0,4$ dla źródeł petrogenicznych, $0,4-0,5$ dla procesów spalania paliw płynnych w silnikach pojazdów mechanicznych oraz $>0,5$ dla procesów spalania biomasy lub węgla. Na podstawie zgromadzonych w literaturze danych [80] przyjęto za graniczne następujące wartości liczbowe stosunku stężeń $\text{FLU}/(\text{FLU} + \text{PYR})$, które zestawiono w tabeli 21.

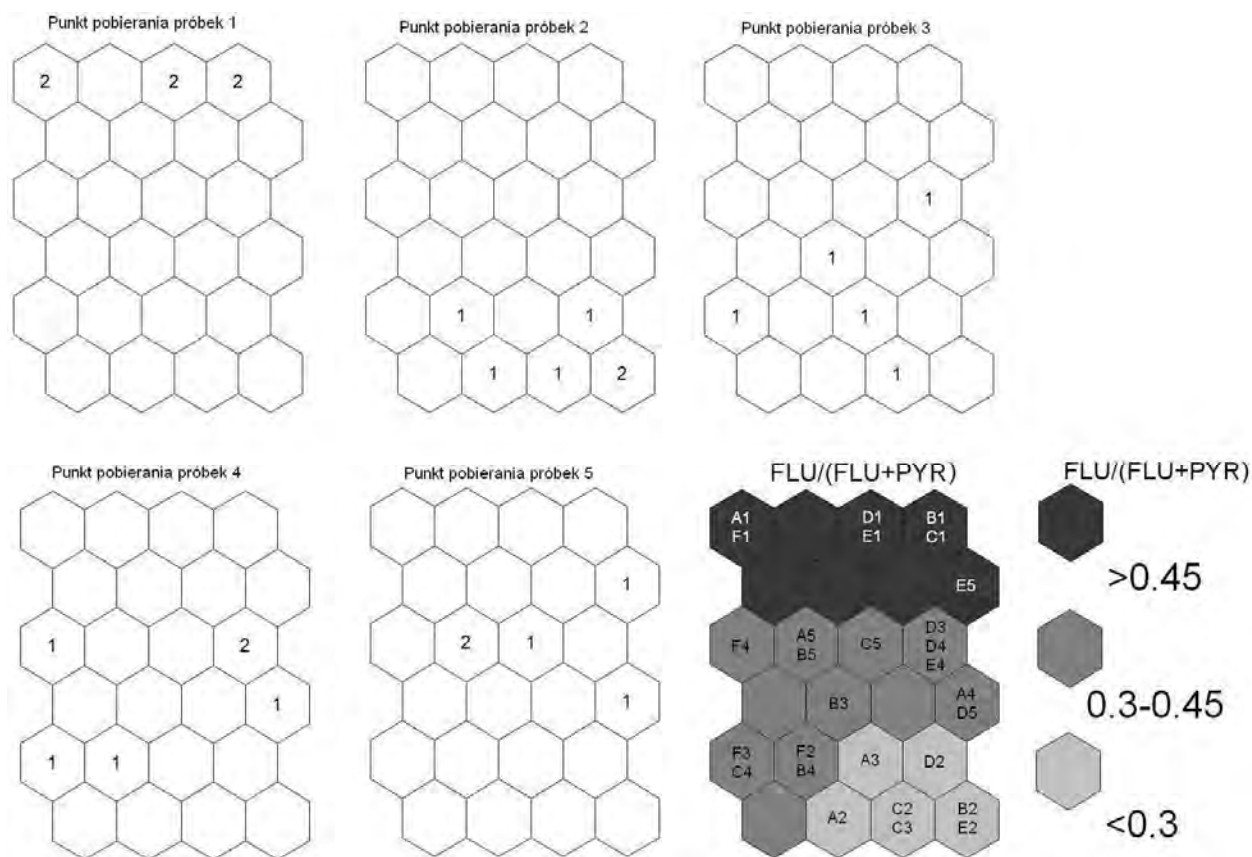
Tabela 21. Wartości liczbowe indeksu FLU/(FLU + PYR) dla poszczególnych źródeł emisji zanieczyszczeń, użyte w celu identyfikacji źródeł emisyjnych.

Wartość liczbową indeksu FLU/(FLU + PYR)	Źródło emisji zanieczyszczeń
<0,3	Rozlewy produktów ropopochodnych. Wartości liczbowe wynoszą $0,26 \pm 0,16$ dla oleju napędowego; $0,22 \pm 0,07$ dla surowej ropy naftowej.
0,3 – 0,45	Spalanie produktów ropopochodnych. Wartości liczbowe wynoszą $0,39 \pm 0,11$ dla procesów spalania oleju napędowego; $0,44 \pm 0,02$ dla procesów spalania ropy naftowej.
>0,45	Spalanie biomasy lub węgla. Wartości liczbowe wynoszą $0,51 \pm 0,06$ dla procesów spalania drewna i $0,58 \pm 0,04$ dla procesów wypalania traw.

Na rysunku 18. przedstawiono wartości liczbowe FLU/(FLU+PYR) naniesione na mapę SOM, tak że stworzone zostały na niej trzy zbiory odpowiadające poszczególnym zakresom wartości liczbowych tego stosunku stężeń. W ten sposób łatwo odczytać jakim profilem zanieczyszczeń charakteryzuje się każda z próbek. Próbki pobrane w pierwszym punkcie pobierania wykazują się profilem zanieczyszczeń charakterystycznym dla procesów spalania biomasy. Związane jest to prawdopodobnie z emisją ze źródeł spalania biomasy obecnych na pobliskich terenach rolniczych. Może to również być profil charakterystyczny dla naturalnego tła emisyjnego. Małe stężenia FLU i PYR w próbkach pobranych w pierwszym punkcie pobierania mogą świadczyć, że profil emisji zanieczyszczeń jest charakterystyczny dla naturalnego tła emisyjnego.

Próbki pobrane w drugim punkcie pobierania charakteryzują się profilem zanieczyszczeń specyficznym dla procesów rozlewu produktów ropopochodnych. Pomiędzy pierwszym a drugim punktem pobierania próbek ulokowane jest miejsce zrzutu wód drenażowych oczyszczonych do cieków wodnych. Zmiana profilu zanieczyszczeń ze „spalania biomasy” na rozlewy „produktów ropopochodnych” związana jest z aktywnością tego źródła emisji.

Próbki pobrane w trzecim, czwartym oraz piątym punkcie pobierania próbek charakteryzują się profilem zanieczyszczeń odpowiadającym procesom spalania paliw płynnych w silnikach pojazdów mechanicznych. Wydaje się to być logiczne, gdyż te punkty pobierania próbek usytuowane są w bliskim sąsiedztwie drogi szybkiego ruchu.



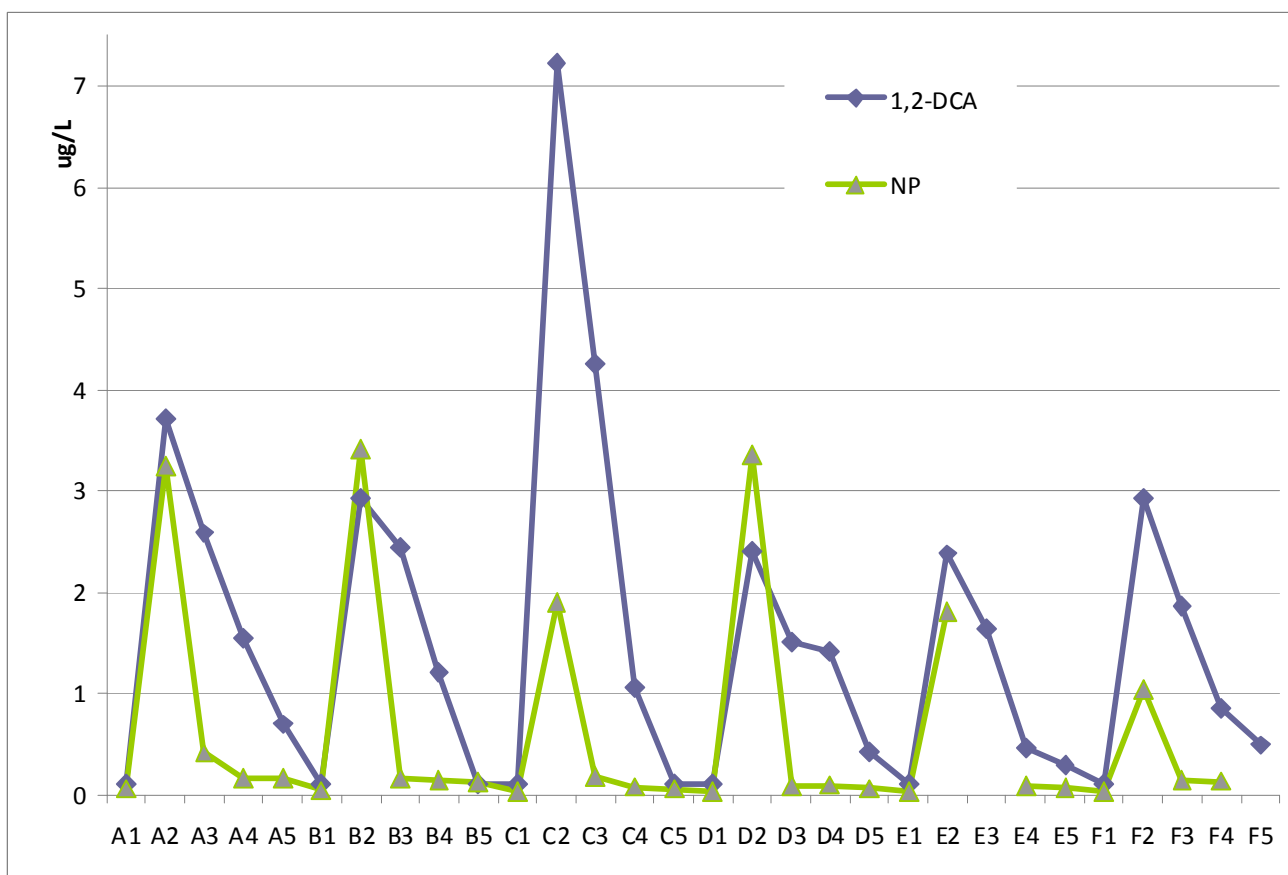
Rysunek 18. Lokalizacja próbek pobranych w poszczególnych punktach pobierania na mapie SOM oraz wartości liczbowe stosunku stężeń FLU/(FLU + PYR) obliczone dla poszczególnych próbek.

Próbki F2, A3, C3 nie należą do zbiorów, do których wydawałoby się, że powinny zostać przypisane. Rozróżnienie pomiędzy aktywnością źródeł emisji zanieczyszczeń, takich jak rozlewy produktów ropopochodnych i spalanie produktów ropopochodnych w silnikach pojazdów mechanicznych oddziałujących na wody powierzchniowe pozostaje niejednoznaczne.

5.4.5 Zastosowanie związków znacznikowych na etapie szacowania zasięgu oddziaływania źródeł emisji zanieczyszczeń

Innym podejściem do określenia zasięgu oddziaływania zakładu rafineryjnego, może być określenie poziomów stężeń związków, posiadających cechy znaczników aktywności zakładu rafineryjnego jako źródła emisji zanieczyszczeń. W tym celu należy wytypować związki, które zostały oznaczone na dużych poziomach stężeń w próbkach pobranych w drugim punkcie pobierania próbek, takie jak NP lub 1,2-DCA. Na rysunku 19. przedstawiono w sposób graficzny informacje o stężeniach NP i 1,2-DCA jako znaczników

aktywności zakładu rafineryjnego jako źródła emisji zanieczyszczeń. Dane przedstawione na rysunku 19. wskazują, że oba związki są odpowiednie jako znaczniki, gdyż stężenia obu są największe w próbkach pobranych podczas wszystkich kampanii w drugim punkcie pobierania. Stężenie 1,2-DCA spada wolniej w próbkach pobranych w punktach pobierania usytuowanych kolejno z dół nurtu cieku wodnego. Związek ten może być stosowany jako znacznik na większych odległościach od źródła emisji. W przypadku każdej z kampanii pobierania próbek obserwować można wyraźny spadek stężenia NP pomiędzy drugim a trzecim punktem pobierania próbek, dlatego też NP jest związkiem bardziej odpowiednim do stosowania jako znacznik w przypadku próbek pobranych w pobliżu miejsca emisji. Stosowanie NP jako znacznika może być kłopotliwe, gdyż związek ten może być emitowany z wielu innych źródeł emisji, natomiast uważa się, że 1,2-DCA jest emitowany jedynie ze źródeł antropogenicznych. Stosowanie 1,2-DCA jako znacznika aktywności zakładu rafineryjnego wydaje się być uzasadnione.^{‡‡}



Rysunek 19. Wahania stężeń 1,2-dichloroetanu oraz naftalenu w próbkach wody zebranych w poszczególnych punktach w trakcie poszczególnych kampanii.

^{‡‡} Więcej informacji na ten temat w publikacji M. Tobiszewski, S. Tsakovski, V. Simeonov, J. Namieśnik, Surface water quality assessment by the use of combination of multivariate statistical classification and expert information, *Chemosphere*, **80**, 740-746, 2010.

6. Wnioski

W trakcie realizacji poszczególnych zadań wynikających z programu badawczego rozprawy doktorskiej opracowano oraz określono podstawowe parametry walidacyjne metody analitycznej DAI-GC-ECD. Przy pomocy opracowanej procedury analitycznej oznaczono lotne związki chlorowcoorganiczne w ponad 200 próbkach rzeczywistych. W wybranych próbkach oznaczono również aniony nieorganiczne oraz związki z grupy WWA.

W trakcie prac związanych z opracowaniem procedury analitycznej należało sprostać takim wyzwaniom jak konieczność analizy dużej ilości próbek w krótkim czasie, możliwość występowania efektów matrycowych, związanych ze złożonym składem matrycy badanych próbek wód i ścieków oraz konieczność oznaczenia analitów w szerokim zakresie poziomów stężeń. Opracowane rozwiązanie metodyczne:

- Pozwala na oznaczenie dwudziestu sześciu lotnych związków chlorowcoorganicznych w czasie trzydziestu minut. Jest to szczególnie istotne, gdyż próbka wody pobrana w celu oznaczenia lotnych związków chlorowcoorganicznych pomimo właściwego przechowywania może szybko tracić reprezentatywność.
- Charakteryzuje się małą wrażliwością na efekty matrycowe. Matryce próbek wody procesowej oraz wody chłodniczej nie wpływają znacznie na wartości odzysku analitów. Matryce próbek ścieków zaolejonych wpływają na wartości odzysku analitów – związane jest to z częściową ekstrakcją analitów do fazy olejowej.
- Charakteryzuje się małą uciążliwością środowiskową. Na podstawie EKOSKALI, określającej „zieloność” metodyk analitycznych oraz odpowiednio wypełnionych symboli NEMI, określono, że metodyka nie wpływa w znacznym stopniu na środowisko.

Określono poziomy stężeń poszczególnych lotnych związków chlorowcoorganicznych w obrębie instalacji odparafinowania olejów, instalacjach chlorowania wody chłodniczej oraz w miejscach wejść i wyjść strumieni wody oczyszczanej w oczyszczalni ścieków:

- DCM oraz 1,2-DCA były lotnymi związkami chlorowcoorganicznymi na największych poziomach stężeń w próbkach wody pobranej w obrębie instalacji odparafinowania olejów oraz oczyszczalni ścieków. Stężenia tych związków były kilkukrotnie mniejsze w miejscu wejść do oczyszczalni ścieków niż w obrębie instalacji odparafinowania olejów.
- Trihalometany zostały oznaczone w próbkach pobranych w obrębie instalacji chlorowania wody chłodniczej. Związki te były na niskich poziomach stężeń

w porównaniu ze stężeniami opisanymi w wynikach badań dostępnych w literaturze, które były prowadzone w podobnych instalacjach.

- Na podstawie wartości liczbowej stosunku stężeń 1,2-DCA/DCM podjęto próbę określenia wpływu procesów parowania na spadek stężenia obu związków. Zarówno procesy parowania jak i łączenie strumieni wodnych mają wpływ na spadek stężeń lotnych związków chlorowcoorganicznych w instalacjach w obrębie zakładu przemysłowego.

Zastosowano technikę SOM w celu klasyfikacji obiektów (próbek) pobranych w obrębie oczyszczalni ścieków, klasyfikacji zmiennych oraz oszacowano stopień usuwania lotnych związków chlorowcoorganicznych na poszczególnych etapach oczyszczania.

- Interpretacja wyników klasyfikacji zmiennych pozwala na identyfikację prawdopodobnych źródeł emisji poszczególnych związków chemicznych obecnych w oczyszczalni ścieków.
- Wyniki analizy zbioru danych pomiarowych przy pomocy techniki SOM wskazują, że trzy ciągi oczyszczania wody różnią się pod względem parametrów chemicznych. Wyniki klasyfikacji próbek ukazują, że próbki można podzielić na pięć grup:
 - Grupa 1 – próbki wody drenażowej oraz wody powierzchniowej, pobrane w sąsiedztwie miejsca zrzutu wody drenażowej oczyszczonej.
 - Grupa 2 – próbki wody procesowej, pobrane przed etapem oczyszczania biologicznego.
 - Grupa 3 – próbki wody opadowej zaolejonej, pobrane przed etapem oczyszczania biologicznego
 - Grupa 4 – próbki wód opadowej zaolejonej i procesowej, pobrane po etapie oczyszczania biologicznego
 - Grupa 5 – próbki wody opadowej zaolejonej, pobrane podczas kampanii pobierania próbek D. Próbki charakteryzowały się znacznie większym stężeniem DCM oraz 1,2-DCA.
- Dokonano oceny stopnia usuwania zanieczyszczeń w oczyszczalni ścieków. Podczas pierwszych etapów oczyszczania ścieków (oczyszczanie mechaniczne, fizyczne) lotne związki chlorowcoorganiczne usuwane są jedynie w niewielkim stopniu. Związki te są usuwane podczas etapu oczyszczania biologicznego, przez co nie były wykrywane lub były oznaczane na małych poziomach stężeń w próbkach pobranych po tym etapie

oczyszczania. Technika SOM może być stosowana do oceny stopnia usuwania również innych związków podczas procesu oczyszczania ścieków.

Korzystając z techniki SOM oraz interpretacji wartości liczbowej indeksu $FLU/(FLU + PYR)$ określono źródła emisji zanieczyszczeń oddziałujące na ciek wodny płynący w sąsiedztwie zakładu rafineryjnego.

- Wyniki klasyfikacji próbek przy techniki SOM oraz interpretacja wartości liczbowej stosunku stężeń $FLU/(FLU + PYR)$ ukazują, że próbki można podzielić na trzy grupy:
 - Zbiór próbek pobranych w pierwszym punkcie, w których zanieczyszczenia pochodzą z procesów emisji takich jak spalanie biomasy.
 - Grupa próbek pobranych w drugim punkcie. Źródłem emisji zanieczyszczeń, określającym profil próbek z tej grupy jest zrzut wód drenażowych oczyszczonych z oczyszczalni ścieków. Próbki charakteryzują się profilem chemicznym specyficznym dla obecności ropy naftowej i produktów ropopochodnych.
 - Próbki pobrane w punktach 3, 4 oraz 5, w których zanieczyszczenia pochodzą głównie z procesów spalania paliw płynnych w silnikach pojazdów mechanicznych.
- Stwierdzono, że NP oraz 1,2-DCA mogą być stosowane jako związki będące znacznikami aktywności zakładu rafineryjnego jako źródła emisji.
- Wyniki uzyskane przy pomocy połączenia technik SOM oraz wartości liczbowych indeksu stosunku stężeń związków z grupy WWA może stanowić wzór do określania profilu emisji zanieczyszczeń w próbkach wody pobranych podczas przyszłych kampanii monitoringu środowiska wodnego.

LITERATURA

1. C. E., A. Wolf, C. B. Field, Biophysical feedbacks between the Pleistocene megafauna extinction and climate: The first human-induced global warming?, *Geophys. Res. Lett.*, 37, **L15703**, 2010.
2. N. Jakubowska, B. Zygmunt, Ż. Polkowska, B. Zabiegała, J. Namieśnik, Sample preparation for gas chromatographic determination of halogenated volatile organic compounds in environmental and biological samples. *J. Chromatogr. A* **1216**, 422–441, 2009.
3. G. W. Gribble, The diversity of naturally produced organohalogenes, *Chemosphere* **52**, 289–297, 2003.

-
4. G.W. Gribble, Natural Organohalogens, EuroChlor Science Dossier, 2004.
 5. A. McCulloch, Chloroform in the environment: occurrence, sources, sinks and effects, *Chemosphere* **50**, 1291–1308, 2003.
 6. A. McCulloch, P.M. Midgey, The history of methyl chloroform emissions: 1951-2000, *Atm. Environ.* **35**, 5311–5319, 2001.
 7. S. K. Golfinopoulos, M. N. Kostopoulou T. D. Lekkas, Volatile halogenated organics in water supply system in Athens, Greece, *Water Res.* **32**, 1811–1818, 1998.
 8. Guidelines for drinking-water quality, third edition, WHO, 2006.
 9. K. Yamamoto, M. Fukushima, N. Kakutani, K. Tsuruho, Contamination of vinyl chloride in shallow urban rivers in Osaka, Japan, *Water Res.* **35**, 561–566, 2001.
 10. K.G. Knauss, M. J. Dibley, R. N. Leif, D. A. Mew, R. D. Aines, Aqueous oxidation of trichloroethene (TCE): a kinetic analysis, *Applied Geochem.* **14**, 531–541, 1999.
 11. A.A. Meharg, J. Wright, D. Osborn, Chlorobenzenes in rivers draining industrial catchments, *Sci. Total Environ.* **251**, 243–253, 2000.
 12. X. Zhao, Gui-Peng Yang, P.Wu, Nan-Hui Li, Study on Adsorption of chlorobenzene on Marine Sediment, *J. Coll. Int. Sci.* **243**, 273–279, 2001.
 13. A. O. Olaniran, D. Pillay, B. Pillay, Aerobic biodegradation of dichloroethenes by indigenous bacteria isolated from contaminated sites in Africa, *Chemosphere* **73**, 24–29, 2008.
 14. T.J. Lopes, D.A. Bender, Nonpoint sources of volatile organic compounds in urban areas – relative importance of land surfaces and air. *Environ. Pollut.* **101**, 221–230, 1998.
 15. G. Kallis, D. Butler, The EU water framework directive: measures and implications, *Water Pollut.* **3**, 125–142, 2001.
 16. M. Coquery, A. Morin, A. Becue, B. Lepot, Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality, *Trends Anal. Chem.* **24**, 117-127, 2005.
 17. P. Lepom, B. Brown, G. Hanke, R. Loos, P. Quevauviller, J. Wollgast, Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Water Framework Directive, *J. Chromatogr.* **1216**, 302–315, 2009.
 18. A. Lewis, N. Kazantzis, I. Fishtik, Jennifer Wilcox, Integrating process safety with molecular modeling-based risk assessment of chemicals within the REACH regulatory framework: Benefits and future challenges, *J. Hazard. Mat.* **142**, 592–602, 2007.
 19. D. Mackay, W.Y. Shiu, K.-C. Ma, S.C. Lee, Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, CRC PRESS, 2006.
 20. K.-H. Kim, Z.-H. Shon, H. T. Nguyen, E.-C. Jeon, A review of major chlorofluorocarbons and their halocarbon alternatives in the air. *Atmos. Environ.* **45**, 1369–1382, 2011.
 21. R. de Richter, S. Caillol, Fighting global warming: The potential of photocatalysis against CO₂, CH₄, N₂O, CFCs, tropospheric O₃, BC and other major contributors to climate change. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **12**, 1– 19, 2011.
 22. C.H. Dimmer, A. McCulloch, P.G. Simmonds, G. Nickless, M.R. Bassford, D. Smythe-Wright, Tropospheric concentrations of the chlorinated solvents, tetrachloroethene and trichloroethene, measured in the remote northern hemisphere. *Atmos. Environ.* **35**, 1171–1182, 2001.
 23. W. Klopffer, Environmental hazard assessment of chemicals and products. Part VI. Abiotic degradation in the troposphere. *Chemosphere*, **33**, 1083–1099, 1996.
 24. A. McCulloch, P.M. Midgey, The production and global distribution of emissions of trichloroethene, tetrachloroethene and dichloromethane over the period 1988-1992. *Atmos. Environ.* **30**, 601–608, 1996.

-
25. J.N. Cape, Effects of airborne volatile organic compounds on plants. *Environ. Pollut.* **122**, 145–157, 2003.
 26. Z. Wei, Y. Seo, Trichloroethylene (TCE) adsorption using sustainable organic mulch. *J. Hazard. Mat.* **181**, 147–153, 2010.
 27. R.W. Falta, P.S. Rao, N. Basu, Assessing the impacts of partial mass depletion in DNAPL source zones I. Analytical modeling of source strength functions and plume response. *J. Contam. Hydrol.* **78**, 259–280, 2005.
 28. R. Maji, E.A. Sudicky, Influence of mass transfer characteristics for DNAPL source depletion and contaminant flux in a highly characterized glaciofluvial aquifer. *J. Contam. Hydrol.* **102**, 105–119, 2008.
 29. Y. Dong, X. Liang, L.R. Krumholz, R.P. Philp, E.C. Butler, The relative contributions of abiotic and microbial processes to the transformation of tetrachloroethylene and trichloroethylene in anaerobic microcosms. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 690–69, 2009.
 30. R.C.M. Nobre, M.M.M. Nobre, Natural attenuation of chlorinated organics in a shallow sand aquifer. *J. Hazard. Mat.* **110**, 129–137, 2004.
 31. M. Tobiszewski, J. Namieśnik, Abiotic degradation of chlorinated ethanes and ethenes in water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* DOI 10.1007/s11356-012-0764-9 2012.
 32. W.-X. Zhang, Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *J. Nanopart. Res.* **5**, 323–332, 2003.
 33. G. Bystrzejewska-Piotrowska, J. Golimowski, P.L. Urban, Nanoparticles: their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Manag.* **29**, 2587–2595, 2009.
 34. K.D. Grieger, A. Fjordbøge, N.B. Hartmann, E. Eriksson, P.L. Bjerg, A. Baun, Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off? *J. Contam. Hydrol.* **118**, 165–183, 2010.
 35. P.M. Bradley, Microbial degradation of chloroethenes in groundwater systems. *Hydrogeol. J.* **8**, 104–111, 2000.
 36. P. Pant, S. Pant, A review: Advances in microbial remediation of trichloroethylene (TCE). *J. Environ. Sci.* **22**, 116–126, 2010.
 37. B. H. Diya'uddeen, W. M. A. Wan Daud, A.R. Abdul Aziz, Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. *Process Saf. Environ. Prot.* **89**, 95–105, 2011.
 38. P. Rao, S. Ankam, M. Ansari, A.G. Gavane, A. Kumar, V.I. Pandit, P. Nema, Monitoring of hydrocarbon emissions in a petroleum refinery. *Environ. Monit. Assess.* **108**, 123–132, 2005.
 39. C.-L. Chen, C.-M. Shu, H.-Y. Fang, Location and characterisation of emission sources for airborne volatile organic compounds inside a refinery in Taiwan. *Environ. Monit. Assess.* **120**, 487–498, 2006.
 40. W.-H. Cheng, S.-K. Hsu, M.-S. Chou, Volatile organic compound emissions from wastewater treatment plants in Taiwan: Legal regulations and costs of control. *J. Environ. Manag.* **88**, 1485–1494, 2008.
 41. P. Stepnowski, E.M. Siedlecka, P. Behrend, B. Jastorff, Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum Refinery wastewater. *Water Res.* **36**, 2167–2172, 2002.
 42. E. Cetin, M. Odabasi, R. Seyfioglu, Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. *Sci. Total Environ.* **312**, 103–112, 2003.
 43. F. Dincer, A. Muezzinoglu, Chemical characterization of odors due to some industrial and urban facilities in Izmir, Turkey. *Atmos. Environ.* **40**, 4210–4219, 2006.
 44. K. Na, Y.P. Kim, K.-C. Moon, I. Moon, K. Fung, Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea. *Atmos. Environ.* **35**, 2747–2756, 2001.

-
45. K. Kozłowska, Ż. Polkowska, A. Przyjazny, J. Namieśnik, Investigation of stability of aqueous solutions containing trace amounts of volatile organic analytes, *Trends Anal. Chem.*, **25**, 609–620, 2006.
 46. EPA Method 551.1 Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. 1990.
 47. N.H. Snow, G.P. Bullock, Novel techniques for enhancing sensitivity in static headspace extraction-gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, **1217**, 2726–2735, 2010.
 48. J. Kuivinen, H. Johnsson, Determination of trihalomethanes and some chlorinated solvents in drinking water by headspace technique with capillary column gas-chromatography. *Wat. Res.* **33**, 1201-1208, 1999.
 49. R.M. Cavalcante, M.V.F. de Andrade, R.V. Marins, L.D.M. Oliveira. Development of a headspace-gas chromatography (HS-GC-PID-FID) method for the determination of VOCs in environmental aqueous matrices: Optimization, verification and elimination of matrix effect and VOC distribution on the Fortaleza Coast, Brazil. *Microchem. J.* **96**, 337–343, 2010.
 50. A. Serrano, M. Gallego, Rapid determination of total trihalomethanes index in drinking water. *J. Chromatogr. A*, **1154**, 26–33, 2007.
 51. F. Ruiz-Bevia, M.J. Fernandez-Torres, M.P. Blasco-Aleman, Purge efficiency in the determination of trihalomethanes in water by purge-and-trap gas chromatography. *Anal. Chim. Acta*, **632**, 304–314, 2009.
 52. K.-L. Yang, C.-H. Lai, J.-L. Wang, Construction and validation of an automated spray-and-trap gas chromatograph for the determination of volatile organic compounds in aqueous samples. *J. Chromatogr. A*, **1027**, 41–48, 2004.
 53. A.-S. Allonier, M. Khalanski, A. Bermond, V. Camel, Determination of trihalomethanes in chlorinated sea water samples using a purge-and-trap system coupled to gas chromatography. *Talanta* **51**, 467–477, 2000.
 54. A. Lara-Gonzalo, J. Enrique Sanchez-Uria, E. Segovia-Garcia, A. Sanz-Medel, Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking waters by GC–MS. *Talanta* **74**, 1455–1462, 2008.
 55. D.-H. Cho, S.-H. Kong, S.-G. Oh, Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. *Water Res.* **37**, 402–408, 2003.
 56. C.V. Antoniou, E.E. Koukouraki, E. Diamadopoulos, Determination of chlorinated volatile organic compounds in water and municipal wastewater using headspace–solid phase microextraction–gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, **1132**, 310–314, 2006.
 57. M.I. Cervera, J. Beltran, F.J. Lopez, F. Hernandez, Determination of volatile organic compounds in water by head space-solid-phase microextraction gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry with triple quadrupole analyzer. *Anal. Chim. Acta* **704**, 87–97, 2011.
 58. J. Caro, A. Serrano, M. Gallego, Direct screening and confirmation of priority volatile organic pollutants in drinking water. *J. Chromatogr. A*, **1138**, 244–250, 2007.
 59. M.-R. Lee, J.-S. Lee, W.-S. Hsiang, C.-M. Chen. Purge-and-trap gas chromatography–mass spectrometry in the analysis of volatile organochlorine compounds in water. *J. Chromatogr. A*, **775**, 267–274, 1997.
 60. L. Wolska, C. Olszewska, M. Turska, B. Zygmunt, J. Namieśnik, Volatile and semivolatile organo-halogen trace analysis in surface water by direct aqueous injection GC-ECD *Chemosphere* **37**, 2645–2651, 1998.

-
61. J. L. Pérez Pavón, S. Herrero Martín, C. García Pinto, B. Moreno Cordero, Determination of trihalomethanes in water samples: A review *Anal. Chim. Acta* **629**, 6–23, 2008.
 62. S.K. Golfinopoulos, T.D. Lekkas, A.D. Nikolaou, Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water. *Chemosphere* **45**, 275–284 2001.
 63. C. Aeppli, M. Berg, T.B. Hofstetter, R. Kipfer, R.P. Schwarzenbach, Simultaneous quantification of polar and non-polar volatile organic compounds in water samples by direct aqueous injection-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1181**, 116–124, 2008.
 64. Handbook of Green Analytical Chemistry. Miguel de la Guardia, Salvador Garrigues, Wiley 2012
 65. M. Tobiszewski, A. Mechlińska, B. Zygmunt, J. Namieśnik, Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants, *Trends Anal. Chem.* **28**, 943-951, 2009.
 66. S. Armenta, S. Garrigues, M. De la Guardia, Green Analytical Chemistry. *Trends Anal. Chem.* **27**, 497–511, 2008.
 67. Y. Saito, K. Jinno, Miniaturized sample preparation combined with liquid phase separations. *J. Chromatogr. A* **1000**, 53–67, 2003.
 68. D. Vuckovic, X. Zhang, E. Cudjoe, J. Pawliszyn, Solid-phase microextraction in bioanalysis: New devices and directions. *J. Chromatogr. A* **1217**, 4041–4060, 2010.
 69. T. Barri, J.-A. Jönsson, Advances and developments in membrane extraction for gas chromatography: Techniques and applications *J. Chromatogr. A* **1186**, 16–38, 2008.
 70. M. Koel, M. Kaljurand, Application of the principles of green chemistry in analytical chemistry. *Pure Appl. Chem.* **78**, 1993-2002, 2006.
 71. J. Teske, W. Engewald, Methods for, and applications of, large-volume injection in capillary gas chromatography. *Trends Anal. Chem.* **21**, 584–593, 2002.
 72. E. Hoh, K. Mastovska, Large volume injection techniques in capillary gas chromatography *J. Chromatogr. A* **1186**, 2–15, 2008.
 73. R. Kubinec, J. Adamuščin, H. Jurdáková, M. Foltin, I. Ostrovský, A. Kraus, L. Soják, Gas chromatographic determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes using flame ionization detector in water samples with direct aqueous injection up to 250 μl . *J. Chromatogr. A* **1084**, 90–94, 2005.
 74. W. Zhang, S. Zhang, C. Wan, D. Yue, Y. Ye, X. Wang, Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environ. Pollut.* **153**, 594–601, 2008.
 75. K. Ravindra, R. Sokhi, R. Van Grieken, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.* **42**, 2895–2921, 2008.
 76. K. Ravindra, E. Wauters, R. Van Grieken, Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Sci. Total Environ.* **396**, 100–110, 2008.
 77. C. Pies, B. Hoffmann, J. Petrowsky, Y. Yang, T.A. Ternes, T. Hofmann, Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere* **72**, 1594–1601, 2008.
 78. R.J. De La Torre-Roche, W.-Y. Lee, S.I. Campos-Díaz, Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *J. Hazard. Mat.* **163**, 946–958, 2009.

-
79. M. Akyüz, H. Çabuk, Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Sci. Total Environ.* **408**, 5550–5558, 2010.
 80. M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, R.H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre, PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* **33**, 489–515, 2002.
 81. C. Oliveira, N. Martins, J. Tavares, C. Pio, M. Cerqueira, M. Matos, H. Silva, C. Oliveira, F. Camões, Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. *Chemosphere* **83**, 1588–1596, 2011.
 82. B. Yan, T.A. Abrajo, R.F. Bopp, D.A. Chaky, L.A. Benedict, S.N. Chillrud, Molecular Tracers of Saturated and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Inputs into Central Park Lake, New York City. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 7012–7019, 2005.
 83. K. Opuene, I.E. Agbozu, O.O. Adegboro, A critical appraisal of PAH indices as indicators of PAH source and composition in Eledenwo Creek, southern Nigeria, *Environmentalist* **29**, 47–55, 2009.
 84. M.S. Callén, M.T. de la Cruz, J.M. López, A.M. Mastral, PAH in airborne particulate matter. Carcinogenic character of PM10 samples and assessment of the energy generation impact. *Fuel Process. Technol.* **92**, 176–182, 2011.
 85. X.L. Zhang, S. Tao, W.X. Liu, Y. Yang, Q. Zuo, S.Z. Liu, Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 9109–9114, 2005.
 86. A. Katsoyiannis, E. Terzi, Q.-Y. Cai, On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? *Chemosphere* **69**, 1337–1339, 2007.
 87. E. Galarneau, Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. *Atmos. Environ.* **42**, 8139–8149, 2008.
 88. M. Tobiszewski, J. Namieśnik, PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ. Pollut.* **162**, 110–119, 2012.
 89. T. Kohonen, Self-organized formation of topologically correct feature maps. *Biol. Cybern.* **43**, 59–69, 1982.
 90. J. Vesanto, J. Himberg, E. Alhoniemi, J. Parhankagas, SOM Toolbox for Matlab 5, Report A57, 2000. <<http://www.cis.hut.fi/projects/somtoolbox/>>
 91. D.L. Davies, D.W. Bouldin, A cluster separation measure. *Proceeding of the IEEE Transactions on Pattern Recognition and Machine Intelligence* **1**, 224–227, 1979.
 92. A. Astel, S. Tsakovski, P. Barbieri, V. Simeonov, Comparison of self-organizing maps classification approach with cluster and principal components analysis for large environmental data sets. *Water Res.* **41**, 4566–4578, 2007.
 93. S. Su, J. Zhi, L. Lou, F. Huang, X. Chen, J. Wu, Spatio-temporal patterns and source apportionment of pollution in Qiantang River (China) using neural-based modeling and multivariate statistical techniques. *Phys. Chem. Earth* **36**, 379–38, 2011.
 94. R. Carafa, L. Faggiano, M. Real, A. Munné, A. Ginebreda, H. Guasch, M. Flo, L. Tirapu, P. Carsten von der Ohe, Water toxicity assessment and spatial pollution patterns identification in a Mediterranean River Basin District. Tools for water management and risk analysis. *Sci. Total Environ.* **409**, 4269–4279, 2011.
 95. A. Astel, S. Tsakovski, V. Simeonov, E. Reisenhofer, S. Piselli, P. Barbieri, Multivariate classification and modeling in surface water pollution estimation. *Anal. Bioanal. Chem.* **390**, 1283–1292, 2008.
 96. Humood F. Al-Mudhaf, Aleksander M. Astel, Mustafa I. Selim, Abdel-Sattar I. Abu-Shady, Self-organizing map approach in assessment spatiotemporal variations of

-
- trihalomethanes in desalinated drinking water in Kuwait. *Desalination* **252**, 97–105, 2010.
97. A.M. Kalteh, P. Hjorth, R. Berndtsson, Review of the self-organizing map (SOM) approach in water resources: Analysis, modelling and application. *Environ. Model. Soft.* **23**, 835–845, 2008.
98. A. Astel, Chemometrics based on fuzzy logic principles in environmental studies. *Talanta* **72**, 1–12, 2007.
99. L. Wolska, Miniaturised analytical procedure of determining polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bottom sediments. *J. Chromatogr. A* **959**, 173–180, 2002.
100. M. Matucha, W. Jockisch, P. Verner, G. Anders, Isotope effect in gas-liquid chromatography of labeled compounds. *J. Chromatogr.* **588**, 251–258, 1991.
101. J. Bermejo, C.G. Blanco, M.D. Guillen, Gas Chromatography of Deuterated and Protiated Chloro Derivatives of 1,4-Dimethylbenzene. *J. Chromatogr.* **351**, 425–432, 1986.
102. Strona domowa NEMI: www.nemi.gov
103. L.H. Keith, L.U. Gron, J.L. Young, Green Analytical Methodologies. *Chem. Rev.* **107**, 2695–2708, 2007.
104. A. Gałuszka, P. Konieczka, Z.M. Migaszewski, J. Namieśnik, An assessment of the greenness of analytical procedures with the use of green analytical eco-scale. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.03.013>
105. N. Vora-adisak, P. Varanusupakul, A simple supported liquid hollow fiber membrane microextraction for sample preparation of trihalomethanes in water samples. *J. Chromatogr. A* **1121**, 236–241, 2006.
106. E. Aguilera-Herrador, R. Lucena, S. Cárdenas, M. Valcárcel, Determination of trihalomethanes in waters by ionic liquid-based single drop microextraction/gas chromatographic/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1209**, 76–82, 2008.
107. V.H. Niri, L. Bragg, J. Pawliszyn, Fast analysis of volatile organic compounds and disinfection by-products in drinking water using solid-phase microextraction–gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1201**, 222–227, 2008.
108. L. Zoccolillo, L. Amendola, C. Cafaro, S. Insogna, Improved analysis of volatile halogenated hydrocarbons in water by purge-and-trap with gas chromatography and mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* **1077**, 181–187, 2005.
109. J. Kuivinen, H. Johnsson, Determination of trihalomethanes and some chlorinated solvents in drinking water by headspace technique with capillary column gas-chromatography. *Water Res.* **33**, 1201–1208, 1999.
110. E. Martineza, S. Lacorte, I. Llobeta, P. Vianab, D. Barcelo, Multicomponent analysis of volatile organic compounds in water by automated purge and trap coupled to gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **959**, 181–190, 2002.
111. E.J. O’Loughlin, D.R. Burris, Reduction of halogenated ethanes by green rust. *Environ. Toxicol. Chem.* **23**, 1–48, 2004.
112. H.A. Jenner, J.L. Taylor, M. van Donk, M. Khalanski, Chlorination By-Products in Chlorinated Cooling Water of some European Coastal Power Stations. *Mar. Environ. Res.* **43**, 279–293, 1997.
113. H.H. Chang, H.H. Tung, C.C. Chao, G.S. Wang, Occurrence of haloacetic acids (HAAs) and trihalomethanes (THMs) in drinking water of Taiwan, *Environ. Monit. Assess.* **162**, 237–250, 2010.

-
114. C.M.M. Bougeard, E.H. Goslan, B. Jefferson, S.A. Parsons, Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine. *Water Res.* **44**, 729–740, 2010.
 115. H.A. Duong, M. Berg, M.H. Hoang, H.V. Pham, H. Gallard, W. Giger, U. von Gunten, Trihalomethane formation by chlorination of ammonium- and bromide-containing groundwater in water supplies of Hanoi, Vietnam. *Water Res.* **37**, 3242–3252, 2003.
 116. W. Elshorbagy, M. Abdulkarim, Chlorination by-products in drinking water produced from thermal desalination in the United Arab Emirates. *Environ. Monit. Assess.* **123**, 313–331, 2006.
 117. H.A., Jenner, J.L., Taylor, M., van Donk, M. Khalanski, Chlorination By-Products in Chlorinated Cooling Water of some European Coastal Power Stations. *Marine Environ. Res.* **43**, 279–293, 1997.
 118. C., Legay, M.J., Rodriguez, L.M., Moreno, J.B., Sedores, P. Levallois, Multi-level modelling of chlorination by-product presence in drinking water distribution systems for human exposure assessment purposes. *Environ. Monit. Assess.* **178**, 507–524, 2010.
 119. R.D. Gibbons, D.E. Coleman, Statistical Methods for Detection and Quantification of Environmental Contamination. John Wiley & Sons, New York, 139, 2001.
 120. A.K. Oskouie, D.T. Lordi, T.C. Granato, L. Kollias, Plant-specific correlations to predict the total VOC emissions from wastewater treatment plants. *Atmos. Environ.* **42**, 4530–4539, 2008.
 121. T.A. Rappold, K.S. Lackner, Large scale disposal of waste sulfur: From sulfide fuels to sulfate sequestration. *Energy* **35**, 1368–1380, 2010.
 122. A. Pak, T. Mohammadi, Wastewater treatment of desalting units. *Desalination* **222**, 249–254, 2008.
 123. R. Pitt, S. Clark, R. Field, Groundwater contamination potential from stormwater infiltration practices. *Urban Water* **1**, 217–236, 1999.
 124. U.T. Saeed, M. Al-Mutairi, Comparative composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sea water-soluble fractions of different Kuwaiti crude oils. *Adv. Environ. Res.* **4**, 141–145, 2000.
 125. Q.Y. Cai, C.H. Mo, Y.H. Li, Q.Y. Zeng, A. Katsoyiannis, Q.T. Wu, J.F. Ferard, Occurrence and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from vegetable fields of the Pearl River Delta, South China. *Chemosphere* **68**, 159–168, 2007.

Streszczenie w języku angielskim

ABSTRACT

Volatile chlorinated organic compounds are carcinogenic, mutagenic and toxic. During the studies the analytical methodology based on DAI-GC-ECD was developed. By means of the methodology 26 volatile organohalogen compounds can be determined in water and process wastewater samples. The procedure is characterized by the lack of sample preparation step before final analysis. The procedure is in agreement with green analytical chemistry.

Multiparametric datasets containing results of volatile organohalogen compounds, inorganic anions in wastewater samples were a base of chemometric analysis with self-organizing maps.

Volatile organohalogen compounds, inorganic anions and PAHs were determined in surface water samples. Such a dataset analysis with self-organizing maps allowed for identification emission sources polluting water stream. The results of emission sources identification were confirmed by PAH diagnostic ratio.

Dorobek Naukowy

Publikacje w czasopismach z listy Filadelfijskiej:

1. **M. Tobiszewski**, J. Namieśnik, Distribution of volatile organohalogen compounds in petrochemical plant water streams. *Chem. Ecol.* praca przyjęta do druku. IF = 0,776
2. **M. Tobiszewski**, J. Namieśnik, Abiotic degradation of chlorinated ethenes and ethanes in water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* DOI 10.1007/s11356-012-0764-9 IF = 2,87
3. **M. Tobiszewski**, J. Namieśnik, Direct chromatographic methods in the context of green analytical chemistry. *Trends Anal. Chem.* 35, 67-73, 2012. IF = 6,602
4. **M. Tobiszewski**, S. Tsakovski, V. Simeonov, J. Namieśnik Chlorinated solvents in a petrochemical wastewater treatment plant: an assessment of their removal using self-organizing maps. *Chemosphere* 87, 962–968, 2012. IF = 3,155
5. **M. Tobiszewski**, J. Namieśnik, PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ. Pollut.* 162, 110-119, 2012. IF = 3,395
6. **M. Tobiszewski**, J. Namieśnik, Determination of chlorinated solvents in industrial water and wastewater by DAI–GC–ECD, *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 3565-3572, 2011. IF = 3,841
7. **M. Tobiszewski**, S. Tsakovski, V. Simeonov, J. Namieśnik, Surface water quality assessment by the use of combination of multivariate statistical classification and expert information, *Chemosphere*, 80, 740-746, 2010. IF = 3,155
8. **M. Tobiszewski**, A. Mechlińska, J. Namieśnik, Green Analytical Chemistry – Theory and Practice, *Chem. Soc. Rev.* 39, 2869-2878, 2010. IF = 26,583
9. S. Tsakovski, **M. Tobiszewski**, V. Simeonov, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Chemical composition of water from roofs in Gdansk, Poland, *Environ. Pollut.* 158, 84-91, 2010. IF = 3,395
10. **M. Tobiszewski**, Ż. Polkowska, P. Konieczka, J. Namieśnik, Roofing materials as pollution emitters - changes of concentration during runoff, *Pol. J. Environ. Stud.* 19, 1019-1028, 2010. IF = 0,543
11. **M. Tobiszewski**, A. Mechlińska, B. Zygmunt, J. Namieśnik, Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants, *Trends Anal. Chem.* 28, 943-951, 2009. IF = 6,602
12. Ż. Polkowska, **M. Tobiszewski**, T. Górecki, J. Namieśnik, Pesticides in rain and roof runoff waters from an urban region, *Urban Wat. J.* 6, 441-448, 2009. IF = 0,691

ΣIF = 61,608

Publikacje w czasopismach recenzowanych:

1. **Marek Tobiszewski**, Żaneta Polkowska, Jacek Namieśnik, Wody Spływne z dachów budynków - źródło informacji o poziomie antropresji, *Analityka*, 164-65, 2009.

Rozdziały książkowe:

1. **Marek Tobiszewski**, Agata Mechlińska, Jacek Namieśnik, "Green Analytical Chemistry Approaches in Sample Preparation" rozdział książki "Handbook of Green Analytical Chemistry" Wiley, 2012. -S.103-124

2. **Marek Tobiszewski**, Jacek Namieśnik, "Halogenated Organic Compounds" rozdział książkowy "Encyclopedia of Environmental Management" wydawanej przez Taylor and Francis, praca przyjęta do druku.

Wystąpienia konferencyjne:

1. **Marek Tobiszewski**, Analityka chlorowcopochodnych lotnych węglowodorów w próbkach wody, Materiały Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 22-23.09.2009, Gdańsk, Materiały z Sesji Sprawozdawczej, strona 43

2. **Marek Tobiszewski**, Analityka lotnych związków chlorowcoorganicznych w próbkach wody, Materiały Sesji Sprawozdawczej Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 27-28.09.2010, Gdańsk, Materiały z Sesji Sprawozdawczej, strona 50

3. **Marek Tobiszewski**, Jacek Namieśnik „Zielona Chemia Analityczna” przedstawionego na konferencji „ZASTOSOWANIE METOD AAS, ICP-OES I ICP-MS W ANALIZIE ŚRODOWISKOWEJ” KRAKÓW, 6-7 GRUDNIA 2010 ROKU

Wystąpienia posterowe:

1. **Marek Tobiszewski**, Jacek Namieśnik, Oznaczanie lotnych związków chlorowcoorganicznych w próbkach wód powierzchniowych z zastosowaniem techniki DAI-GC-EC, Materiały konferencyjne VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej Kraków 4-9 lipca 2010 strona 388.

2. **Marek Tobiszewski**, Jacek Namieśnik, Application of polycyclic aromatic hydrocarbons diagnostic ratios for pollution emission source identification. International Conference Environmental (Bio)Technologies 5-8 September Gdańsk.

Przyznane granty, stypendia:

1. Grant promotorski przyznany na realizację projektu badawczego zatytułowanego „Nowe rozwiązanie metodyczne w zakresie oznaczania lotnych związków chlorowcoorganicznych w próbkach wody” (NN523 562838) przyznany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

2. Dodatkowe stypendium doktoranckie za osiągnięcia naukowe przyznane w edycjach 2009/2010, 2010/2011 oraz 2011/2012 ze środków projektu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” w ramach projektu z Funduszy Strukturalnych POKL (POKL.04.01.01-00-368/09).

3. Stypendium dla doktorantów fundowane przez Grupę LOTOS S.A. „Stypendysta Grupy Lotos”

4. Stypendium w ramach programu MISTRZ z Fundacji Nauki Polskiej, którego laureatem jest prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik.

5. Stypendium naukowe Politechniki Gdańskiej.