

Polycyklické aromatické uhlovodíky

Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU, PAH)

Samostatnou skupinu tvoří *polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU, resp. PAH)*, které jsou typickými představiteli rezistentních organických prioritních polutantů (POP). Z nich přicházejí v úvahu např. (počet kondenzovaných jader je uveden v závorce) naftalen C₁₀H₈ (2), anthracen C₁₄H₁₀ (3), fenantren C₁₄H₁₀ (3), acenaftylen C₁₂H₈ (3), acenaften C₁₂H₁₀ (3), fluoren C₁₃H₁₀ (3), fluoranthen C₁₆H₁₀ (4), pyren C₁₆H₁₀ (4), chrysen C₁₈H₁₂ (4), benz[*a*]anthracen C₁₈H₁₂ (4), benzo[*a*]pyren C₂₀H₁₂ (5), benzo[*k*]fluoranthen C₁₈H₁₀ (5) aj. Některé PAH mohou obsahovat i nearomatické jádro, např. acenaften, acenaftylen, fluoren, fluorantheny aj. Pokud se týká zkratky je tendence přecházet na mezinárodní anglickou zkratku PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons).

Jedná se o látky, které nevznikají z konkrétních chemických výrob. Z *antropogenních zdrojů PAH představují největší podíl spalovací procesy*, zvláště při nedokonalém spalování organické hmoty (spalování pevných a kapalných paliv, provoz motorových vozidel), některé průmyslové technologie (jako karbonizace uhlí, krakování ropy aj.). Dalším zdrojem mohou být lesní požáry, splachy z asfaltových povrchů vozovek, impregnace dřeva, dehtové nátěry aj. Uhlovodíky ze spalovacích procesů je kontaminována především atmosféra, odkud se suchou a mokrou depozicí dostávají do vody a půdy. Voda a půda jsou přímo kontaminovány z průmyslových odpadních vod, především při haváriích v důsledku technických závad a chyb obsluhy při dopravě, manipulaci a skladování ropy a ropných produktů.

Z vodohospodářského a hygienického hlediska je největší pozornost věnována pěti až šesti PAH: benzo[*a*]pyrenu, benzo[*b*]fluoranthenu, benzo[*k*]fluoranthenu, benzo[*ghi*]perylenu a indeno[1,2,3-*cd*]pyrenu a u některých druhů vod přichází v úvahu také fluoranthen.

K dispozici jsou následující normy pro stanovení PAH:

- ČSN EN ISO 17993 (75 7555) Jakost vod – Stanovení 15 polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) metodou HPLC s fluorescenční detekcí po extrakci kapalina-kapalina. Datum vydání: Srpen 2004.

Tato norma specifikuje stanovení 15 vybraných PAH vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC) s fluorescenční detekcí po extrakci kapalin-kapalina. Metoda je vhodná pro přírodní i užitkové vody a po určité obměně také k analýze odpadních vod. V pitných a podzemních vodách lze stanovit koncentrace PAH nad 0,005 µg/l a v povrchových vodách nad 0,01 µg/l. Podstatou zkoušky je extrakce PAH z vody hexanem. Extrakt se zkoncentruje odpařením a odparek se převede do rozpouštědla vhodného k analýze HPLC. Podle potřeby se extrakty čistí chromatograficky oxidem křemičitým. PAH se dělí HPLC na vhodné zakotvené fázi gradientovou elucí. Identifikují a stanoví se fluorescenční detekcí po naprogramování excitačních a emisních vlnových délek. Hodnota se uvádí na dvě platné číslice. U hmotnostních koncentrací pod 0,01 µg/l se výsledek zaokrouhluje na nejbližší 0,001 µg/l.

V přípravě je návrh normy:

- ISO/CD 28540 Water quality – Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water – Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS). Návrh 2007. Zkratka CD znamená, že jde o návrh komise ISO („committee draft“).

Metoda popisuje stanovení nejméně 16 PAH použitím plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí ve všech druzích vod. V čistých vodách je použitelná pro hmotností koncentrace nad 0,005 µg/l a v povrchových a odpadních vodách v koncentracích nad 0,01 µg/l. PAH se izolují z vody extrakcí hexanem. Extrakt se koncentruje odpařením a event. čistí na oxidu křemičitém. PAH jsou pak separovány kapilární plynovou chromatografií s vhodnou stacionární fází. Identifikace a kvantifikace se provádí hmotnostní spektrometrií. Výsledky se zaokrouhlují nejvýše na dvě platné číslice. Koncentrace pod 0,01 µg/l se zaokrouhlují na nejbližší tisícinu µg/l.

Pro úplnost je nutné uvést, že existuje také **norma pro stanovení PAU v kalech a sedimentech**:

- TNV 75 8055 Charakterizace kalů – Stanovení vybraných polycyklických aromatických uhlvodíků metodou HPLC s fluorescenční detekcí. (Datum vydání: Prosinec 2003).

Princip stanovení je uveden v názvu. Lze stanovit PAH v koncentracích asi od 0,05 mg/kg sušiny čistírenského kalu nebo sedimentu. Lze stanovit 15 PAU. Výsledky se vyjadřují v mg/kg s přesností na dvě platné číslice.

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

V amerických standardních metodách jsou uvedeny obdobné postupy uvedené výše. Jde o vysokoúčinnou kapalinovou chromatografii (HPLC) s UV a fluorescenční detekcí a dále o plynovou chromatografii s plamenovou ionizační detekcí. Méně citlivá je plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí. Metoda kapalinové chromatografie je použitelná i pro městské a průmyslové odpadní vody. Počáteční extrakce se provádí dichlormethanem. Extrakt se suší, koncentruje a PAH se separují kapalinou nebo plynovou chromatografií. Odstranění některých rušivých látek se provádí na silikagelu. U metody s HPLC bylo možné separovat 19 PAH s mezí detekce od 0,013 µg/l do 2,3 µg/l. U metody s GC bylo možné separovat 16 PA, avšak meze se pohybovaly od jednotek do desítek µg/l.

Pro toto stanovení je k dispozici také norma U.S. EPA:

- U.S. EPA 1654 PAH Content of Oil by High Performance Liquid Chromatography/UV

Zdroje informací:

ČSN EN ISO 17993 (75 7555) Jakost vod – Stanovení 15 polycyklických aromatických uhlvodíků (PAU) metodou HPLC s fluorescenční detekcí po extrakci kapalina-kapalina. ČNI Praha 2004.

ISO/CD 28540 Water quality – Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water – Method using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC). ISO Geneva 2007.

TNV 75 8055 Charakterizace kalů – Stanovení vybraných polycyklických aromatických uhlíků metodou HPLC s fluorescenční detekcí. Hydroprojekt Praha 2003.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

U.S. EPA 1654 PAH Content of Oil by High Performance Liquid Chromatography/UV

Metody EPA jsou dostupné na CD:
EPA Methods and Guidance For Analysis of Water
CD-ROM Version 2.0
United States Environmental Protection Agency
Office of Water
Washington, D.C 20460