

МЕТОДЕ ЗА ОДРЕЂИВАЊЕ САДРЖАЈА УКУПНИХ НАФТНИХ УГЉОВОДОНИКА У УЗОРЦИМА ЗЕМЉИШТА

Душка Јокић¹, Татјана Цвијановић¹, Перо Дугић²

¹Пољопривредни институт РС, Књаза Милоша 17, Бања Лука

²Технолошки факултет, Универзитет у Бањој Луци, Војводе Степе Степановића 73,
Бања Лука

Abstract

JOKIĆ, Duška, Tatjana CVIJANOVIĆ, P. DUGIĆ: METHODS FOR DETERMINATION OF CONTENT TOTAL PETROLEUM HYDROCARBONS IN SOIL SAMPLES [¹Agricultural Institute of Republic of Srpska, Knjaza Miloša 17, Banja Luka, ²Faculty of Technology, University of Banja Luka, Vojvode Stepe Stepanovića 73, Banja Luka]

Total petroleum hydrocarbons – TPH are organic compounds which are part of the petroleum and its products. They are important pollutants of the environment and toxic to humans, plant and animal life. The contamination of soil with TPH occurs due to accidental spills during exploitation, processing, transportation, storage and use oil. The paper gives an overview of the most commonly used analytical method for the determination of total petroleum hydrocarbon content in soil samples. There are described the procedures of TPH extraction from soil samples and techniques for quantification of TPH, with particular focus on the technique of gas chromatography (GC) and infrared spectroscopy (IR) technique.

Key words: soil, TPH, extraction, GC/FID, IR

Сажетак

Укупни нафтни угљоводоници (Total Petroleum Hydrocarbon – TPH) органска су једињења која улазе у састав нафте и нафтних деривата. Важни су загађивачи животне средине и токсични су за људе, биљни и животињски свијет. До загађења земљишта долази услед изливања током експлоатације, прераде, транспорта, складиштења и кориштења нафте. У раду је дат преглед најчешће кориштених аналитичких метода за одређивање укупног садржаја нафтних угљоводоника у узорцима земљишта. Описани су поступци екстракције TPH из узорака земљишта те технике за квантификацију садржаја TPH, са посебним освртом на технику гасне хроматографије и технику инфрацрвене спектроскопије.

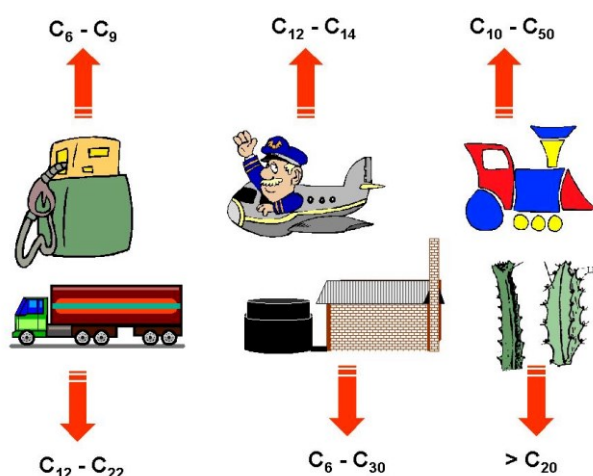
Кључне ријечи: земљиште, укупни нафтни угљоводоници, екстракција, GC-FID, IR

УВОД

Годишње се у свијету произведе 3,91 милијарди тона сирове нафте (2010. година), а процјене су да од тога око 0,1% доспијева у све сфере животне средине – земљиште, воду и ваздух (Beškovski и сар., 2012).

До загађења земљишта нафтним дериватима долази антропогеном дјелатношћу при експлоатацији, преради, транспорту, складиштењу, кориштењу нафте, али и при акцидентним изливањима. До загађења, такође, може доћи и природном активношћу (Вешковски и сар., 2012).

Укупни нафтни угљоводоници (Total Petroleum Hydrocarbons – ТРН), као саставни дио нафте и нафтних деривата, важни су загађивачи животне средине и токсични су за људе, биљни и животињски свијет. Нафтни загађивачи не разлажу се брзо те могу да остану у земљишту, седиментима и води дужи временски период. Због њиховог присуства у животној средини може доћи до оштећења озона у стратосфери, глобалног загријавања и ефекта стаклене баште (Окор, 2010).



Слика 1. Доспијевање угљоводоника у земљиште (Sadler и Connell, 2003)

Комплексни хемијски састав нафтних деривата може се током времена мијењати у животној средини, јер угљоводоници нафте представљају супстрат за раст микроорганизама. Микроорганизми разграђују нафтне деривате до нетоксичних супстанци и на крају их минерализују, односно преводе до угљен-диоксида и воде. Како би се могао пратити ниво загађења животне средине са ТРН, развијене су бројне аналитичке методе за одређивање његовог присуства и концентрације у различитим узорцима.

У раду је дат преглед најчешће кориштених аналитичких метода за одређивање укупног садржаја нафтних угљоводоника у узорцима земљишта, као и преглед радова неких аутора из наведене области. Описани су поступци екстракције ТРН из узорка земљишта, те технике за квантификацију садржаја ТРН, са посебним освртом на технику гасне хроматографије и технику инфрацрвене спектроскопије.

Поступци екстракције нафтних угљоводоника у земљишту

Постоји велики број метода екстракције ТРН из узорка земљишта. Способност екстракционих метода да издвоје нафтне угљоводонике из земљишта у великој мјери зависи од растварача који се користи као и од типа и особина узорка земљишта.

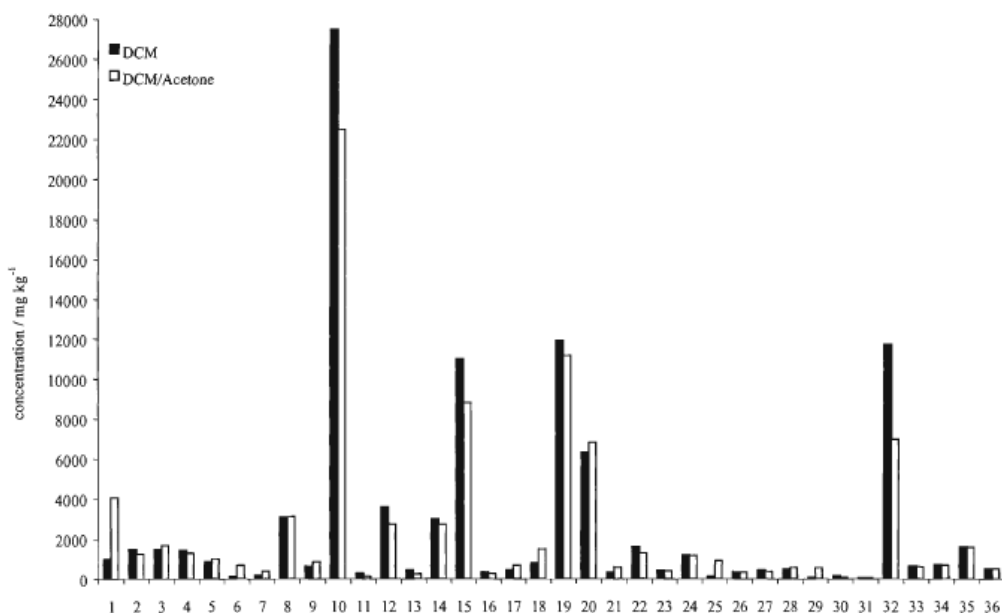
Растварачи имају различиту екстракциону ефикасност, што значи да се при екстракцији истог узорка на исти начин са два различита растварача могу добити различити резултати. Избор растварача зависи од многих фактора као што су ефикасност екстракције, токсичност, доступност, квалитет, цијена и сл.

Растварачи који се најчешће користе за екстракцију земљишта су: дихлорметан (DCM), мјешавине DCM/метанол (1:1), DCM/ацетон (1:1), хексан/ацетон (1:1), пентан/ацетон (1:1) и разни алкохоли (метанол и изопропанол).

Дихлорметан (метилен-хлорид) се користи за екстракцију полуиспарљивих супстанци због своје високе ефикасности екстракције, ниске цијене и препоручен је у већини стандардних метода.

Alinnog и сарадници (2014) спровели су истраживање на подручју делте Нигер у Нигерији да би утврдили ниво загађености укупним нафтним угљоводонцима (ТРН) у земљишту и подземним водама. Екстракција узорака спроведена је дихлорметаном на механичкој мућкалицы 5–6 h на собној температури. Квантификација ТРН спроведена је на GC-FID.

Junhui и сарадници (2012) одредили су садржај ТРН у пољопривредном земљишту у близини петрохемијског комплекса у Гуангзхоу, Кина. Екстракција је рађена са мјешавином растварача дихлорметан/ацетон (1:1) примјеном убрзане екстракције растварачем. За анализу екстракта кориштен је метод GC-FID.



Слика 2. Поређење концентрација ТРН (C₁₀-C₃₆) добијених екстракцијама са DCM и DCM/ацетоном (1:1) (Buddhadasa, 2002)

На Слици 2. упоређене су концентрације ТРН (C₁₀-C₃₆) добијене екстракцијама DCM и DCM/ацетон.

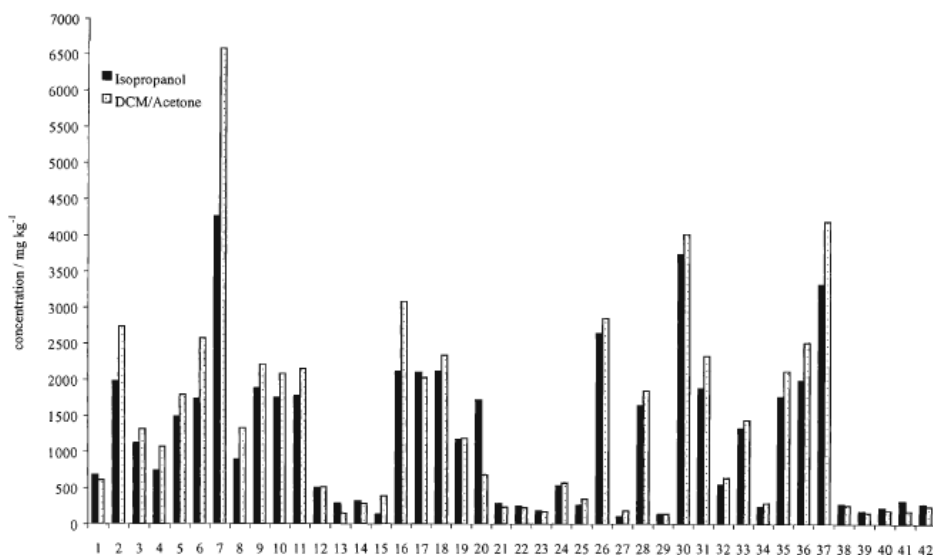
Анализом добијених резултата може се закључити да је при високим концентрацијама ТРН мјешавина DCM/ацетон дала лошије резултате. Разлог томе је вјероватно брзо засићење растварача великом концентрацијом ТРН у узорку. При нижим концентрацијама ТРН, мјешавина DCM/ацетон имала је бољу екстракциону моћ од DCM. У узорку поред ТРН могу да се налазе и друге органске компоненте,

полициклични ароматични угљоводоници и поларне врсте неугљоводоника па је веома тешко процијенити да ли је DCM/ацетон уопште прикладан за екстракцију виших концентрација ТРН (Buddhadasa, 2002).

Окор и Екро (2012) такође су користили дихлорметан за екстракцију ТРН користећи методу екстракције по Soxhletu (квантификација на GC/FID). Истраживање је спроведено на подручју делте Нигер три мјесеца након излијевања нафте. Pinedo и сарадници (2012) представили су развој аналитичке методе за карактеризацију фракција ТРН. Циљ истраживања био је да се процијене ризици за људско здравље и животну средину, а узорци су узети у шпанском граду Сантандер. За екстракцију узорака кориштена је мјешавина растварача ацетон/хептан на механичкој мућкалицы (квантификација на GC/FID).

Richter и сар. (2004) утврдили су садржај загађивача у узорцима земљишта користећи хексан за екстракцију (код квантификације једињења на GC/FID-у) и 1,1,2-трихлоротрифлуороетан (квантификација на IR). Rauckyte и сар. (2010) хексаном су екстраховали ТРН и уља и масти из узорака земљишта контаминираних нафтом. Grabiec-Raczak и сар. спровели су истраживање ТРН у узорцима земљишта, воде и подземне воде користећи неке стандардне процедуре (гравиметрија, IR анализа) са различитим екстракционим методама. Поређене су три екстракционе методе (екстракција по Soxhletu, солвент екстракција и ултрасонична екстракција), а као растварач кориштен је CCl₄.

Раније су више кориштени и растварачи хлорфлуороугљоводоника као што је трихлоротрифлуороетан (познатији као фреон 113) за анализу ТРН у уљима и мастима због својих квалитетних спектра и ниске токсичности за људе, али се у последње вријеме све мање користе због штетног утицаја на озонски омотач.



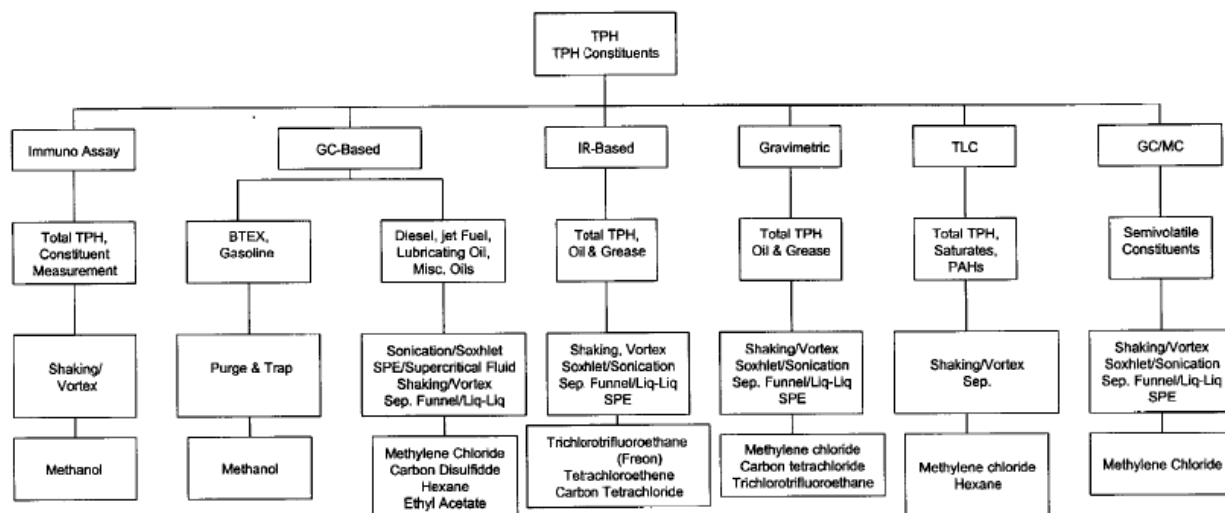
Слика 3. Поређење концентрација ТРН (C₁₀-C₃₆) добијених екстракцијама са изопропанолом и DCM/ацетон (1:1) (Buddhadasa, 2002)

Метанол је најчешће кориштен растварач за екстракцију испарљивих супстанци као што су бензен, толуен, етилбензен, ксилен (BTEX) у земљишту. Алкохоли попут

метанола и изопропанола користе се при екстракцији влажних узорака земљишта због постојања разлике у поларности између воде и DCM.

На Слици 3. приказано је поређење концентрација TPH ($C_{10}-C_{36}$) добијених екстракцијама растварача изопропанола и DCM/ацетона. Предност изопропанола над DCM поред релативно ниске токсичности, нижих трошкова одлагања растварача након употребе, огледа се и у ризику од ослобађања остатака хлорованих угљоводоника у животну средину при кориштењу DCM (Buddhadasa, 2002).

На Слици 4. приказани су растварачи који се користе за различите анализе TPH.



Слика 4. Избор растварача за екстракцију TPH (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, 1998)

Методе екстракције TPH из земљишта које се најчешће користе за испарљиве TPH су „purge and trap“ и „headspace“, а за полуиспарљиве TPH мућкање или вортексикација (може да се користи и за испарљиве), екстракција по Soxhlet-у, сонификација, суперкритична флуидна екстракција, убрзана екстракција растварачима и микроталасна екстракција.

Purge and trap метода (EPA Method 5035) користи се за екстраховање испарљивих једињења (као што су BTEX и бензин) из земљишта. Екстракција се изводи тако што се узорак земљишта механички мућка са метанолом. Дио екстракта метанола уводи се у вентилациону посуду и разблажи са дестилованом (пречишћеном) водом.

Headspace техника такође је добра за анализу испарљивих једињења у земљишту. Узорак земљишта смјештен је у „headspace“ виал и загријаван. Могу се додати и соли ради ефикаснијег испаравања анализата из узорка земљишта у виал. Техника „headspace“ анализе код земљишта корисна је када су присутна тешка уља и високе концентрације анализата које могу озбиљно да контаминирају „purge and trap“ апаратуру. Лимити детекције виши су код „headspace“ него код „purge and trap“ технике.

Најједноставнији метод за издвајање полуиспарљивих једињења из земљишта је **мућкање или снажно механичко мијешање** узорка са растварачем. Додавање десиканта у земљиште/мјешавину растварача може помоћи да се разбије земљиште и повећа површина. Екстракт може да се анализира директно. Једноставно мућкање је

брзо што га чини одличном екстракционом техником. Међутим, ефикасност екстракције може да варира зависно од типа узорка земљишта.

Екстракција по Soxhletu (EPA Method SW-846 3540) најчешће се користи за полуиспарљива једињења и веома је ефикасан процес. Растварач се загријава и рециркулише кроз узорак земљишта непрекидно 16–24 сата. Овај метод генерише релативно велики обим екстракта који треба касније концентрисати. Због тога је овај метод прикладнији за полуиспарљива него за испарљива једињења.

Екстракција сонификацијом (EPA Method SW-846 3550) може такође да се користи за полуиспарљива једињења. Метода обухвата кориштење ултразвучних таласа да се побољша прелазак анализата из узорка у растварач. Сонификација је бржа техника од екстракције по Soxhletu и захтијева мање растварача.

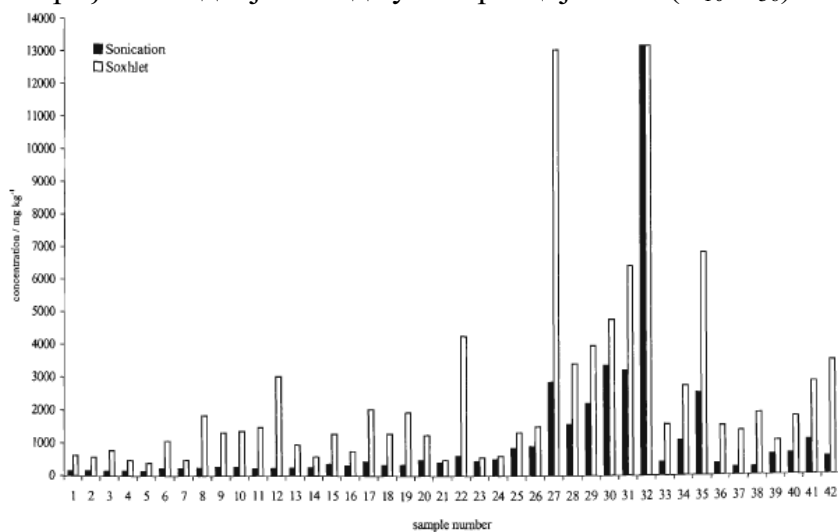
Суперкритична флуидна екстракција (SFE) (EPA Methods 3540) примјенљива је за екстракцију полуиспарљивих једињења. SFE обухвата подешавање притиска и температуре мобилне фазе до „суперкритичних“ параметара, тако да има особине и гаса и течности. Флуиди у суперкритичном стању имају знатно већу растворљивост и степен селективности од класичних растварача. Њихова динамичка вискозност и густина су ниски, док је коефицијент дифузије чак око 100 пута већи од оних код обичних течности. (Varga, 2008). Суперкритични флуид пропушта се кроз узорак земљишта и анализи се концентришу на сорбент. Анализи се елуирају растварачем и анализирају конвенционалним техникама. CO₂ је најпопуларнија мобилна фаза.

Убрзана екстракција растварачем (Accelerated Solvent Extraction – ASE, EPA Method 3545) има ефикасност екстракције упоредиву са екстракцијом по Soxhletu. Овај метод се понекад назива субкритична флуидна екстракција. За овај метод користе се конвенционални растварачи као што је нпр. дихлорметан, који се загријавају и проводе под притиском кроз узорак земљишта. Субкритична флуидна екстракција има предност у односу на технику традиционалне екстракције растварачима јер захтијева мању запремину растварача.

Велика потрошња растварача код традиционалних метода екстракције подстакла је лабораторије за изналажење алтернативних технологија. **Микроталасна екстракција** (Microwave Assisted Extraction – MAE) је екстракција која користи микроталасну енергију за загријавање растварача који је у контакту са чврстим узорцима ради превођења жељених једињења у раствор. Због запаљивости растварача мора се водити рачуна о загријавању под притиском. Ова техника обезбјеђује брзу и репродуктивну методу, еколошки прихватљиву, уз малу потрошњу растварача. Принос микроталасне екстракције еквивалентан је традиционалним методама као што је екстракција по Soxhletu или сонификација (Leovac, 2011).

Milestone у апликационом методу (ME007) описује поступак екстракције ГРН из земљишта поређењем три методе (екстракција мућкања са растварачем, Soxhlet и MAE) користећи исти растварач – мјешавину ацетон/хептан. За екстракцију мућкањем у узорак земљишта додано је 40 ml ацетона и 20 ml хептана. Узорак је мућкан 1 сат на собној температури. Екстракција по Soxhletu трајала је 20 сати, а у узорак је додано такође 40 ml ацетона и 20 ml хептана. Код MAE земљиште је екстраховано са 20 ml ацетона и 20 ml хептана. Програм је трајао 20 минута на 150 °C. Очитање (квантификација) је вршено на GC-FID. Резултати GC анализе потврдили су да је

микроталасна екстракција значајно бржа у односу на друга два поступка екстракције, а значајно је и смањење количине растварача. С обзиром на то да су најчешће кориштене методе екстракције Soxhlet и сонификација, на следећој слици (Слика 5) приказано је поређење те двије методе у екстракцији ТРН (C_{10} - C_{36}).



Слика 5. Поређење концентрација ТРН (C_{10} - C_{36}) добијених сонификацијом и Soxhlet методом (Buddhadasa, 2002)

Концентрисање екстракта узорка

Екстракти се након екстракције филтрирају, осуше са десикантом и концентришу прије анализе. Концентрисање екстракта омогућава постизање нижих граница детекције ТРН у земљишту. Концентрисање се за испарљиве анализе спроводи „хватањем“ на сорбенту или „хватањем“ смрзавањем, док се за полуиспарљива једињења концентрисање врши помоћу снајдер колоне, Kuderna Danish концентратора, упаравањем азотом или на вакуум упаривачима.

Пречишћавање екстракта узорка

Пречишћавање је важан корак у анализи ТРН примјеном методе ИР и гравиметријске методе јер су ове методе веома осјетљиве на ометајуће ненафтне угљоводонике. Кораци пречишћавања рјеђе се користе код примјене методе гасне хроматографије (GC) јер искусни GC аналитичари могу препознати присуство ометајућих једињења. Технике пречишћавања користе се јер растварач поред интересантних анализата може често екстраховати и интерферирајућа једињења. Поларна једињења као што су животињске и биљне масти, протеини и мале биолошке молекуле могу бити неадекватно идентификована као нафтна једињења. Да би се таква једињења уклонила, користе се технике пречишћавања с тим да и нека поларна нафтна једињења такође могу бити уклоњена.

За пречишћавање нафтних екстраката користе се најчешће двије технике. У једној техници ометајућа једињења уклањају се пропуштањем екстракта кроз стаклену колону испуњену сорбентом. Друга техника је мућкање екстракта са растреситим сорбентом, а затим уклањање сорбента филтрацијом.

Најчешће кориштени сорбенти за пречишћавање су хемијски модификован силика гел, алуминијум оксид, полимерни сорбенти (кополимери стирена или дивинилбензена), порозни карбон и сл.

Технике за мјерење нафтних угљоводоника

Након завршетка припреме екстракта узорка приступа се процесу детекције и квантификације нафтних угљоводоника. Постоји неколико спектроскопских и неспектроскопских техника које су се током година развијале за анализу ТРН у узорцима земљишта. Најпопуларније методе анализе ТРН засноване су на гасној хроматографији (GC), инфрацрвеној спектроскопији (IR), гравиметријским аналитичким техникама и 'immunoassay' методе.

Основне GC методе тренутно су највише заступљене лабораторијске методе за мјерење ТРН јер детектују широк спектар угљоводоника, обезбјеђују и осјетљивост и селективност и могу се користити за идентификацију као и квантификацију ТРН.

Основне IR методе имале су широку примјену у прошлости за мјерење ТРН јер су једноставне, брзе и јефтине. Међутим њихова употреба се смањује због свјетске забране производње фреона (који се користи за екстракцију узорка и мјерење), неспецифичности ових метода, те њихове немогућности да дају неке информације о идентификацији ТРН и потенцијалном ризику.

Основне гравиметријске методе такође су једноставне, брзе и јефтине. Оне такође имају сличан проблем као и IR методе. Гравиметријске методе могу се користити за веома масне муљеве и отпадне воде који би представљале аналитичке тешкоће за друге инструменталне методе.

'Immunoassay' методе стичу популарност за испитивање на терену јер пружају једноставну и брзу технику за 'in-situ' квантификацију ТРН (на лицу мјеста).

Табела 1. Преглед аналитичких метода за мјерење ТРН (Okraganma и Mouazen, 2013)

Мјерне технике	Уређаји за детекцију	Циљ мјерења
Гасна хроматографија	Пламен јонизациони детектор (FID) Масена спектрометрија (MS)	ТРН ТРН, ПАН
Инфрацрвена спектроскопија	IR спектрометар	ТРН и ПАН
Општа гравиметрија	Гравиметријска равнотежа	ТРН и ПАН
'Immunoassay'	ELISA* опрема	ТРН и ПАН
	ECIA* опрема	ТРН и ПАН
Раман спектроскопија	CCD* детектор	ТРН и ПАН
Флуоресцентна спектроскопија	Полихроматор/CCD* камера	ТРН и ПАН
	SIT* камера	ТРН и ПАН

*ELISA – Enzyme-linked immunosorbent assay; ECIA – Electrochemical immunoassay; CCD – Charge-coupled device; ПАН – Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; SIT – Silicon intensified target

Методе гасне хроматографије

Гасна хроматографија је техника која раздваја смјеше једињења на појединачне компоненте при проласку кроз колону у гасном хроматографу. Користи се за сепарацију, идентификацију и квантитативно испитивање једињења. Сепарација се постиже комбинацијом фактора као што су тачка кључања, поларност и разлике афинитета међу различитим компонентама у узорку.

Два најчешће кориштена детектора за мјерење ТРН гасном хроматографијом су пламен јонизациони детектор (FID) и масени детектор (MS).

Гасна хроматографија са пламен јонизационим детектором (GC-FID)

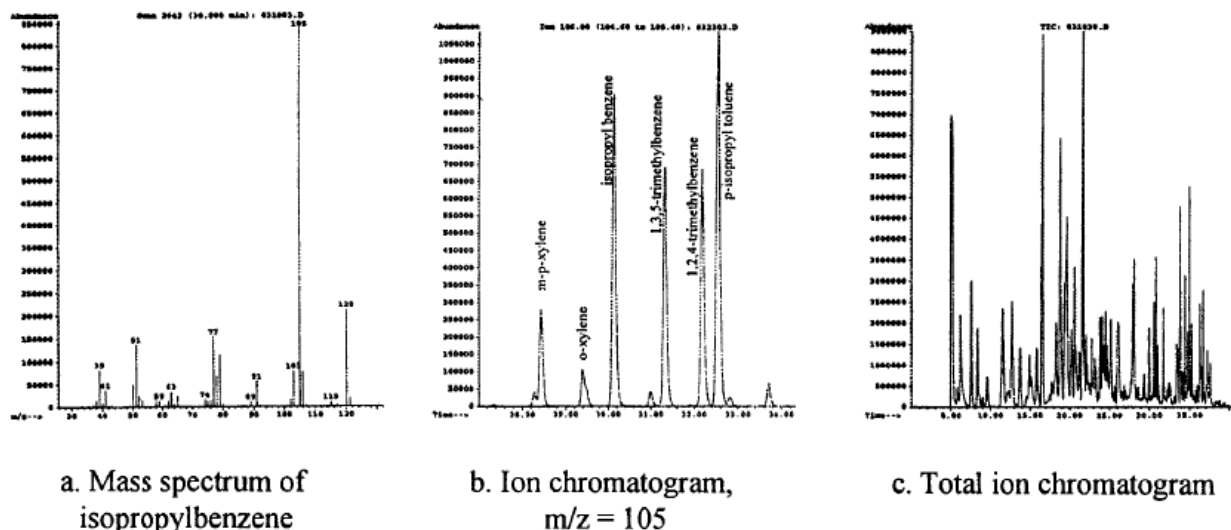
Пламен јонизациони детектор је неселективни детектор који користи водоник за јонизацију органских једињења. Предност GC-FID је његова осјетљивост на широк спектар једињења угљоводоника. У неким методама FID се може користити да мјери укупни сигнал ТРН. За анализу полуиспарљивих једињења гасна хроматографија углавном је опремљена са пакованом или капиларном колоном. Како се температура колоне постепено повећава, ТРН компоненте се раздвајају према својим тачкама кључања. Свако једињење има карактеристично ретенционо вријеме. Квантификација се врши на основу екстерних и/или интерних стандарда.

За GC-FID методу потребно је да се узорци прије екстракције смјесте у фрижидер на 4 °C и осуше. Сушење може бити хемијско кориштењем погодних агенса за сушење (најчешће кориштен је натријум сулфат – Na₂SO₄) или физичко у сушионику на температури од 105 °C у трајању од 24h да би се уклонили остаци влаге. Након тога ТРН једињења екстрахују се употребом одговарајућег растварача (нпр. ацетон, дихлорметан, хексан или пентан) и екстракти пречишћавају различитим адсорбенсима (силика гел, алуминијум оксид или флорисил).

Треба нагласити да је одзив FID пропорционалан маси присутног угљоводоника и неосјетљив је на врсту угљоводоника (нпр. ароматичне, n-алкане и олефине), па је за потврду идентитета испитиваних једињења потребно користити и другу колону/други детектор.

Гасна хроматографија са масеним детектором (GC-MS)

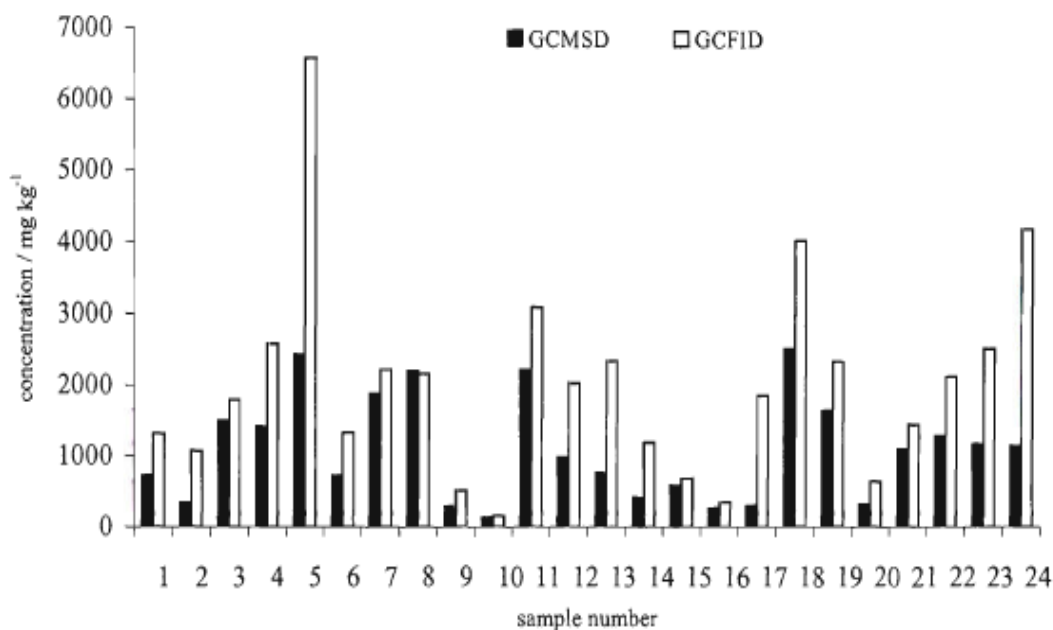
Масени спектрометар један је од најмоћнијих детектора и за квалитативну и за квантитативну анализу једињења у гасној хроматографији. GC-MS систем користи се за мјерење концентрација циљаних испарљивих и полуиспарљивих нафтних једињења. Предност GC-MS је висока селективност или способност да се потврди идентитет једињења на основу ретенционог времена и карактеристичног масеног спектра испитиваног једињења. Гасна хроматографија са масеним спектрометром чини идеалну комбинацију, јер омогућава раздвајање смјеше на њене састојке, јонизује сваки састојак и идентификује састојак једињења према карактеристичним масама јона.



Слика 6. GC/MS хроматографија (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, 1998)

Међутим, GC-MS је мање погодна техника за квантификавање ТРН од других техника. Масени спектрометар може имати веома различите одговоре за два различита једињења угљоводоника. С обзиром на то да су нафтни производи сложене смјеше угљоводоника, иста маса два различита производа може имати два различита одговора на масеном спектрометру (Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, 1998).

У односу на FID, MSD има мању осјетљивост. На Слици 7 приказано је поређење концентрација ТРН (C_{10} - C_{36}) кориштењем GC-FID у односу на GC-MS.



Слика 7. Поређење добијених концентрација ТРН (C_{10} - C_{36}) кориштењем GC-FID наспрам GC-MS (Buddhadasa, 2002)

Добијени резултати показују да GC-FID анализа производи веће TPH (C_{10} - C_{36}) вриједности него одговарајућа GC-MS анализа.

Метода инфрацрвене спектроскопије (IR)

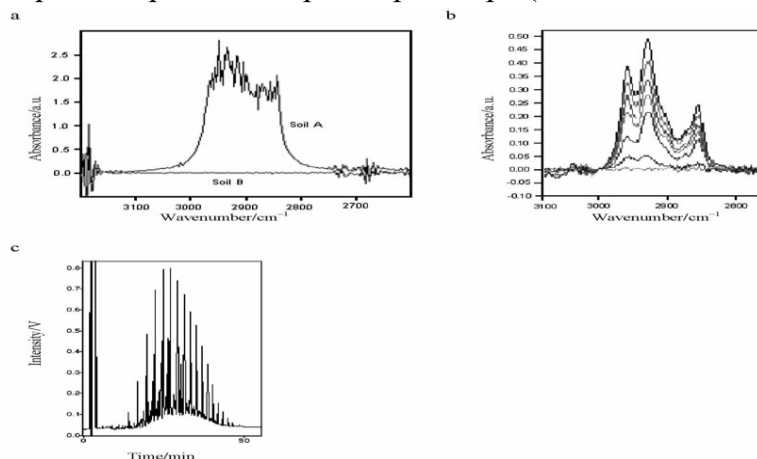
Принцип на којем се базира инфрацрвена спектроскопија (IR) је мјерење апсорпције односно трансмисије инфрацрвеног зрачења кроз узорак на основу чега се одређује структура молекуле тј. молекуларни састав посматраног узорака. Инфрацрвено зрачење емитује молекуле захваљујући својим интерним вибрацијама. Апсорбовањем IR зрачења молекулске вибрације се побуђују, те молекуле почињу јаче вибрирати. Свака молекула има карактеристичне вибрације које зависе од чврстоће везе и маса дијелова молекула које вибрирају. Стога инфрацрвена спектроскопија има велике аналитичке могућности јер помоћу ње је могуће одредити од којих се функционалних група молекула састоји. Инфрацрвена спектроскопија користи се за идентификацију супстанци јер свака молекула има различит инфрацрвени спектар. IR спектар укључује подручје таласних дужина од 0.76 до 1000 μm (Desnica, 2012).

Најчешће кориштени растварач за екстракцију TPH из земљишта за IR анализу је фреон-113. Поред њега користи се и угљеник тетрахлорид (CCl_4). Његова употреба је ограничена јер је канцероген и такође штетан за озонски омотач. Растварачи као што је метанол, метилен-хлорид или хексан нису погодни за IR метод јер садрже C-H везе. За пречишћавање екстракта користи се најчешће силика гел да се уклоне неке биогене материје при чему могу бити изгубљени и неки поларни нафтни угљоводоници.

IR спектрометри мјере енергију апсорбанце алифатичних C-H веза. C-H апсорбанца се квантификује поређењем са апсорбанцом стандарда познате концентрације.

Један од савршенијих облика IR спектроскопије је и Fourierova трансформација. То је знатно прецизнија и бржа метода од класичне IR спектроскопије. Даје оптималан спектар и одједном снима цијели спектар, те на тај начин обухвата велики број таласних дужина. FTIR има високу резолуцију, која се може лако мијењати у складу са особинама узорака.

Раџа и сар. (2012) користили су технике IR и GC за квантификовање присутних TPH у земљишту. Екстракција је извршена са трихлоротрифлуороетаном за IR анализу и пентаном за GC-FID анализу. На Слици 8 је приказ спектра анализираних узорака (IR анализа, а и б) и хроматограм стандардног раствора (GC-FID анализа, ц).



Слика 8. Спектри IR (а,б) и хроматограм GC-

ЗАКЉУЧАК

- Основни кораци у одређивању садржаја укупних нафтних угљоводоника у узорцима земљишта су екстракција са одговарајућим растварачем, концентрисање екстракта, пречишћавање екстракта, те на крају мјерење тј. квантификација.
- Најчешће кориштене методе екстракције су Soxhlet екстракција, мућкање са растварачем и ултразвучна екстракција.
- Најчешће кориштени растварачи при екстракцији за анализу гасном хроматографијом (GC) су дихлорметан, мјешавине дихлорметан/ацетон, хептан/ацетон, хексан/ацетон, те алкохоли метанол и изопропанол. Од екстракционих растварача за анализу инфрацрвеном спектроскопијом (IR) погодни су фреон и угљеник тетрахлорид (CCl₄).
- На избор растварача, технике екстракције, као и методе детекције и квантификације укупних нафтних угљоводоника (TPH) утичу бројни фактори као што су ефикасност, токсичност, доступност, квалитет, цијена и сл.
- Најпопуларније методе идентификације и квантификације укупних нафтних угљоводоника (TPH) засноване су на гасној хроматографији (GC), док се употреба метода заснованих на инфрацрвеној спектроскопији (IR) смањује због свјетске забране производње фреона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alinnor I. J., Ogukwe C. E., Nwagbo N. C.: Characteristic Level of Total Petroleum Hydrocarbon in Soil and Groundwater of Oil Impacted Area in the Niger Delta Region, *Journal of Environment and Earth Science*, Vol. 4, No.23, Nigeria, p. 188–194, 2014.
2. Anonymous: Extraction of total petroleum hydrocarbons (TPH) from soils, Milestone, Application Method ME007, (EPA Method 3546; ACTM-5765), www.milestonesci.com.
3. Anonymous: Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Vol. 1, 1998.
4. Beškovski P. V., Gojgić-Cvijović Đ., Gordana, Milić S. Jelena, Ilić V. Mila, Miletić B. S., Jovančićević S. B., Vrvic M. M.: Bioremedijacija zemljišta kontaminiranog naftom i naftnim derivatima: mikroorganizmi, putanje razgradnje, tehnologije, *Hem. Ind.* 66 (2): 275-289, Beograd, Srbija, 2012.
5. Buddhadasa S.: Methodologies for the Analysis of Petroleum Hydrocarbons Extracted from Contaminated Soils, Victoria University of Technology, School of Life Sciences and Technology, 1–274, 2002.
6. Desnica V.: Instrumentalna analiza, Skripta, Sveučilište u Zagrebu, Akademija likovnih umjetnosti, Odsjek za restauriranje i konzerviranje umjetnina, Zagreb, 2012.
7. Grabiec-Raczak Ewa, Magdalena Kocon, Barbara Kaminska, Aleksandra Sztuczynska, Dagmara Dabrowska: Determination of oil in environmental samples using FTIR technique, Geological Institute, Central Chemical Laboratory, Warsaw.

8. Junhui Li, Juntao Zhang, Ying Lu, Yiqin Chen, Shanshan Dong, Hojae Shim: Determination of total petroleum hydrocarbons (TPH) in agricultural soils near a petrochemical complex in Guangzhou, *Environ. Monit. Assess. Vol. 184 (1)*: 281–287, 2012.
9. Leovac A.: Novi trendovi u pripremi uzoraka za analizu organskih polutanata, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-Matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Water Workshop, 2011.
10. Okop J. I., Ekpo C. S.: Determination of Total Hydrocarbon Content in Soil after Petroleum Spillage, *Proceedings of the World Congress on Engineering, Vol. III*: 1–5, London, 2012.
11. Okop J. I.: Development of methods for the analysis of petroleum contaminated soils, School of chemical engineering and analytical science, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Manchester, 244, 2010.
12. Okparanma, N. R., Mouazen, M. A.: Determination of total petroleum hydrocarbon (TPH) and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in soils: a review of spectroscopic and non-spectroscopic techniques, *Applied Spectroscopy Reviews, Vol. 48. Issue 6*: 458–486, UK, 2013.
13. Paiga Paula, Mendes Lurdes, Albergaria J. T., Deleure-Matos M. Cricina: Determination of total petroleum hydrocarbons in soil from different locations using infrared spectrophotometry and gas chromatography, *Chemical Papers 66 (8)*: 711–721, Porto, Portugal, 2012.
14. Pinedo, J., Ibanez R., Primo, O., Irabien A.: Hydrocarbons Analysis for Risk Assessment in Polluted Soils, *The Italian Association of Chemical Engineering, Vol. 28*, Italy, 2012.
15. Rauckyte Teresa, Zak, S., Pawlak Z., Oloyede A.: Determination of oil and grease, total petroleum hydrocarbons and volatile aromatic compounds in soil and sediment samples, *Journal of Environmental engineering and landscape management Vol.18(3)*: 163–169, 2010.
16. Richert Maria, Rauckyte Teresa, Pawlak Z., Klamecki E.Barney: Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), Oil/Grease (O/G) and Volatile Aromatic Fraction in contaminated soil samples, XIX-th ARC SEPARATORIA – Zloty Potok, Poland, 258–264, 2004.
17. Sadler, R., Connell, D.: Analytical Methods for the Determination of Total Petroleum Hydrocarbons in Soil, Proceedings of the Fifth National Workshop on the Assessment of Site Contamination, Environment Protection & Heritage Council, 133–150, 2003.
18. Varga Marika: Super kritična ekstrakcija, Tehnologijahrane, <http://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/superkriticna-ekstrakcija>.

Примљено: 20.10.2015.

Одобрено: 20.04.2016.