

PËRCAKTIMI I HIDROKARBUREVE AROMATIKË POLICIKLIKE NË UJË DUKE PËRDORUR KROMATOGRAFINË E LËNGËT ME PERFORMANCË TË LARTË

JONIDA CANAJ,¹ KOZETA VASO.²

¹Instituti i Shëndetit Publik Tiranë, Departamenti i Shëndetit dhe Mjedisit

²Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë
e-mail: jonidacanj@ymail.com

Përmbledhje

Hidrokarburet aromatike policiklike janë ndotës shumë toksikë dhe të qëndrueshëm mjedisor. Ky studim është ndërmarrë për të vlerësuar identifikimin dhe përqendrimin e 15 PAH (hidrokarbureve aromatike policiklike) në ujë të pijshëm në rajone të ndryshme të Shqipërisë. Ekzistojnë mijëra përbërës të PAH në mjedis, por në praktikë analiza e PAH është e kufizuar në disa komponime, kryesisht 16 komponimet prioritare toksike (naftaleni, acenaftileni, acenafteni, fluoreni, fenantreni, antraceni, fluoranteni, pireni, Benz[a] antraceni, kriseni, Benzo [b] fluoranteni, Benzo [k] fluoranteni, Benzo [a] pireni, Indeno [1,2,3-cd] pireni, Dibenzo [a, h] antraceni dhe Benzo [ghi] perileni). Ky artikull përshkruan një metodë sipas standardit EN ISO 17993: 2003 për përgatitjen e mostrës dhe analizën e PAH në ujë nëpërmjet HPLC-së, duke përdorur dedektorin me fluorescencë. Metoda e ekstraktimit të përdorur është ekstraktimi lëng – lëng, për përcaktimin e 15 PAH në ujë të pijshëm dhe burime ujore me përqendrim mbi 0,005 ug / l dhe ujë sipërfaqësor me përqendrim mbi 0.01ug / l. Metoda u zhvillua në një sistem të LC të tipit Shimadzu Nexera X2 duke përdorur një kolonë me përmasa:4.6 x 250 mm, 5 µm.

Fjalëkyçe: Ndotje; hidrokarburet aromatike policiklike; ujë i pijshëm.

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons are very toxic and persistent environmental contaminants. This study was undertaken to assess the identification and concentration of 15 PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbons) in drinking water in different regions of Albania. There are thousands of PAH compounds in the environment but in practice PAH analysis is restricted to a few compounds mostly the 16 priority compounds (Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benz [a] anthracene, Chrysene, Benzo [b] fluoranthene, Benzo [k] fluoranthene, Benzo [a] pyrene, Indeno [1,2,3-cd] pyrene, Dibenzo [a,h] anthracene and Benzo [ghi] perylene) listed by US EPA as potentially toxic. This article describes a reproducible method according to EN ISO 17993:2003 for sample preparation and HPLC analysis of PAHs in water, fluorescence detection mode after liquid-liquid extraction for the determination of 15 selected PAH in drinking and ground water in mass concentration greater than 0.005ug / l and surface water in mass concentration

above 0.01ug / l. The method was developed on a Shimadzu Nexera X2 LC system using a 4.6 × 250 mm, 5 µm column and validated including robustness testing.

Key words: Contamination; polycyclic aromatic hydrocarbons; drinking water.

Hyrje

Hidrokarburet me struktura të shumta unazore quhen zakonisht si hidrokarburet aromatike polinukleare (policiklike), terma të shkurtuara si PNA ose PAH. Kjo klasë e këtyre përbërjeve dyshohet të jetë mutagjene dhe / ose të përmbajë shumë komponime toksike (ATSDR, 1995). Vetitë karcinogjene të PAH kanë çuan në rishikime legjislative për çlirimin e tyre në mjedis. PAH gjenerohen përgjithësisht nga prodhimi jo i plotë i materialit organik, për shembull, lëndët djegëse fosile. Djegia e materialeve të karbonit çliron sasi të shumta të tymit që përmbajnë hidrokarburet aromatike policiklike (PAH). Përmes depozitimit atmosferik PAH gjithashtu arrijnë të kontaminojnë tokën dhe sedimentet edhe në zona të largëta nga industria, aeroportet dhe autostradat. Përveç kësaj, derdhjet e naftës për shkak të aksidenteve ose trajtimit të pakujdesshëm të naftës janë faktorë ndotës (WHO, 1997).

Në dekadat e fundit, legjislacioni ka vendosur nivele maksimale të lejueshme shumë të ulëta të PAH, si rrjedhojë ka lindur nevoja për rishikim të metodave të përshtatshme të monitorimit të tyre. EPA SHBA ka një nivel maksimal të lejueshëm për PAH në ujë të pijshëm prej 0.2 ppb. Në Shqipëri Uji i pijshëm monitorohet me vendim të Këshillit të Ministrave nr. 379, datë 25.05.2016 "Cilësia e ujit të pijshëm", duke paraqitur dhe nivelet maksimale të lejueshme të këtyre komponimeve, të paraqitura në tabelën nr 1. Përqëndrimi i PAH në burime ujore të pakontaminuara të destinuara për ujë të pijshëm zakonisht janë në nivele shumë të ulëta në 0.1ng / l- 1 ng / l. Kjo gjë shpjegon se mund të ketë humbje të këtyre komponentëve gjatë grumbullimit dhe ruajtjes së mostrës, rrjedhimisht është e nevojshme të para-përqëndrohet dhe përmirësohet mostra. Në këto raste përdorimi i adsorbentëve të ngurtë për para-përqëndrim është i sukseshëm (WHO, 1998).

Burimet e kontaminimit të PAH në mjedis dhe shëndetin human

Qymyri dhe vajrat krudo përmbajnë hidrokarbure policiklike aromatike në përqëndrime të konsiderueshme të cilat vijnë nga formimi diagjenetik i lëndës djegëse fosile. Komponimet kryesore të cilat mund të prodhohen industrialisht janë naftaleni, acenafteni, antraceni, fenantreni, fluoranteni dhe pireni. Krijimi i PAH gjatë prodhimit dhe procesit të plastifikimit, ngjyrosjes është i parëndësishëm. Pjesa më e madhe e PAH hyjnë në mjedis nëpërmjet atmosferës nga proceset e papërfunduara si më poshtë:

- Gjatë procesit të përpunimit të qymyrgurit dhe vajit krudo si rafinimi, gazifikimi i qymyrit, etj.

- Gjatë djegies: nga djegia e drurit, bimësisë, qymyrit, vajit mineral
- Nga zjarri: pyjet, agrikulturë dhe gatimi
- Trafiku automobilistik
- Duhanpirja

Në disa rajone gjeografike djegia e pyjeve dhe aktiviteti i vullkaneve janë burimi kryesor i pranisë së PAH në mjedis. Në rajone të tjera ndotja vjen si pasojë e përpunimit të naftës dhe nënprodukteve të saj si dhe nga djegia e vajit mineral të makinave, përqëndrime të cilat shkojnë më shumë se 10mg/kg (WHO, 1998).

Tabela nr.1 Paraqitja e vlerës parametrike të PAH sipas VKM në fuqi

Parametri	Vlera parametrike	Njësia
Benzo[a]piren	0,010	µg/l
PAH	0,10	µg/l
Benzo[b]fluoranten Benzo[k]fluoranten Benzo[ghi]perilen Indeno[1,2,3-cd]piren	0,20	µg/l

Materiali dhe metodat

Një numër i madh mostrash mjedisi përmbajnë një sasi shumë të vogël të PAH, për këtë është e nevojshme përdorimi i tekinkave të sofistikuara për identifikimin dhe përcaktimin sasior të tyre. Ekstraktimet efikase të matricës së mostrës shoqërohen me disa hapa të pastrimit, që mostra kur të analizohet të jetë e pastër nga papastërtitë dhe interferencat.

Teknika të shumta ekstraktimi dhe pastrimi janë kombinuar, të cilat janë përdorur, validuar dhe rekomanduar, por asnjë skemë e vetme nuk është cilësuar si më e mira për matricën e dhënë. Për analizimin e komponimeve policiklike aromatike në matricë uji zakonisht përdoret ekstraktimi lëng-lëng.

Hapat kryesore të përpunimit të mostrës për analizimin e PAH janë: ekstraktimi, tharja e ekstraktit, përmirësimi, pastrimi i ekstraktit nëse është e nevojshme.

Marrja e mostrave dhe ekstraktimi i tyre

Mostrat grumbullohen në shishe qelqi të errët duke mos u ekspozuar që të ruhen nga rrezet e diellit dhe ekspozimi i zgjatur ndaj dritës. Mostrat ruhen në frigorifer në 4°C jo më shumë se 7 ditë nga momenti i grumbullimit. Pas kësaj

realizohet procesi i ekstraktimit lëng- lëng. Lënda ekstraktuese që përdoret është diklorometani me pastërti për përdorim në HPLC. Të gjithë reagentët e tjerë janë të gradës 'për analizën e mbetjeve' ose për analiza në HPLC. Ekstraktimi përsëritet tri herë dhe ekstrakti thahet me sulfat natriumi anhidër. Ekstrakti mbledhet në një balon me fund të ngushtë dhe avullohet me një avullues rrotullues, në 40°C (EN ISO 17993: 2003).

Përgatitja e ekstraktit për analizë

Avullohet diklorometani në 2 ml (ekstrakti nuk avullohet deri në fund, pasi mund të ndodhë humbja e komponimeve 2 ose 3 unazore). Shtohet 1-2 ml acetonitril në balonin me fund të ngushtë. Transferohet mostra përmes një mikrofilteri (nëse është e nevojshme) në një vial 2 ml qelqi të errët . Ekstrakti ruhet në një vend të freskët (4 °C) dhe të errët derisa të kryhet analiza brenda 40 ditëve nga momenti i ekstraktimit.

Reagentët

Përdoren vetëm reagentët e klasifikimit analitik të njohur "për analizën e mbetjeve" ose "për analizë me HPLC" dhe vetëm ujë të bidistiluar.

Tretësirat standarde

Janë përgatitur pesë tretësira kalibruese nga hollimi i tretësirës stok (100ppm) duke përdorur acetonitril si tretës. Kjo varet nga përbërja e fazës së lëvizshme të HPLC. Këto tretësira standarde të përgatitura mbeten të qëndrueshme për të paktën një vit, kur ruhen në errësirë dhe mbrohen nga avullimi.

Kushtet e funksionimit të HPLC

Ndarja kromatografike

Është përdorur një kolonë specifike për analizimin e PAH dhe kushte kromatografike që lejojnë ndarje efikase. Është përcaktuar rezolucioni, $R_{A,B}$, ndërmjet dy piveve kromatografike, për komponimet A dhe B duke përdorur ekuacionin:

$$R_{A,B} = \frac{2(tr_B - tr_A)}{w_{b,A} + w_{b,B}}$$

tr_A , tr_B janë kohët e retensionit respektive, e shprehur në min për komponimet A dhe B, $tr_B > tr_A$

$w_{b,A}$, $w_{b,B}$ janë gjerësitë e piveve, e shprehur në min për komponimet A dhe B.

Llogaritja

Llogaritja e përqendrimit shprehur në ug/l i analitit i, ρ_i në mostrën e ujit.

$$\rho_i = \frac{(y_i - b_i) \cdot V_e}{a_i \cdot V_s}$$

y_i - vlera e matur e analitit, psh sip e pikut

a_i - slopi faktorit të kalibrimit i analitit, psh pg/ μ l

b_i - intercepi faktorit të kalibrimit me ordinatën, shprehur si sip. pikut.

V_e - volumi në ml i ekstraktantit nga i cili është bërë injektimi.

V_s - volumi në ml i mostrës së analizuar

Avantazhi i përdorimit të HPLC qëndron në ndarjen e plotë të mostrës dhe aftësinë e dedektorit të përdorur për të dedektuar përqëndrime të ulëta. Më së shumti përdoren dedektorët ultraviolet dhe me fluoreshencë, zakonisht të vendosur në seri. Secili prej tyre ka specifitetin dhe selektivitetin e tij. Limiti i dedetimit kur përdoret dedektorit me fluoreshencë është më i ulët se kur përdoret ai ultraviolet. Më poshtë paraqiten kushtet kromatografike të analizimit të PAH duke përdorur kromatografinë e lëngët me performancë të lartë (HPLC) (EN ISO 17993: 2003).

Kushtet kromatografike

Parametri	Shimadzu Nexera X2
Solventët:	A:H ₂ O, B: Acetonitril
Kolona :	Inertsil ODS PAH, 4.6 × 250 mm, 5 μ m
Gradient:	0 min - 20 % B; 2min -25min - 100 % B, me gradient ;25 min -30 min 20% B
Shpejtësia e rrjedhjes:	1.2 mL/min
Volumi i injektimit:	5 μ L
FLD:	Ex/Em programuar

Acenafileni nuk është përfshirë në këtë studim për shkak të vetisë fluoreshente të ulët. Metoda ka përdorur një vëllim të injektimit prej 5-10 μ L, temperaturë kolonë 25 °C, fazë lëvizëse të kombinimit acetonitril / ujë (80:20) me gradient për 30 min dhe një prurje prej 1.2 ml / min. Dedektorit fluoreshent është përdorur për zbulimin dhe përcaktimin e PAH, është përcaktuar koha e tyre e mbajtjes dhe llogaritja e përqëndrimit është kryer nga kurba e kalibrimit të 5 përqëndrimeve të ndryshme ndërmjet 0.01 μ g / L-10 μ g / L (EN ISO 17993: 2003).

Rezultatet

Në këtë studim janë analizuar 15 mostra ujë burimi nga rajone të ndryshme të Shqipërisë (Tropoja, Malësia e Madhe, Gjirokastra, Saranda, etj). Kampionet janë mbledhur në mënyrë rastësore. Të gjitha rezultatet e mostrave të ujit janë negative, nuk është arritur të dedektohen këto komponime. Mungesa e PAH-ve në mostrat e ujit mund të jetë për shkak të tretshmërisë së ulët në ujë dhe prirjen e tyre për t'u absorbuar në sediment, tokë dhe ajër.

Burimi kryesor i kontaminimit të PAH në ujin e pijshëm nuk është zakonisht burimi i ujit të pijshëm, por shtresa e tubave të shpërndarjes së ujit të pijshëm. Të paktën në të kaluarën, tarra e qymyrit ishte një material i zakonshëm i veshjes për tubacionet e ujit, që përdoret për të dhënë mbrojtje efektive kundër korrozionit (WHO, 1998).

Identifikimi i komponentëve individual

Nëqoftëse nuk ka asnjë pik në kohën e retonionit dhe kromatograma është normale në të gjitha aspektet, pranohet që komponenti nuk është i pranishëm.

Pranohet që një komponent është i pranishëm n.q.s koha e retonionit të tij në mostrën e analizuar përkon me kohën e retonionit të komponentit të referencës në kromatogramën referuese matur në të njëjtat kushte (toleranca $\pm 1\%$, max 10s).

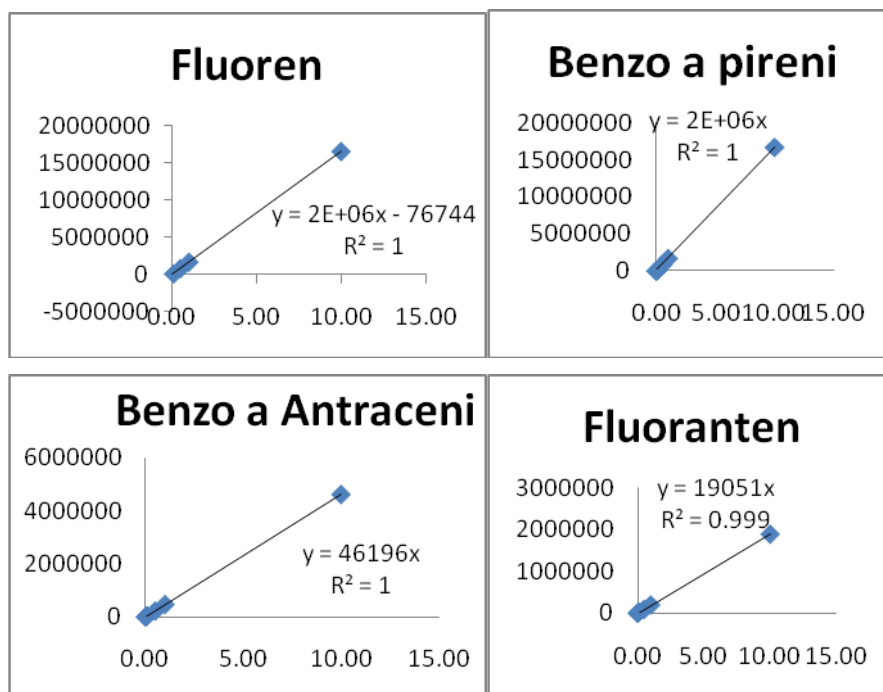
Rezultatet pozitive mund të verifikohen duke përdorur një nga metodat më poshtë:

- Duke krahasuar spektrat e emisionit/exitimit të komponentit të mostrës me ato të komponentit referues, të kenë të njëjtë kohën e retonionit ,duke përdorur të njëjtat kushte.
- Në përqëndrime të larta, duke përdorur një dedektor të dytë të njohur, psh DAD dhe krahasohen spektrat e absorbimit të mostrës dhe piqueve referuese.
- Duke aplikuar metodë të pavarur, psh gas kromatografi

Tabela nr 3. Paraqitja e kohës së mbajtjes së 15 elementëve të PAH

Emërtimi	Koha e retonionit	Përqëndrimi
Naftalen	4.201	N.D
Acenaften	4.662	N.D
Fluoren	4.804	N.D
Fenantren	5.12	N.D
Antracen	5.429	N.D
Fluoranten	5.837	N.D

Piren	6.413	N.D
Benz[a]antracen	7.383	N.D
Krisen	7.921	N.D
Benzo[b]fluoranten	9.969	N.D
Benzo[k]fluoranten	11.238	N.D
Benzo[a]piren	12.896	N.D
Dibenzo[a,h]antracen	14.395	N.D
Benzo[ghi]perilen	17.97	N.D
Indeno[1,2,3-cd]piren	19.179	N.D



Grafiku 1. Paraqitja e kurbave të kalibrimit për disa nga komponimet e PAH.

Përfundime

Shumë studime janë kryer kohët e fundit në lidhje me burimet e kontaminimit të PAH-ve të cilat tregojnë se PAH depërtojnë në ujin nëntokësor nëpërmjet depozitimit atmosferik dhe shkarkimeve të drejtpërdrejta të substancave nëpërmjet derdhjeve dhe përdorimit të naftës, impianteve të trajtimit të ujërave

të ndotura komunale, rrjedhjeve industriale, rrjedhjeve të depozitimit të mbeturinave. Reshjet janë burim kontaminimi, duke transportuar PAH që vijnë nga grimcat e gomave, rrjedhjen e vajit motorik, shkarkimin e automjeteve, asfaltimin e shkatërruar, depozitimin atmosferik, gazifikimin e qymyrit dhe ngjitësit e parkimit.

Në këtë studim të gjitha mostrat e ujit të burimit kishin një nivel të ndotjes të PAH të padedektueshëm nga metoda e përdorur për analizimin e tyre.

Duhet theksuar fakti se zonat ku janë marrë mostrat janë zona të pastra nga ndotjet industriale, nga depozitim i mbetjeve, larg rrugëve automobilistike, etj.

Literatura

ATSDR (1995): Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry

Berbee RPM (1992): PAH in the aquatic environment: sources and emissions. Summary. In: Proceedings: workshop on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), Oslo, 11–13 November 1991

EN ISO 17993:2003 Water quality. Determination of 15 Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water by HPLC with fluorescence detection after liquid- liquid extraction.

Dionex. Determination of Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tap water using on line solid-phase extraction followed by HPLC with UV and fluorescence detections. Sunnyvale , CA, 2009.

US EPA. Priority Pollutants.2014

Available online:<http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm>. 10.

WHO (1996): Polynuclear aromatic hydrocarbons. In: Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Geneva, World Health Organization; 495-505

WHO(1998): Non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. Geneva, World Health Organisation, International programme on chemical safety (Environmental Health Criteria, 202)