



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo in  
kemijsko tehnologijo

Mednarodno leto kemije

60. obletnica Slovenskega kemijskega društva

# Slovenski kemijski dnevi 2011

Zbornik povzetkov referatov



Slovensko kemijsko društvo

Portorož, september 2011

# KVALITATIVNI MONITORING ORGANSKIH ONESNAŽEVAL V PODZEMNI VODI Z UPORABO PASIVNEGA VZORČENJA IN PLINSKE KROMATOGRAFIJE Z MASNO SPEKTROMETRIJO

## QUALITATIVE MONITORING OF ORGANIC POLLUTANTS IN GROUNDWATER BY PASSIVE SAMPLING AND GAS CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY

Primož Auersperger, Karin Lah, Vlasta Kramarič Zidar, Nina Mali\*  
*Javno podjetje Vodovod-Kanalizacija d.o.o., Vodovodna cesta 90, 1000 Ljubljana,  
primoz.auersperger@vo-ka.si*

\*Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ulica 14, 1000 Ljubljana  
nina.mali@geo-zs.si

**Povzetek.** Zakonske zahteve po kakovosti pitne vode v EU so povzročile optimizacijo analiznih tehnik za določanje organskih onesnaževal v pitni vodi na koncentracijskem območju ng/L. Zahtevan je monitoring podzemne vode v vodonosnikih, ki so vir pitne vode, za veliko število potencialno prisotnih organskih spojin pri pričakovani koncentraciji na nivoju meje zaznavanja (LOD) obstoječih analiznih metod. V podzemni vodi je običajno prisotnih le malo onesnaževal, zato so poročani rezultati običajno nižji od meje določanja (LOQ) in LOD tudi na območju ng/L in nižje. Ker je podzemna voda v primerjavi z živili in podobnimi materiali bistveno enostavnejša matrica, je vzdrževanje kvantitativnih metod za vsako onesnaževalo nepotrebno saj močno poveča stroške monitoringa, na da bi to vplivalo na uporabno vrednost rezultatov. Tako je zelo pomembna zasnova monitoringa, kjer je pogosta raba kvalitativnih metod za preliminarno evaluacijo stanja v vodonosniku. ISO 5667-23:2011 Kakovost vode – 23. del: Vodilo za pasivno vzorčenje površinskih voda s pasivnimi vzorčevalniki opredeljuje pasivne vzorčevalnike kot priprave za kvantitativno, semi-kvantitativno in kvalitativno določanje različnih onesnaževal. Predstavljena bo uporaba take priprave z granularnim aktivnim ogljem za kvalitativni monitoring organskih onesnaževal v podzemni vodi. Kromatogrami so se obdelali z AMDIS dekonvolucijo in uporabo knjižnice z retenzijskimi časi 926 organskih onesnaževal, Agilent, ZDA. Poleg tega se je pri obdelavi uporabila NIST 2008 baza masnih spektrov. Ugotovljena onesnaževala se je razdelilo v skupine glede na njihov izvor.

**Ključne besede:** podzemna voda, monitoring, pasivno vzorčenje, GC-MS.

### Uvod

Ker so zakonske zahteve po kakovosti pitne vode v EU<sup>1</sup> zelo rigorozne, je to v preteklem desetletju pomaknilo analizne metode na področju analitike organskih spojin<sup>1-3</sup> na nivoje ng/L ali celo nižje. Analitiko sledov organskih snovi otežuje dejstvo, da gre za številne snovi, ki se zelo razlikujejo po fizikalnih in kemijskih lastnostih. V vodonosnikih je večina onesnaževal prisotnih v koncentracijah nižjih od meje določanja (LOQ) in tudi meje zaznavanja (LOD) analiznih metod.

V primerjavi s hrano in podobnimi materiali sta podzemna in pitna voda veliko enostavnejši matrici, zato je podroben ciljni kvantitativni monitoring nepotreben tako s stroškovnega, kot tudi strokovnega vidika. Tako je zelo pomembna zasnova monitoringa, kjer je pogosta raba kvalitativnih metod za preliminarno evaluacijo stanja, ki je kasneje podprta z natančnimi in točnimi kvantitativnimi analiznimi metodami.

Do nedavnega je bil glavni način vzorčenja podzemne vode odvzem trenutnega vzorca. Ta način pogosto privede do precejšnjih stroškov, povezanih z vzorčenjem in analizo vzorca. Takšni stroški so manj opravičljivi v primeru da, kljub širokemu naboru parametrov, pridobimo le večje število rezultatov analiz poročanih kot »manj od meje zaznavnosti«.

Alternativni pristop je pasivni način vzorčenja, ko sorbent izpostavimo v vrtino za določen čas in analiziramo adsorbirane spojine. ISO 5667-23:2011<sup>4</sup> opredeljuje pasivne vzorčevalnike kot priprave za kvantitativno, semi-kvantitativno in kvalitativno določanje različnih onesnaževal. Kot najpreprostejšo obliko navaja pasivni vzorčevalnik brez membrane, kjer kot membrana deluje plast vode ob sorbentu. Slednji pasivni vzorčevalniki so zaradi cenovne dostopnosti najprimernejši za kvalitativni monitoring, kot osnova za ciljni kvantitativni monitoring<sup>5-7</sup>. V opisanem primeru se je uporabil pasivni vzorčevalnik z granularnim aktivnim ogljem. Pasivni vzorčevalniki so se instalirali v izbrane vrtine za nekaj mesecev, nato pa so se adsorbirane

P. Auersperger – kvalitativni monitoring org. onesnaž. v podz. vodi z uporabo pasivnega vzorčenja in plin. krom. z masno spektrom. snovi eluirale iz aktivnega oglja z diklorometanom (DCM), ekstrakt pa se je še nadaljnje koncentriral v toku dušika in analiziral z GC-MS. Kromatogram se je obdelal z AMDIS dekonvolucijo in uporabo knjižnice 926 organskih onesnaževal, Agilent, ZDA<sup>5,8</sup>. Poleg tega se je pri obdelavi uporabila NIST 2008 baza masnih spektrov. Ugotovljena onesnaževala se je razdelila v skupine glede na njihov izvor<sup>8-11</sup>.

## Eksperimentalno delo

### Materiali

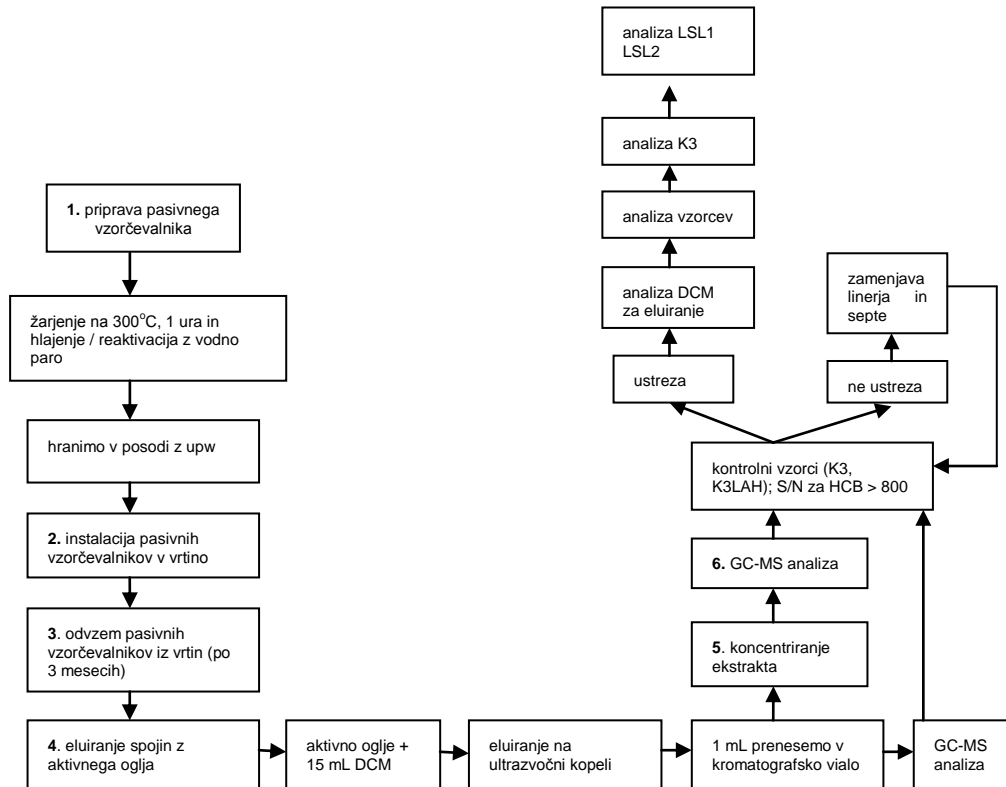
Pasivni vzorčevalniki iz nerjavečega železa; jeklena vrv premera cca. 1 mm in objemke iz nerjavečega jekla; erlenmajerice, 25 mL, Duran, Nemčija; aluminijasti pokrovčki premera 32 mm; izparilne epruvete, 10 mL z aluminijastimi zamaški; steklene brizge, 10 mL, Poulten und Graf, Nemčija; nastavki za filtriranje iz nerjavečega jekla, Sartorius, Nemčija; stekleni filtri iz mikrovlaknen, Albet, Španija; odlagalni pladnji iz nerjavečega jekla; viala 2 mL; septa silikon/PTFE; 100 µL deaktivirani stekleni inserti, Agilent, ZDA; kromatografske brizge, SGE, Avstralija; analitska tehnica AG 204 delta range, Mettler Toledo, ZDA; GC-MS 6900/QP5890 Agilent, ZDA z avtomatskim injektorjem, MultiPurpose Sampler MPS, Gerstel, Nemčija; kromatografska kolona HP-5MS (DB-5MS) ultra inert 30 m, I.D. 0,25 mm, *df* 0,25 µm (J&W, ZDA); PC s Chemstation računalniškim programom, Agilent, ZDA in NIST 2004, ZDA, z možnostjo avtomatske AMDIS, NIST, ZDA dekonvolucije s vključenim DRS računalniškim programom, Agilent, ZDA; ultra čista voda (upw) - Easypure LF, Barnstead/Thermolyne International, ZDA; aceton, metanol, etil acetat čistoče HPLC; DCM, Special čistoče, Rathburn, Škotska; i-propanol, for gas chromatography, Merck, Nemčija; aktivno oglje, extra pure, food grade, 1,5 mm, Merck, Nemčija. Standardne raztopine analitov: EPA 625 mešanice in čiste spojine, Dr Ehrenstorfer, Nemčija in Ultra scientific, ZDA.

### Postopek

Metoda temelji na ekstrakciji vzorca vode z aktivnim ogljem (cca. 3 g). Aktivno oglje je vstavljeno v pasivni vzorčevalnik iz nerjavečega jekla, ki ga pustimo v vrtini nekaj mesecev. Po preteku časa vzamemo pasivni vzorčevalnik iz vrtine, aktivno oglje sušimo pri temperaturi do 100°C nato adsorbirane spojine eluiramo iz aktivnega oglja z DCM (cca. 15 mL) v ultrazvočni kopeli. S stekleno brizgo z nastavkom za filtriranje s steklenim filtrom, odvajamo ekstrakt in ga večino (cca. 10 mL) prefiltriramo v 10 mL epruveto in približno 0,5-1 mL v kromatografsko vialo. Na GC-MS analiziramo ekstrakte, ki so bili preneseni v kromatografske viala. V primeru potrebe po določanju nižjih koncentracij, analiziramo tudi koncentrirane ekstrakte (Shema 1). GC-MS totalni ionski kromatogram (TIC) posnamemo v območju  $m/z$  30 –700. Začetna temperatura kromatografske kolone je 35°C (1 min), konča pa 270°C. Temperatura injektorja in ionskega vira je 250°C. Injiciramo v splitless načinu 2 µL.

Postopek ugotavljanja sekundarne kontaminacije ob vsaki seriji analiz vzorcev je naslednji:

- 1) analiziramo DCM, ki smo ga uporabili za eluiranje,
  - 2) analiziramo standardno raztopino srednjehlapnih analitov K3, ki vključuje 200 µg/L HCB, pogoj, da je sistem ustrezno občutljiv, je  $S/N$  za  $m/z$  284 HCB večje od 800,
  - 3) analiziramo standardno raztopino hlapnih analitov K3LAH,
  - 4) analiziramo DCM, ki smo ga uporabili za eluiranje,
  - 5) analiziramo ekstrakt vzorca,
  - 6) analiziramo DCM, ki smo ga uporabili za eluiranje,
- Ponavljamo 5) in 6) glede na število vzorcev,
- 7) analiziramo 10 mL DCM, ki smo ga uporabili za eluiranje žarjenega aktivnega oglja in ki smo ga nato skozi brizgo prefiltrirali v prazno vialo (LSL1),
  - 8) analiziramo 10 mL ekstrakta iz aktivnega oglja hranjenega v upw v hladilniku laboratorija; čas hranjenja je enak času trajanja izpostavitve pasivnih vzorčevalnikov v vrtini (LSL2),
  - 9) analiziramo standardno raztopino srednjehlapnih analitov K3,
  - 10) analiziramo standardno raztopino hlapnih analitov K3LAH.



Slika 1: Shema analiznega postopka.

## Rezultati

Z analizo metodo zaznamo veliko število zelo različnih spojin s hlapnostjo višjo od DCM, vključno z benzenom in dikloroetenom, do manj hlapnih spojin, kot je na primer holesterol. Srednjehlapne spojine, ki jih zaznamo, ustrezajo skupini spojin, ki jih navaja EPA 625 metoda.

V nadaljevanju bodo prikazani primeri analiz realnih vzorcev iz različnih programov monitoringov. Spojine v Tabelah 1 in 2 so razvrščene po retenzijskih časih ( $t_r$ ), pri imenu spojine pa je pripisana informacija ali je bila spojina identificirana s knjižnico masnih spektrov (t.i.) ali pa je bila identificirana s knjižnico masnih spektrov in potrjena z istočasnim injiciranjem čiste spojine (c.i.)<sup>8</sup>. Dodan je podatek o relativni oceni intenzitete kromatografskega vrha (INT, 1-5) s petstopenjsko lestvico. Spojine, ocenjene z 1 se ne da identificirati neposredno iz TIC kromatograma, spojine, ocenjene s 5 pa so prevladujoče v TIC kromatogramu in primerjalno na vzorce v seriji. 2-4 so vmesne ocene med obema skrajnima ocenama.

V Tabeli 1 je prikazana analiza vzorca površinske vode, kjer se pričakovano identificira več spojin kot v podzemni vodi. V Tabeli 2 je prikazana analiza vzorca podzemne vode na območju napajanja reke Drave in vpliv različnih onesnaženj antropogenega izvora. V okviru kampanje namestitve pasivnih vzorčevalnikov jih je bilo skupno nameščenih 28 vzorčevalnikov, na Sliki 2 so prikazane najpogostejše identificirane spojine kot vsota njihovih intenzitet.

Tabela 1: Spojine identificirane v vzorcu površinske vode (reka Drava, leto 2010, čas izpostavitve 3 mesece).

$t_r$ , min	ime spojine (t.i. / c.i.)	CAS NO	INT, 1-5	vir / razlaga
3,3	trikloroeten (t.i.)	79-01-6	3	kemično čiščenje, razmaščevanje, industrijsko topilo
3,6	klorojodometan (t.i.)	593-71-5	1	naravna spojina
3,8	dimetil disulfid (t.i.)	624-92-0	2	naravna spojina, naftni derivati
4,0	toluen (c.i.)	108-88-3	5	naftni derivati, kem. intermediat, topilo, denaturant
4,6	tetrakloroeten (t.i.)	127-18-4	3	topilo, razmaščevanje kovin, kemično čiščenje
5,0	etilbenzen (c.i.)	100-41-4	5	naftni derivati, kemični intermediat, sinteza stirena
5,1	m- + p- ksilen (c.i.)	108-38-3 in 106-42-3	5	naftni derivati, kemični intermediat
5,3	o-ksilen (c.i.)	95-47-6	5	naftni derivati, kemični intermediat
5,3	1-hidroksicikloheksan karboksilna kislina (t.i.)	1123-28-0	3	-
5,3	tribromometan (t.i.)	75-25-2	3	topilo, kemični intermediat
5,6	p-benzokinon (t.i.)	106-51-4	3	kemični intermediat, dodatek kozmetiki, inhibitor polimerizacije
5,8	alfa-pinen (t.i.)	80-56-8	3	insekticidi, kozmetika, topilo, plastifikatorji
6-6,5	izomeri trimetilbenzena (t.i.)	-	3	naftni derivati
6,1	benzaldehyd (t.i.)	100-52-7	5	kemični intermediat, topilo, repelent za čebele
6,2	dimetiltrisulfid (t.i.)	3658-80-8	2	naravna spojina, naftni derivati
6,3	benzonitril (t.i.)	100-47-0	3	kozmetika, kemični intermediat
6,7	benzoksazol (t.i.)	273-53-0	2	farmacija
6,9	indan (t.i.)	496-11-7	4	naftni derivati
7,0-7,4	izomeri tetrametilbenzena	-	2	naftni derivati, kemični intermediat, sinteza stirena
7,3	1,1,4,4-tetraklorobutadien (t.i.)	36038-53-6	1	industrijska kemikalija
7,8	trietilfosfat (t.i.)	78-40-0	1	plastifikator
8,0	1,3,5-triklorobenzen (t.i.)	108-70-3	1	razmaščevanje, barve
8,4	1,2,4-triklorobenzen (c.i.)	120-82-1	1	insekticid, intermediat, topilo, razmaščevanje, barve
8,5	2-metil-2H-benzotriazol (t.i.)	16584-00-2	2	herbicidni in antimikrobni pripravki
8,5	naftalen (c.i.)	91-20-3	3	kemični intermediat, sestavina repelentov moljev...
8,6	metil salicilat (t.i.)	119-36-8	3	zdravilo
8,8	heksakloro-1,3-butadien (c.i.)	87-68-3	3	topilo, hladilna tekočina
8,8	1,2,3-triklorobenzen (t.i.)	87-61-6	1	razmaščevanje, barve
8,9	etilmethylmaleid (t.i.)	20189-42-8	5	naravna spojina
8,9	4-i-propilfenilizocianat (t.i.)	31027-31-3	1	termični razpad herbicida izoproturona
8,9	benzotiazol (t.i.)	95-16-9	4	dodatek gumi, protimikrobni pripravki, arome
9,0	3,5-dikloroanilin (t.i.)	626-43-7	1	kemični intermediat
9,4	2-metil-2H-indazol-3-amin (t.i.)	SERNO12256	2	neznana spojina
9,9	2,4,6-trikloroanizol (t.i.)	87-40-1	2	pluta, presnovni produkt gliv
10,0	2,6-diklorobenzonitril (t.i.)	1194-65-6	1	herbicid diklobenil
10,2	1-metilbenzotriazol (t.i.)	13351-73-0	1	protikorozijska zaščita bakra
10,3	trimetilzocianurat (t.i.)	827-16-7	2	dodatek v pripravkih splošne rabe
10,4	dipentildisulfid (t.i.)	112-51-6	2	naftni derivati
10,4	mevinfos (t.i.)	7786-34-7	1	insekticid

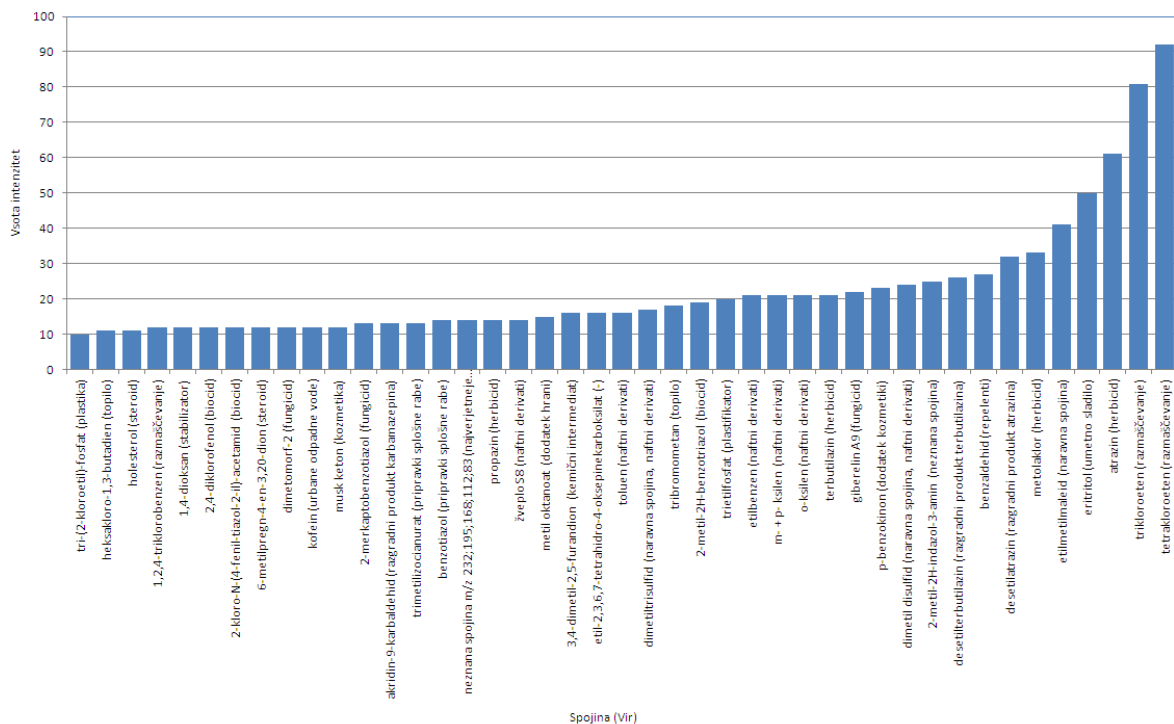
$t_r$ , min	ime spojine (t.i. / c.i.)	CAS NO	INT, 1-5	vir / razlaga
10,5-11	izomeri dimetilnaftalena (t.i.)	-	1	naftni derivati
11,4	tributilfosfat (t.i.)	126-73-8	1	dodatek plastiki
11,5	kloroneb (t.i.)	2675-77-6	1	fungicid
11,9	dihidroaktinidiolid (t.i.)	17092-92-1	1	razgradnja beta karotena, kozmetika in arome
12,1	2,6-dimetoksi-1,4-benzokinon (t.i.)	530-55-2	2	naravna spojina
12,2	3-klorofenol (t.i.)	108-43-0	2	kemični intermediat, dezinfekcija
12,2	dietiltoluamid (t.i.)	134-62-3	3	repelent za mrčes
12,6	2-metiltiobenzotiazol (t.i.)	615-22-5	2	gume, industrijska odpadna voda
12,8	benzofenon (t.i.)	119-61-9	3	kozmetika, sestavina insekticidov
12,8	1,3,5-tribromo-2-metoksibenzen (t.i.)	607-99-8	2	razgradni produkt fungicida tribromofenola
13,0	klomazon (t.i.)	81777-89-1	1	herbicid
13,5	desetilterbutilazin (c.i.)	30125-63-4	1	razgradni produkt herbicida terbutilazina
14,0	heksaklorobenzen (c.i.)	118-74-1	1	fungicid, kemijski intermediat
14,0	fluoroimid (t.i.)	41205-21-4	1	fungicid
14,3	atrazin (c.i.)	1912-24-9	2	herbicid
14,5	tri-(2-kloroetil)-fosfat (t.i.)	115-96-8	2	kot zaviralec gorenja dodan plastiki
14,7	terbutilazin (c.i.)	5915-41-3	2	herbicid
15,0	N-butylbenzensulfonamid (c.i.)	3622-84-2	3	plastifikator, metabolit klorobenzenov
15,8	kofein (t.i.)	58-08-2	3	urbane odpadne vode
16,0	galaksolid (c.i.)	1222-05-5	3	»musk«, kozmetika
16,2	6-acetil-1,1,2,4,4,7-heksametil-1,2,3,4-tetrahidronaftalen (c.i.)	1506-02-1	2	»musk«, kozmetika
16,4	dimetenamid (c.i.)	87674-68-8	1	herbicid
18,3	metolaklor (c.i.)	51218-45-2	1	herbicid
18,4	musk keton (t.i.)	81-14-1	1	kozmetika, odpadne vode
18,7	dimetiltetraklorotereftalat (t.i.)	1861-32-1	1	herbicid
19,4	žveplo S8 (t.i.)	10544-50-0	2	nafta, gume, redukcija sulfata
19,6	oktaklorostiren (t.i.)	29082-74-4	1	sežig odpadkov
19,9	fluranten (c.i.)	206-44-0	3	kem. intermediat, nepopolno gorenje fosilnih goriv, katran
20,8	triklosan (t.i.)	3380-34-5	1	bakteriostat, dezinfekcija
21,0	piren (c.i.)	129-00-0	3	kem. intermediat, nepopolno gorenje fosilnih goriv, katran
21,1	giberelin A9 (t.i.)	427-77-0	1	naravni fungicid
21,2	triklosan metil (t.i.)	4640-01-1	2	razgradnja triklosana
22,7	4,4'-di-i-propilbifenil (t.i.)	18970-30-4	2	topilo
24,8	anizindion (t.i.)	117-37-3	1	zdravilo
25,8	5,2',3',4'-tetrametoksi-1,1'-bifenil (t.i.)	119101-30-3	2	-
26,1	propikonazol-I (t.i.)	60207-90-1	1	fungicid
26,2	benzilbutilftalat (c.i.)	85-68-7	2	plastifikator, kemični intermediat
26,5	karbamazepin (c.i.)	298-46-4	2	zdravilo
27,3	trifenilfosfat (t.i.)	115-86-6	3	plastifikator, zadrževalec gorenja v plastiki, mazilo
27,6	tri(2-butoksietil) fosfat (t.i.)	78-51-3	2	plastifikator, zaviralec gorenja
27,6	piperonil butoksid (t.i.)	51-03-6	1	insekticid
27,8	tri(2-butoksietil) fosfat (t.i.)	78-51-3	2	plastifikator, zaviralec gorenja
28,3	benz(a)antracen (c.i.)	56-55-3	1	premogov katran, nepopolno gorenje lesa in fos. goriv

$t_r$ , min	ime spojine (t.i. / c.i.)	CAS NO	INT, 1-5	vir / razlaga
28,5	krizen (c.i.)	218-01-9	1	kem. intermediat, nepopolno gorenje lesa in fos. goriv
35,2	benzo(a)piren (c.i.)	50-32-8	1	nepopolno gorenje lesa, fosilnih goriv
43,0	dimetomorf-2 (t.i.)	110488-70-5	3	fungicid
43,1	holesterol (t.i.)	57-88-5	5	steroid, gnojevka, greznice, kanalizacija
47,1	holesterol benzoat (t.i.)	604-32-0	2	steroid
47,2	stigmasterol (t.i.)	83-48-7	1	steroid, gnojevka, greznice, kanalizacija

Tabela 2: Tipične spojine identificirane v vzorcu podzemne vode (piezometer na območju napajanja reke Drave, leto 2010, čas izpostavitve 3 mesece).

$t_r$ , min	ime spojine (t.i. / c.i.)	CAS NO	INT, 1-5	vir / razlaga
3,3	trikloroeten (t.i.)	79-01-6	5	kemično čiščenje, razmaščevanje, industrijsko topilo
3,6	klorojodometan (t.i.)	593-71-5	2	naravna spojina
4,0	toluen (c.i.)	108-88-3	2	naftni derivati, kem. intermediat, topilo, denaturant
4,6	tetrakloroeten (t.i.)	127-18-4	5	topilo, razmaščevanje kovin, kemično čiščenje
4,9	1,1,1,1,2-tetrakloroetan (t.i.)	630-20-6	2	topilo, kemični intermediat
5,0	etilbenzen (c.i.)	100-41-4	2	naftni derivati, kemični intermediat, sinteza stirena
5,1	m- + p- ksilen (c.i.)	108-38-3 in 106-42-3	2	naftni derivati, kemični intermediat
5,3	o-ksilen (c.i.)	95-47-6	2	naftni derivati, kemični intermediat
5,3	tribromometan (t.i.)	75-25-2	1	topilo, kemični intermediat
5,6	p-benzokinon (t.i.)	106-51-4	1	kemični intermediat, dodatek kozmetiki, inhibitor polimerizacije
5,6	eritritol (t.i.)	149-32-6	2	umetno sladilo
6,1	benzaldehyd (t.i.)	100-52-7	4	kemični intermediat, topilo, repelent za čebele
6,7	benzoksazol (t.i.)	273-53-0	1	farmacija
7,3	1,1,4,4-tetraklorobutadien (t.i.)	36038-53-6	2	industrijska kemikalija
7,6	etil-2,3,6,7-tetrahidro-4-oksepinekarboksilat (t.i.)	38858-66-1	2	-
7,8	metil oktanoat (t.i.)	111-11-5	2	kemični intermediat, dodatek hrani
7,8	trietilfosfat (t.i.)	78-40-0	2	plastifikator
8,0	1,3,5-triklorobenzen (t.i.)	108-70-3	2	razmaščevanje, barve
8,0	1,1,2,4,4-pentaklorobutadien (t.i.)	21400-41-9	1	industrijska kemikalija
8,3	benzojska kislina (t.i.)	65-85-0	1	konzervans, kemični intermediat
8,4	1,2,4-triklorobenzen (c.i.)	120-82-1	2	insekticid, intermediat, topilo, razmaščevanje, barve
8,5	2-metil-2H-benzotriazol (t.i.)	16584-00-2	3	herbicidni in antimikrobni pripravki
8,7	2,4,8,10-tetraoksaspiro[5.5]undekan (t.i.)	126-54-5	1	kemični intermediat
8,8	heksakloro-1,3-butadien (c.i.)	87-68-3	2	topilo, hladilna tekočina
8,8	1,2,3-triklorobenzen (t.i.)	87-61-6	2	razmaščevanje, barve
8,9	etilmethylmaleid (t.i.)	20189-42-8	4	naravna spojina
9,0	3,5-dikloroanilin (t.i.)	626-43-7	1	kem. intermediat
9,4	2-metil-2H-indazol-3-amin (t.i.)	SERNO12256	2	neznana spojina
9,7	neznana spojina $m/z$ 232;195;168;112;83	-	1	najverjetneje halogenirana
10,2	1-metilbenzotriazol (t.i.)	13351-73-0	1	protikorozijska zaščita bakra
10,3	trimetilzocianurat (t.i.)	827-16-7	1	dodatek v pripravkih splošne rabe

$t_r$ , min	ime spojine (t.i. / c.i.)	CAS NO	INT, 1-5	vir / razlaga
10,6	probarbital (t.i.)	76-76-6	1	zdravilo, barbiturat
13,1	desetilatratin (c.i.)	6190-65-4	3	razgradni produkt herbicida atrazina
13,2	2,6-diklorobenzamid (c.i.)	2008-58-4	1	razgradni produkt herbicida diklobenila
13,4	desetilterbutilazin (c.i.)	30125-63-4	2	razgradni produkt herbicida terbutilazina
14,0	heksaklorobenzen (c.i.)	118-74-1	1	fungicid, kemijski intermediat
14,3	atrazin (c.i.)	1912-24-9	5	herbicid
14,4	propazin (c.i.)	139-40-2	1	herbicid
14,5	tri-(2-kloroetil)-fosfat (t.i.)	115-96-8	1	kot zaviralec gorenja dodan plastiki
14,7	terbutilazin (c.i.)	5915-41-3	1	herbicid
15,8	kofein (t.i.)	58-08-2	1	urbane odpadne vode
16,8	desmetrin (t.i.)	1014-69-3	1	herbicid
18,2	metolaklor (c.i.)	51218-45-2	2	herbicid
19,9	akridin-9-karbaldehid (t.i.)	NIST318454	2	razgradni produkt karbamazepina
21,1	giberelin A9 (t.i.)	427-77-0	3	naravni fungicid
21,8	2-kloro-N-(4-fenil-tiazol-2-il)-acetamid (t.i.)	NIST318135	1	antibakterijska sredstva
25,5	razgradni produkt $m/z$ 162, 282 (t.i.)	-	1	razgradni produkt herbicida metolaklora
32,7	6-metilpregn-4-en-3,20-dion (t.i.)	2300-06-3	1	steroid



Slika 2: Pregled najpogosteje identificiranih spojin v 27 vzorcih podzemne vode in enem vzorcu površinske vode istega vodonosnika.

Poleg predhodno prikazane uporabe metode pri oceni obremenitve vodonosnika z organskimi onesnaževali lahko uporabimo metodo tudi pri ugotavljanju vira onesnaženja in študiji dinamike širjenja onesnaženja po različnih plasteh vodonosnika, kot bo prikazano na primeru v nadaljevanju.



V vrtini LP Vodovodna na območju vodonosnika Ljubljanskega polja so bili leta 2010 tri mesece nameščeni pasivni vzorčevalniki na petih globinah (30, 35, 40, 45, 50 m). Kromatogrami so se interpretirali z AMDIS dekonvolucijo in uporabo namenske knjižnice organskih onesnaževal. Poleg tega se je pri obdelavi uporabila NIST 2008 baza masnih spektrov. Ugotovljena onesnaževala se je opredelilo glede na njihov izvor. Ugotovili smo, da so onesnaževala prisotna po različnih globinah odvisno od njihovih lastnosti (gostota in topnost v vodi) in vira (tokoven ali disperzen). Povzetek ugotovljenih onesnaženj: halogenirani topili trikloroeten in tetrakloroeten se nahajata v globljih plasteh in ju v globini 30 in 35 m nismo zaznali. Najverjetneje gre za disperzno onesnaženje, ki se nahaja v večji oddaljenosti vrtine. Urbano onesnaženje je v večji meri prisotno v globini 45 m in 50 m. Z izčrpavanjem vrtine iz globine 30 m do konstantnih fizikalno kemijskih parametrov redoks potenciala (ORP), električne prevodnosti in temperature v nivoju zgornjih filtrov, dobimo povprečno sliko stanja (prisotni so tako halogenirane spojine kot pesticidi in spojine urbanega izvora).

Tabela 3: identificirane spojine v LP Vodovodna na globini 45 m, kjer je bilo zaznano največje onesnaženje.

$t_r$ , min	ime spojine (t.i. / c.i.)	CAS NO	INT, 1-5	vir / razlaga
3,0	trikloroeten (t.i.)	79-01-6	3	kemično čiščenje, razmaščevanje, industrijsko topilo
3,1	1,4-dioksan (t.i.)	123-91-1	1	stabilizator v halogeniranih topilih, topilo, omočilo, čistila
3,1	3-metilbutanal (t.i.)	590-86-3	2	farmacija, kozmetika, arome
3,2	2-metilbutanal (t.i.)	96-17-3	2	arome, naravna spojina
4,4	tetrakloroeten (t.i.)	127-18-4	4	topilo, razmaščevanje kovin, kemično čiščenje
5,6	beta iononon (t.i.)	14901-07-6	2	terpenoidna spojina
7,8	trietilfosfat (t.i.)	78-40-0	1	plastifikator
13,1	desetilatrazin (c.i.)	6190-65-4	3	razgradni product herbicida atrazina
13,2	2,6-diklorobenzamid (c.i.)	2008-58-4	1	razgradni produkt herbicida diklobenila
13,4	desetilterbutilazin (c.i.)	30125-63-4	1	razgradni produkt herbicida terbutilazina
14,1	simazin (c.i.)	122-34-9	1	herbicid
14,3	atrazin (c.i.)	1912-24-9	5	herbicid
14,4	propazin (c.i.)	139-40-2	2	herbicid
14,7	terbutilazin (c.i.)	5915-41-3	1	herbicid
15,8	kofein (t.i.)	58-08-2	1	urbane odpadne vode
16,6	pirimetanil (t.i.)	53112-28-0	1	fungicid
17,7	bromacil (c.i.)	314-40-9	2	herbicid
18,2	metolaklor (c.i.)	51218-45-2	2	herbicid
19,4	žveplo S8 (t.i.)	10544-50-0	3	nafta, gume, redukcija sulfata
21,1	giberelin A9 (t.i.)	427-77-0	1	naravni fungicid
25,5	razgradni produkt $m/z$ 162, 282 (t.i.)	-	2	razgradni produkt herbicida metolaklora
26,2	karbamazepin (c.i.)	298-46-4	2	zdravilo
43,1	holesterol (t.i.)	57-88-5	1	hormon, gnojevka, greznice, kanalizacija

Ugotovljene spojine so se ujemale z rezultati preskusa črpanja vrtine do konstantnih fizikalno kemijskih parametrov: temperature, električne prevodnosti in redoks potenciala iz različnih globin v letu 2007, ki je pokazal diferenciacijo onesnaženj s kloroformom, trikloroetonom (TCE), atrazinom (ATR), desetilatrazinom (DEAT), karbamazepinom (CAR) in nitratom v različnih globinah filtrskega dela vrtine (Tabela 4).

Tabela 4: Analiza onesnaževal pri odvzemu iz različnih globin s črpanjem z rotacijsko potopno črpalko MP-1, Grundfos in globinskim vzorčevalnikom iz nerjavečega jekla.

Globina in način odvzema	$\gamma$ (kloroform), $\mu\text{g/L}$	$\gamma$ (TCE), $\mu\text{g/L}$	$\gamma$ (ATR), $\text{ng/L}$	$\gamma$ (DEAT), $\text{ng/L}$	$\gamma$ (CAR), $\text{ng/L}$	$\gamma$ (nitrat), $\text{mg/L}$
30 m, črpanje	0,90	0,3	216	129	1,5	28,3
37,5 m, črpanje	1,00	0,5	211	133	2,6	31,4
45 m, črpanje	<LOD=0,090	0,4	153	156	7,7	22,7
30 m, globinski vzorčevalnik	<LOD=0,090	0,1	72,2	70,6	5,8	14,6
37,5 m, globinski vzorčevalnik	0,70	0,3	176	113	1,2	24,4
45 m, globinski vzorčevalnik	0,40	0,3	162	109	2,1	25,0

### Zaključek

Analizna metoda za kvalitativno določanje organskih onesnaževal z uporabo pasivnega vzorčenja in GC-MS je pokazala zelo dobre rezultate pri oceni obremenjenosti vodonosnikov z organskimi onesnaževali iz različnih antropogenih virov. Metoda služi kot preliminaren korak pri načrtovanju obsega onesnaževal, ki jih spremljamo kvantitativno in za periodično verifikacijo nabora onesnaževal.

Pasivni vzorčevalniki se lahko namestijo na različnih lokacijah, pomembna pa je prepustnost filtrskega dela vrtine in čim manjša obremenjenost vrtine z materiali, ki vsebujejo organske spojine.

Glede na velike adsorpcijske sposobnosti aktivnega oglja, je zelo pomemben nadzor nad sekundarno kontaminacijo adsorbenta, bodisi pri samem transportu in inštalaciji v vrtino, kot tudi z materiali v vrtini ter pri pripravi ekstraktov v laboratoriju.

Prednost metode je širok obseg onesnaževal, ki jih lahko zaznamo tudi pri koncentraciji pod 100 ng/L.

Primeren način namestitve v vrtini na različnih globinah nam da dodatne pomembne informacije o naravi onesnaženja.

*Delo je omogočilo Javno podjetje Vodovod–Kanalizacija d.o.o., ki se mu avtorji zahvaljujemo, posebno direktorju družbe Krištofu Mlakarju in direktorju tehnično – investicijskega sektorja Jožetu Bogolinu. Zahvaljujemo se tudi sodelavcem iz Razvojnne službe Borisu Vidicu in Juretu Virantu ter Jožefu Heriču iz Geološkega zavoda Slovenije za sodelovanje pri namestitvi pasivnih vzorčevalnikov.*

### Reference

1. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, 1998.
2. EUREAU Position on Emerging pollutants in drinking water resources – A new challenge to water quality, 2011.
3. M.Petrović, E.Eljarrat, M.J.Lopez de Alda, D.Barcelo, *Anal. Bioanal. Chem.*, 378, **2004**, 549-562.
4. ISO 5667-23:2011 Kakovost vode – 23. Del: vodilo za pasivno vzorčenje površinskih voda s pasivnimi vzorčevalniki.
5. Screening for 926 Pesticides and Endocrine Disruptors by GC/MS with Deconvolution Reporting Software, App Note št. 5989-5076EN, Agilent, ZDA, 2010.
6. S.Seethapathya, T.Górecki, X. Lia, Passive sampling in environmental analysis, *J. Chromatogr. A*, 1184, **2008**, 234-253.
7. A.K.-Wasik, B.Zabiegałaa, M.Urbanowicza, E.Dominiaka, A.Wasika, J. Namieśnika, Advances in passive sampling in environmental studies, *Anal. Chim. Acta.*, 602 (2), **2007**, pp 141-163.
8. D4128-01 Standard Guide for Identification and Quantitation of Organic Compounds in Water by Combined Gas Chromatography and Electron Impact Mass Spectrometry, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, USA, 2001.

- P. Auersperger – kvalitativni monitoring org. onesnaž. v podz. vodi z uporabo pasivnega vzorčenja in plin. krom. z masno spektrom.
9. P.Auersperger, J.Kus, K.Lah, presented on 27th International Symposium on Chromatography, Environment Poster No. 1, Münster, September 21 - 25, **2008**.
  10. P.Auersperger, J.Kus, presented on 7th International Symposium Advances in Analytical Separation Science, Poster No. 5, Pörtscach/Wörthersee, **2002**.
  11. Expression of Uncertainty in Qualitative Testing, Approaches to the Problem, EURACHEM/CITAC, LGC/VAM, Teddington, UK, 2003.

### **Abstract**

Strict legislation concerning the quality of drinking water in EU requires the optimisation of analytical methods for organic pollutants to get accurate and precise results at ppt levels. A broad range of organic compounds with very different physiochemical properties must be analysed with appropriate techniques near the limit of detection (LOD). In the groundwater only a few pollutants are usually present, most of them in concentrations below the limit of quantitation (LOQ) and a lot of them also below the LOD at ppt and sub-ppt levels. Compared to food products and similar materials, groundwater has a much simpler matrix. Therefore, rigorous quantitative techniques for thousands of possible pollutants are unnecessary, as they only increase the price of the monitoring without influencing the quality of the results. Monitoring strategy for organic pollutants in drinking water resources is therefore crucial for the evaluation of aquifers. ISO 5667-23:2011 Water quality -Sampling - Part 23: "Guidance on passive sampling in surface waters using passive sampling" defines diffuse passive sampling devices as a tool for qualitative, quantitative or semi-quantitative determinations. Use of such a device with granular activated carbon for qualitative monitoring as a part of "grab" quantitative monitoring is presented. Evaluation of different pollutant groups with respect to their origin was performed. For the interpretation of chromatograms the AMDIS deconvolution was used. Deconvolution was covered by GC-MS library with retention times for 921 organic contaminants from Agilent USA and also the NIST 2008 library of mass spectra.

**Key words:** ground water, monitoring, passive sampling, GC-MS.