

76 1 565 8 83



Kemikaliekontrollen

Miljøstyrelsen • Mørkhøj Bygade 26 • 2860 Søborg

Miljøministeriet · Miljøstyrelsen
Kemikaliekontrollen

Afdeling

Reference

Dato

Journalnr

BS/LL

14. marts 1984

3-540L

Ribe Amtsråd
Teknisk Forvaltning
att.: Klaus Nielsen
Sorzigvej 35
6760 Ribe

Hermed fremsendes rapporten "Analyse af 3 grundvandsprøver fra Grindsted for indhold af organiske forbindelser" i 2 eksemplarer.

Venlig hilsen

Birgit Schultz

15 MRS. 1984

Postadresse

Telefon

Giro

Kemikaliekontrollen
Mørkhøj Bygade 26
2860 Søborg

01-69 70 88

6470572

RIBE AMTSRÅD J.NR.					8
76	1	565	8	83	



RAPPORT TIL RIBE AMT

vedrørende

ANALYSE AF 3 GRUNDVANDSPRØVER FRA GRINDSTED
FOR INDHOLD AF ORGANISKE FORBINDELSER

Sagsbehandlere:

Lic. pharm. Birgit Schultz

Laborant Niels Midtgaard

Laboratorietekniker Kurt Bjerre

Sekretær Lis Larsen

Dato: 14. marts 1984

KONKLUSION

Tre grundvandsprøver fra Grindsted er blevet analyseret for indhold af organiske forbindelser. Den ene grundvandsprøve er udtaget i 18,0 meters dybde fra en boring placeret grundvandsnedstrøms banegravsdeponiet (prøve GR I A), de to andre grundvandsprøver er udtaget henholdsvis i 25,5 og 38,0 meters dybde fra en boring placeret grundvandsnedstrøms for Grindsted Products A/S' "gamle fabriksgrund" (prøve GR II og GR II B).

Vandprøverne er efter ekstraktion blevet screenet ved gaschromatografi/massespektrometri (GC/MS) for indhold af organiske forbindelser. Endvidere er prøverne blevet analyseret specifikt for indhold af sulfonamider ved højtryksvæskechromatografi (HPLC).

Ved GC/MS-screeningen blev i alle prøver udover alkaner, alifatiske alkoholer, alifatiske carboxylsyrer, fedtsyrer og fedtsyreestre påvist alkylerede benzener - hovedsagelig methyl- og/eller ethylbenzener - , N-butylbenzensulfonamid, barbiturater og benzen. I prøverne GR I A og GR II B blev endvidere påvist meprobamat, i prøverne GR II og GR II B aromatiske carboxylsyrer og toluen og i prøven GR II B phenol og methylphenol.

Indholdet af phenol i prøverne GR II og GR II B blev ved HPLC bestemt til henholdsvis 80 ppb og 240 ppb.

Indholdet af benzen og toluen i prøve GR II blev ved HPLC bestemt til 50 ppm af hver; i GR II B blev fundet 5 ppm benzen og 4 ppm toluen, mens indholdet af benzen i GR I A blev bestemt til 10 ppm.

Det samlede indhold af sulfanilsyre, sulfanilamid og de fire sulfonamider, der blev medtaget ved HPLC analysen, blev bestemt til henholdsvis 16 ppm, 3,6 ppm og 1,8 ppm for prøverne GR I A, GR II og GR II B. Det høje indhold i prøven GR I A skyldes hovedsagelig sulfanilsyre, hvis indhold i denne prøve blev bestemt til 15 ppm.

INDLEDNING

Kemikaliekontrollen har som rekvireret arbejde for Ribe Amt analyseret 3 grundvandsprøver fra Grindsted for indhold af organiske forbindelser. Den ene grundvandsprøve er udtaget i 18,0 meters dybde fra en boring placeret grundvandsnedstrøms banegravsdeponiet (fig. 1), de to andre grundvandsprøver er udtaget i henholdsvis 25,5 og 38,0 meters dybde fra en boring placeret grundvandsnedstrøms for Grindsted Products A/S' "gamle fabriksgrund" (fig. 2).

Vandprøverne er efter ekstraktion blevet analyseret ved gaschromatografi kombineret med massespektrometri (GC/MS) for indhold af organiske forbindelser. Endvidere er prøverne blevet analyseret for indhold af sulfonamider ved højtryksvæskechromatografi (HPLC), ligesom indholdet af phenol, benzen og toluen i prøverne er blevet kvantiseret ved HPLC.

EKSPERIMENTELT

Prøvemateriale

Prøveudtagningen i Grindsted er foretaget af Ribe Amt i glasflasker leveret fra kemikaliekontrollen. Udtagningsdatoer, registreringsnumre og beskrivelser af prøverne fremgår af tabel 1. Ved modtagelsen på kemikaliekontrollen blev 2 x 1 liter af hver prøve nedfrosset (-18°C) i glasflaske med skruelåg til senere analyse for indhold af henholdsvis flygtige forbindelser ved GC/MS og sulfonamider ved HPLC. Endvidere blev 2 x 2 liter af hver prøve ved modtagelsen konserveret ved tilsætning af saltsyre og dichlormethan. Disse prøver blev indtil oparbejdning opbevaret ved 4°C .

Ekstraktion før GC/MS-screening

1. Flygtige forbindelser: 950 ml prøve blev i en 1000 ml målekolbe udrustet med 1 ml pentan (Rathburn, HPLC grade). Umiddelbart herefter blev 1 μl af pentanekstraktet analyseret ved GC/MS.
2. Øvrige ekstraherbare forbindelser: Prøven (2 l grundvand) blev ved modtagelsen på kemikaliekontrollen tilsat koncentreret saltsyre til $\text{pH} = 2-3$ og 100 ml dichlormethan (Merck, analysevare). Prøven ekstraheredes i prøveflaske 3 gange med dichlormethan ved omrøring på magnetomrører:
 1. gang med konserveringsvæsken i time.
 2. og 3. gang med hver 50 ml i 15 min.

De samlede dichlormethanfaser overførtes til skilletragt og blev efter adskillelse fra vandfasen udrystet med 2 x 50 ml 0,5 N natriumhydroxid.

Dichlormethanfasen (indeholdende basiske og neutrale forbindelser) blev - efter tørring med vandfrit natriumsulfat - inddampet til tørhed på rotationsfordamper. Før analyse ved GC/MS blev inddampningsresten opløst i hexan.

Natriumhydroxidfaserne (indeholdende de sure forbindelser) ekstraheredes med 2 x 50 ml og 1 x 15 ml dichlormethan efter syring til pH = 2-3 med 4 N saltsyre. Dichlormethanfaserne blev - efter tørring med vandfrit natriumsulfat - inddampet til tørhed på rotationsfordamper. Inddampningsresten blev opløst i 5 ml ether, hvoraf 2,5 ml blev udtaget til methylering med diazomethan. Overskud af diazomethan og ether blev afdampet. Prøven blev opløst i hexan umiddelbart før analyse ved GC/MS.

Screeningsanalyse ved GC/MS

Af tabel 1 fremgår, hvor mange gange hver enkelt prøve er opkoncentreret før analyse ved GC/MS. Opkoncentreringsgraden er betinget af koncentrationen af organisk stof i prøven.

Prøverne er analyseret på et Finnigan 4021 T GC/MS-apparat under anvendelse af følgende parametre:

Kolonne: 5% phenyl-methyl silicone (SE-54) fused silica kapillarkolonnes (25 m x 0,20 mm I.D.).

Temp. programmering: Der temperaturprogrammeres fra 66° C efter 0,6 min. til 120° C med 5°/min.; derefter til 230° C med 8°/min. Ved analyse af pentanekstrakterne startes programmeringen ved 30° C, ellers samme forløb.

Injektion: On column

Injektionsvolumen: 1 µl

Detektortemp.: 280° C

Ionisering: 70 eV ved 250° C

De optagne massespektre blev søgt identificeret ved søgning i INCOS-datasystemets NBS-massespektrumbibliotek.

Analyse af sulfonamider ved HPLC

Da sulfonamider ikke medekstraheres ved den anvendte ekstraktionsprocedure, er der blevet analyseret for indhold af disse ved HPLC. Analysen er foretaget ved direkte injektion af prøven på kolonnen, evt. efter en forudgående fortynding af prøven med vand. Der er analyseret specifikt for indhold af sulfanilsyre, sulfanilamid og 4 forskellige sulfonamider (jvf. tabel 4).

Prøverne er analyseret på et væskechromatografisk system bestående af Waters model 6000 A pumpe, Waters U6K injektor og Waters model 440 UV-detektor under anvendelse af følgende parametre:

Kolonne: LiChrosorb RP-18, 5 μ m (250 x 4,6 mm I.D.)
Mobil fase: Vand - acetonitril - PIC A reagens (900:100:15).
pH indstilles til 3,5 med koncentreret eddikesyre.
Flow: 1 ml/min.
Detektion: Absorption ved 254 nm og 280 nm
Injektionsvolumen: 10 μ l eller 100 μ l

Kvantitativ bestemmelse af benzen og toluen ved HPLC

Indholdet af benzen og toluen i de analyserede prøver er bestemt kvantitativt ved HPLC. Analyserne er udført ved direkte injektion af prøven på kolonnen. Der er anvendt et væskechromatografisk system bestående af en Waters model M-45 pumpe, Rhodyne loop til injektion og Waters model 440 UV-detektor under anvendelse af følgende parametre:

Kolonne: Spherisorb ODS, 5 μ m (250 x 4,6 mm I.D.)
Mobil fase: Methanol - vand (70:30)
Flow: 1 ml/min.
Detektion: 254 nm
Injektionsvolumen: 20 μ l

Kvantitativ bestemmelse af phenol ved HPLC

Indholdet af phenol er bestemt ved direkte injektion af prøverne på en HPLC kolonne og spectrofluorimetrisk detektion. Der er anvendt et væskechromatografisk system bestående af en Waters model 6000 A pumpe; Waters U6K injektor og Perkin-Elmer 650-40 fluorescens spectrophotometer under anvendelse af følgende parametre:

Kolonne: LiChrosorb RP-8, 7 μ m (250 x 4,6 mm I.D.)
Mobil fase: Acetonitril - vand (20:80)
Flow: 1,5 ml/min.
Excitationsbølgelængde: 273 nm
Emissionsbølgelængde: 298 nm
Spaltebredde: 12 nm
Injektionsvolumen: 20 μ l

RESULTATER OG DISKUSSION

Analyse ved GC/MS

Den udførte screeningsanalyse medtager organiske forbindelser, der kan ekstraheres fra en vandfase over på en dichlormethanfase. Meget polære vandopløselige stoffer medtages således ikke. Ekstraktion af prøverne med pentan og direkte injektion af pentanfasen muliggør identifikation af flygtige forbindelser.

Detektionsgrænsen ved en screeningsanalyse (dichlormethanekstraktion) varierer fra stof til stof afhængig af bl.a. stoffets ekstraherbarhed, gaschromatografiske egenskaber og massespektrum. Sædvanligvis er detektionsgrænsen i en ikke opkoncentreret prøve i området 10-50 ppm. Tabel 2 viser detektionsgrænserne ved de opkoncentreringsfaktorer, der er benyttet ved oprensning af prøverne.

Den udførte screeningsanalyse er en semikvantitativ analyse, der ikke medtager egentlig kvantisering af enkelte stoffer. Det er dog muligt for hver analyseret prøve ud fra kromatogrammet at se, hvor stort indholdet af de forskellige stoffer er i forhold til hinanden.

Identifikationen af de påviste forbindelser i de analyserede prøver er udført ved søgning af et stofs massespektrum i datasystemets massespektrumbibliotek, der indeholder ca. 30.000 massespektre.

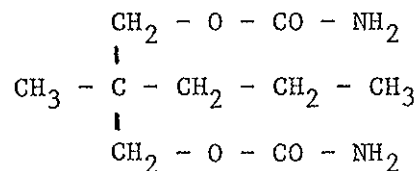
Tabel 3 viser hvilke stoffer, der er identificeret ved GC/MS i de 3 analyserede prøver.

Udover de i tabel 3 medtagne forbindelser er der i samtlige prøver identificeret forskellige alkaner, alkoholer, alifatisk carboxylsyrer, fedtsyrer og fedtsyrestre.

Gruppen alkylerede benzener omfatter hovedsagelig forskellige methylbenzener, ethylbenzener og blandede ethylmethylbenzener. Disse forbindelser er betydende indholdsstoffer i alle tre analyserede vandprøver. I forbindelse med tidligere projekter på kemikaliekontrollen, der omfattede screening af perkolat fra 5 kontrollerede lossepladser, blev der i samtlige perkolater påvist sådanne alkylerede benzener (1, 2).

N-butylbenzensulfonamid anvendes som blødgører ved fremstilling af polyamid-plastslanger. Undersøgelser på kemikaliekontrollen har vist, at N-butylbenzen-sulfonamid afgives i store mængder ved anvendelse af polyamid-slanger til udtagelse af vandprøver. Ribe Amt har imidlertid oplyst, at der ikke er anvendt polyamid-plastslanger ved prøveudtagningen, hvorfor stoffet må antages at findes i grundvandsprøverne.

2-Methyl-2-propyl-propandiol-(1,3)dicarbamidsyreester svarer til psykofarmakaet meprobamat.



Meprobamat

Stoffet findes som en mere betydende forbindelse i boring GR I A end i boring GR II B, mens det ikke er påvist i boring GR II, hvilket kan skyldes, at detektionsgrænsen er højere i denne prøve på grund af mindre opkoncentreringsfaktor (se tabel 1 og 2).

Barbiturater er påvist i størst mængde i prøven GR II, hvor de findes som meget betydende indholdsstoffer med et totalt indhold af barbiturat på ppm niveau.

Forskellige barbiturater er identificeret i et antal på 4-6. F.eks. er påvist diemal og pentymal.

Gruppen aromatiske carboxylsyrer omfatter stoffer som benzoesyre, phenyleddikesyre og phenylpropionsyre. Sådanne forbindelser er ligesom alkylerede benzener påvist i perkolater fra kontrollerede lossepladser (1, 2).

Chlorbenzener er påvist som spor i prøve GR II.

Bestemmelse af sulfonamider ved HPLC

Det er ikke muligt at påvise hverken sulfanilsyre eller sulfonamider ved GC/MS-screeningsproceduren, da disse stoffer ikke lader sig ekstrahere med organiske opløsningsmidler. De tre vandprøver er derfor analyseret for indhold af sådanne stoffer ved HPLC, idet analyse ved HPLC ikke nødvendigvis kræver forudgående ekstraktion med organisk opløsningsmiddel. Der er anvendt UV-absorption ved såvel 254 som 280 nm, idet forholdet mellem absorptionen ved disse bølgelængder sammen med retentionstiden er anvendt til verifikation af stoffernes identitet. Kvantisering er foretaget ved 254 nm. Indholdet af sulfanilsyre og sulfonamider i de analyserede prøver fremgår af tabel 4.

Bestemmelse af benzen og toluen ved HPLC

Indholdet af benzen og toluen i de analyserede prøver er anført i tabel 5. Som det fremgår af tabellen, er indholdet størst i prøve GR II. Kun benzen er påvist i prøve GR I A, hvilket er i overensstemmelse med resultaterne fundet ved GC/MS-screeningsproceduren.

Bestemmelse af phenol ved HPLC

Tabel 5 viser indholdet af phenol i de analyserede prøver. I prøven GR I A er ikke påvist phenol i overensstemmelse med resultaterne ved GC/MS. I prøven GR II er bestemt et indhold på 80 ppb phenol. Dette indhold er under detektionsgrænsen ved GC/MS den lave opkoncentreringsfaktor taget i betragtning (tabel 1).

LITTERATUR

1. Birgit Schultz. Screening af perkolater fra 4 kontrollerede lossepladser for indhold af organiske forbindelser. Kemikaliekontrollen 5. oktober 1983; j. nr. 3-300L.
2. Birgit Schultz. Screening af perkolat før og efter rensning i et biologisk rensningsanlæg. Kemikaliekontrollen 10. oktober 1983; j. nr. 3-430L.

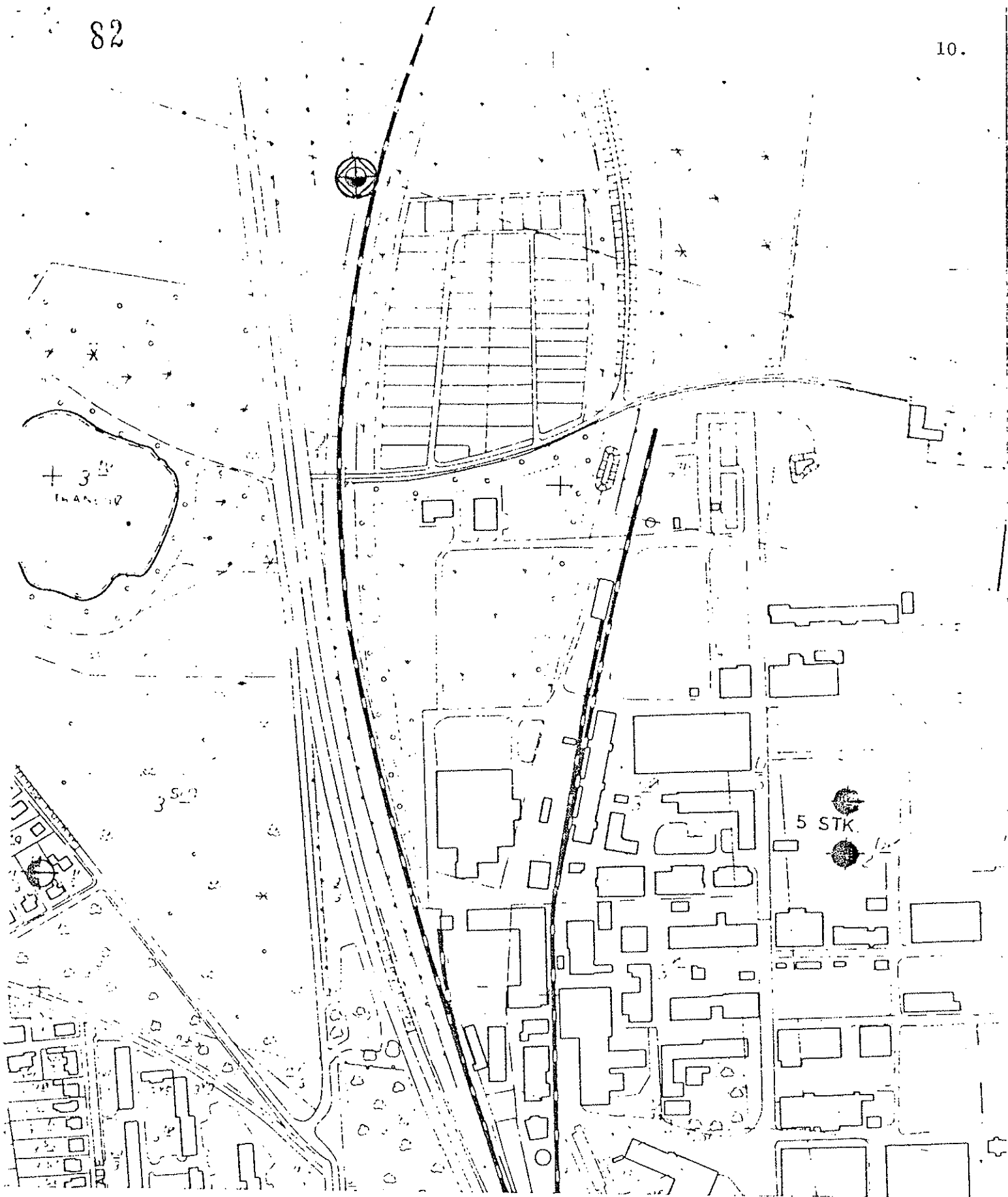



Fig. 1. Placering af boringen grundvandsnedstrøms banegravsdeponiet (boring 1).

GEOTEKNISK BORING NR. 1,

GRINDSTED ().

rett.

tegn.nr.

tegn.

kont.

1

godk.

mål: 1:4.000

j.nr.

8-76-1-565-8-83

TEKNISK FORVALTNING



RIBE AMTSRÅD

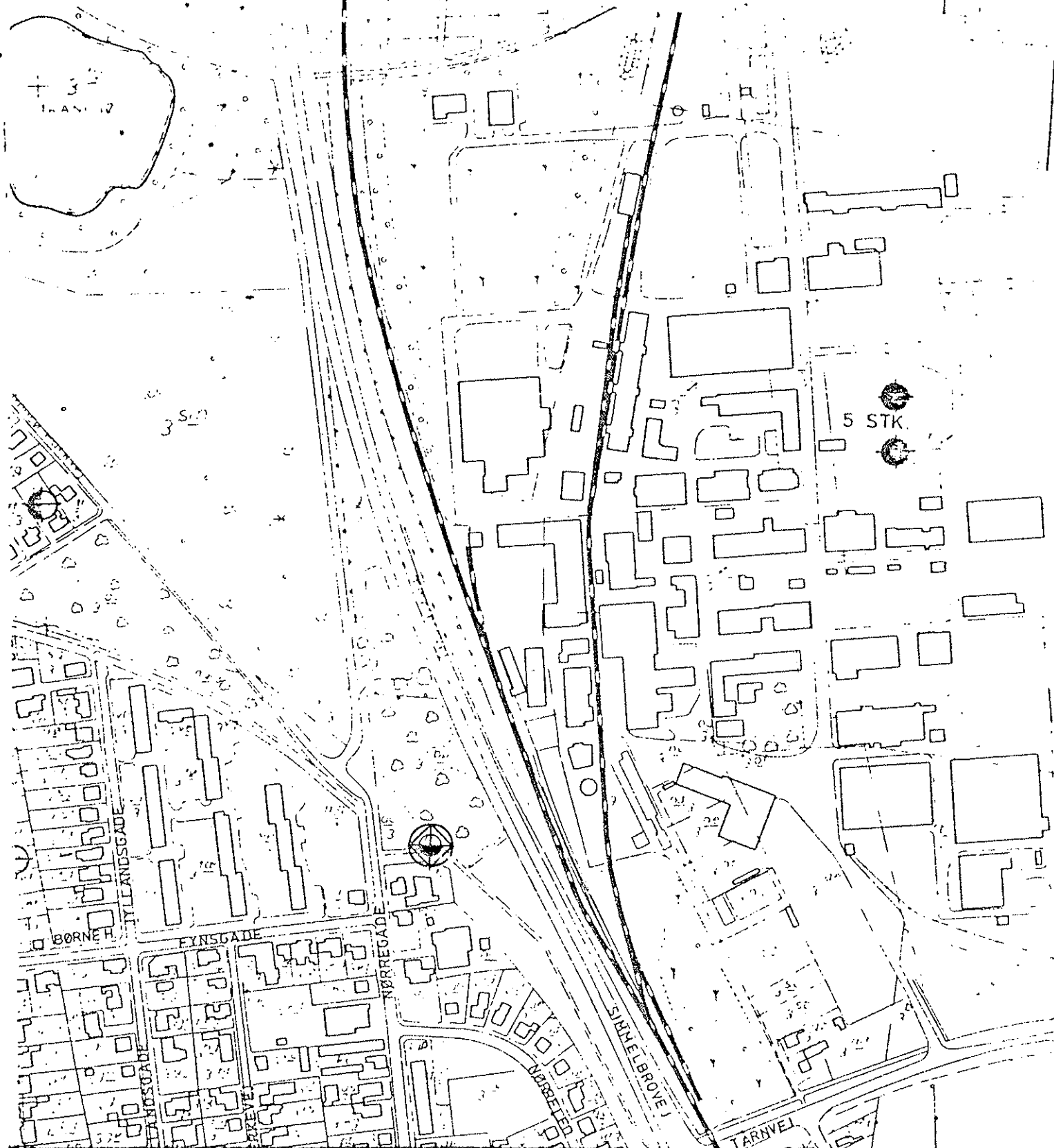



Fig. 2. Placering af boringen grundvandsnedstrøms "gamle fabriksgrund" (boring 2).

GEOTEKNISK BORING NR. 2, GRINDSTED (⊗).	rett.	tegn.nr.
	tegn.	kont.
	godk.	mål: 1:4.000
	j.nr. 8-76-1-565-8-83	
TEKNISK FORVALTNING		 RIBE AMTSRÅD

Tabel 1. Analyserede prøver

Prøve	Kemikalie- kontrollens reg. nr.	Prøve udtaget	Prøve modtaget på kemikalie-	Beskrivelse af prøve	Antal gange opkoncentreret		
					pentan ekstrakt	sur fraktion	neutral og ba- sisk fraktion
Grundvand udtaget fra boring ned- strøms banegravs- deponi, boring 1 (GR I A) - 18,0 m	4-0006	17-1-1984	18-1-1984	klar med fint gulligt bund- fald, lugt- fri. pH = 6	950	1000	200
	4-0007						
	4-0008						
Grundvand udtaget fra boring ned- strøms "gamle fa- briksgrund", bo- ring 2 (GR II) - 25,5 m	4-0003	12-1-1984	13-1-1984	gullig uklar, lugt af benzin og petroleum. pH = 5-6	950	330	200
	4-0004						
	4-0005						
Grundvand udtaget fra boring ned- strøms "gamle fa- briksgrund", bo- ring 2 (GR II B) - 38,0 m	4-0009	18-1-1984	19-1-1984	klar med fint gulligt bund- fald; lugt af benzin, pe- troleum og råd pH = 6	950	2000	400
	4-0010						
	4-0011						

Tabel 2. Sammenhæng mellem opkoncentreringsfaktor og detektionsgrænseområder.

Opkoncentreringsfaktor	Detektionsgrænseområde ppb
200	50 - 250
330	30 - 150
400	25 - 125
1000	10 - 50
2000	5 - 25

Tabel 3. Identificerede organiske forbindelser ved GC/MS i analyserede vandprøver.

Stof	12 H.	25 1/2 H. Prøve	38 H.!
	GR I A	GR II	GR II B
Alkylerede benzener	+	+	+
N-butylbenzensulfonamid	+	+	+
2-Methyl-2-propyl-1,3-propandiol	+		+
2-Methyl-2-propyl-propandiol (1,3)dicarbamidsyreester	+		+
Barbiturater	+	+	+
Aromatiske carboxylsyrer		+	+
Phenol			+
Methylphenol			+
Benzen	+	+	+
Toluen		+	+
Chlorbenzen		+	

forlæng.

Her er det i forvejen på benzenhydrogen?
 Et carbonylgruppe f. benzen!

Tabel 4. Bestemmelse af sulfonamider ved HPLC.

Stof	Prøve	GR I A	GR II	GR II B
		boring 1 -18,0 m	boring 2 -25,5 m	boring 2 -38,0 m
Sulfanilamid		0,32	0,42	0,20
Sulfanilsyre		15	1,1	1,2
Sulfadiazin		0,050	0,091	0,099
Sulfathiazol		0,37	0,061	0,078
Sulfamerazin		0,099	0,43	< 0,020
Sulfadimidin		0,13	1,5	0,23

Resultater opgivet i ppm med 2 betydende cifre.

Tabel 5. Kvantitativ bestemmelse af phenol, benzen og toluen ved HPLC.

Stof	Prøve	GR I A	GR II	GR II B
		boring 1 -18,0 m	boring 2 -25,5 m	boring 2 -38,0 m
Benzen *		10	50	5
Toluen *		< 0,1	50	4
Phenol **		< 10	80	240

* Resultater opgivet i ppm med et betydende ciffer.

** Resultater opgivet i ppb med to betydende cifre.

Kemikaliekontrollen er en institution tilknyttet miljøstyrelsen.

Kemikaliekontrollen fører tilsyn med overholdelse af lov om kemiske stoffer og produkter med tilhørende bekendtgørelser bl.a. på områderne:

- bekæmpelsesmidler
- cadmium
- detergenter
- dioxiner
- maling, lak og lim
- kosmetik
- organiske opløsningsmidler
- PCB/PCT

Kemikaliekontrollen råder over et moderne analytisk kemisk laboratorium, som foretager hurtig identifikation og kvantitativ bestemmelse af enkeltstoffer samt screenings-undersøgelser ved GC-MS/DS.

Laboratoriet udfører analyser af formulerede produkter samt sporstofanalyser af miljøgifte i forbindelse med forurening forårsaget af spildevandsudledning, nedsivning fra kemikaliedepoter, nedfald fra atmosfæren etc. i:

- drikkevand og grundvand
- vandløb, søer og havvand
- spildevand og slam
- jord og sediment
- dyr og planter

Kemikaliekontrollens laboratorium fungerer som miljøstyrelsens centrallaboratorium for specialanalyser på drikkevandsområdet.

Der udføres rekvirerede kemiske analyser for såvel offentlige myndigheder som private firmaer.

Kemikaliekontrollen
Mørkhøj Bygade 26
2860 Søborg
Tlf. (01) 69 70 88