



# LEARNING TOXICOLOGY THROUGH OPEN EDUCATIONAL RESOURCES

ENVIRONMENTAL QUALITY  
WATERS MONITORING

КАЧЕСТВО НА ОКОЛНАТА СРЕДА  
МОНИТОРИНГ НА ВОДИТЕ

Camelia DRAGHICI, Ileana MANCIULEA

Transilvania University of Braşov

[c.draghici@unitbv.ro](mailto:c.draghici@unitbv.ro), [i.manciulea@unitbv.ro](mailto:i.manciulea@unitbv.ro)



## 1. INTRODUCTION / ВЪВЕДЕНИЕ

Представянето по-долу е част от Модул 6, Тема 4, като допълнителна информация, свързана с Раздел 2.

Това курс представя:

- специфични изисквания за вземане на проби и предварителна обработка на пробите за водни проби;
- стандартни аналитични методи за определяне на замърсителите във водите;
- регламенти на ЕС относно оценката на качеството на водите.

В края на курса студентите ще могат:

- да опишат как могат да се определят показателите за качество / замърсителите, които се намират във водите;
- да използват наличния регламент, съдържащ показателите за качество на природните води и наличните аналитични методи.

## 2. SAMPLING FOR WATER QUALITY MONITORING ВЗЕМАНЕ НА ПРОБИ ЗА МОНИТОРИНГ НА КАЧЕСТВОТО НА ВОДИТЕ

### Проби от интерес

Видовете проби, които представляват интерес за мониторинга на качеството на водите, са естествените води, както подземните води, така и повърхностните води, включително течащи води (от извори до големи реки), както и езера, морета, океани и дори ледници.

Специална категория са преходните и крайбрежните води, предвид многонационалните последици от замърсяването по тези води.

По-малко интерес за този курс са отпадъчните води, които са течни емисии, когато се отделят в околната среда.

### Представителност на водните проби

Необходимостта да се гарантира представителността на водните проби е известна. Повърхностните и подпочвените води могат да имат вариации в

състава, в зависимост от сезоните (сухи или мокри), от скорошните валежи (разреждане на замърсители) и от потреблението на вода.

Съставът на повърхностните води също зависи от потока на водния поток или от стратификационния феномен, който се среща в океани, морета и дълбоки езера или когато се обединяват два потока от вода, особено когато сладките води се свързват със солени води.

### Количество водна проба

Количеството на образеца на повърхностни и подземни води трябва да бъде достатъчно, за да се осигури както лабораторният анализ, така и изискванията за осигуряване на качеството и контрола на качеството (QA / QC). Обикновено се вземат до 20-40 л вода.

Инструменти за вземане на проби от вода

От голямо значение за опазването на водата са инструментите за вземане на проби, претеглените / градуирани бутилки, като за различните водни проби се използват различни контейнери, колби:

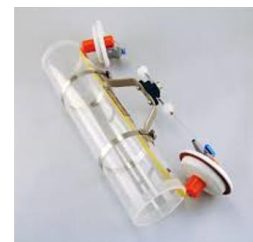
- безцветни бутилки, химически устойчиви (Pyrex glass), се използват за определяне на органичните съединения (Фигура 1.а);
- за определяне на неорганични съединения се използват полиетиленови контейнери (Фигура 1.б);
- са необходими специални тръби за вземане на проби от подпочвените води (Фигура 1.в), с перисталтични и потопяеми тръби за помпи.



a.



b.



c.

Фигура 1. Контейнери, използвани за вземане на проби от водата: а. Пирекс стъкло; б. полиетиленови колби; с. тръби за вземане на проби.

### Техники за подготовка на проби

Техниките за подготовка на пробите вече са представени в Модул 6 Тема 3, Модул 2.1. За тази част бяха избрани два примера за подготовка на водата:

- пробите, предназначени за определяне на катиони на тежки метали, разтворени във водите, се обработват предварително на основата на: утаяване, йонен обмен или хелатиране и екстракция;
- пробите, предназначени за анализ на полу-летливи и нелетливи органични съединения, се обработват предварително на базата на: извличане на течно-течна или твърда фаза.

### 3. WATER POLLUTANTS DETERMINATION ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЗАМЪРСИТЕЛШТЕ НА ВОДАТА

Две важни директиви на Европейския съюз регулират мониторинга на качеството на водите:

- Директива 2000/60 / ЕО за създаване на рамка за действие на Общността в областта на политиката за водите; това е известно като Рамкова директива на ЕС за водите или дори по-кратко като РДВ;
- Директива 2009/90 / ЕО за установяване на техническите спецификации за химичен анализ и мониторинг на състоянието на водите.

Наблюдението за наблюдение включва следните индикатори:

- параметри, показателни за всички биологични качествени елементи;
- параметри, показателни за всички хидроморфологични качествени елементи;
- параметри, които са показателни за всички общи физико-химични качествени елементи, които представляват интерес за този курс.

#### 3.1. WATERS QUALITY PARAMETERS ПАРАМЕТРИ НА КАЧЕСТВОТО НА ВОДАТА

Бяха избрани няколко индикатора за качеството на водата. Таблица 1. представя групи от показатели, които трябва да се наблюдават, както и единиците, в които се изразява резултатът от мониторинга.

Индикаторите са групирани според общите им характеристики в:

- индикатори, които предоставят информация за условията на окисляване: разтворен кислород, химическо потребление на кислород (COD) и биохимично потребление на кислород (BOD);
- показатели, които предоставят информация за наличието на хранителни вещества, които могат да допринесат за феномена на еутрофикацията; хранителните вещества са класове вещества, които съдържат азотни атоми (амоний, нитрати, нитрати, органични азотни съединения) или фосфорни атоми;

- показатели за соленост: дадени от общото съдържание на аниони и катиони;
- в категориите замърсители от естествен произход са включени главно катиони на тежки метали;
- други подходящи показатели за органичен произход са фенолите, анионните повърхностноактивни вещества, абсорбираните органични халогениди (АОХ).

Таблица 1. Индикатори на качеството на водата

Група индикатори	Индикатори на качеството на водата	Единица
условия за окисляване	растворен кислород, химическо потребление на кислород (COD), биохимично потребление на кислород (BOD)	mg O <sub>2</sub> /L
хранителни условия (допринася за еутрофикацията)	амоняк (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ), нитрати (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), нитрити (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), общ азот (N)	mg N/L
	органофосфати (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ), общ фосфор (P)	mg P/L
	хлорофил А	µg/L
соленост (общии йони)	сух филтратен остатък при 105 <sup>0</sup> C, хлориди (Cl <sup>-</sup> ), сулфати (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup>	mg/L
замърсители от естествен произход	total Cr (Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>6+</sup> ), Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Se <sup>4+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , total Fe (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ), Hg <sup>2+</sup> , общ Mn (Mn <sup>2+</sup> , Mn <sup>7+</sup> ), Ni <sup>2+</sup>	µg/L
други подходящи показатели	феноли, анионни повърхностноактивни вещества, абсорбирани органични халогениди (АОХ)	µg/L

Освен показателите за химическо качество, установени от регламентите на Европейския съюз, съществуват и други категории интерес за проучванията за мониторинг на качеството на водите, проведени в рамките на научноизследователски проекти, за мониторинг, базиран на научните изследвания. Тези замърсители са от различни категории:

- разтворими и неразтворими съединения (суспензии);
- неорганични и органични съединения;
- с ниско молекулно или високо молекулно тегло.

Например се изследват органични аниони (ацетат, формат) и устойчиви органични замърсители като пестициди, полициклични ароматни въглеводороди (ПАВ) или полихлорирани бифенили (ПХБ).

### 3.2. ANALYTICAL METHODS FOR WATERS QUALITY PARAMETERS DETERMINATION АНАЛИТИЧНИ МЕТОДИ ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ПАРАМЕТРИТЕ ЗА КАЧЕСТВО НА ВОДИТЕ

За всички показатели за качеството на водата са налице стандарти за аналитични методи като европейски норми (EN) или стандарти от сериите ISO, издадени от Международната организация по стандартизация (ISO).

Таблица 2. дава избор на стандартите EN и ISO и свързаните с тях аналитични методи, на които се основават стандартите за определяне на индикаторите за качество на водата (селекция).

Таблица 2. Анализ на вода – стандартни методи (селекция).

Индикатор на качеството на водата	Стандарт*	Аналитичен метод
растворен кислород (DO)	EN 25813:2000/C91:2009	титриметрия
химическо потребление на кислород (COD)	EN ISO 8467:2001	
биохимично потребление на кислород (BOD)	EN 1899-1:2003	
общ азот	EN 25663:2000	
амоняк	EN ISO 11732:2005	
Cd, Ni, Cr, Pb, Cu, Co, Zn катиони	EN ISO 15586:2004	атомно абсорбционна спектрометрия (AAS)
Ca, Mg катиони	EN ISO 7980:2002	
Hg cations	EN ISO 12846:2012	
нитрат	EN ISO 13395:2002	молекулярна абсорбционна
нитрит	EN 26777/C91:2006	

общ цианид	EN ISO 14403-1:2012	спектрометрия (UV-Vis)
общ фосфор	EN 6878:2005	
анионни повърхностноактивни вещества	EN 903:2003	
Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , нитрат, нитрити, фосфати, сулфати	EN ISO 10304-1:2009	течна хроматография (LC / IC)
Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup>	EN ISO 14911:2003	
адсорбирани органични халиди (AOX)	EN ISO 9562:2005	газ хроматография (GC)

Например, титриметричните методи се използват за определяне на показателите за кислород, общ азот или амониев йон. Катионите на тежките метали се определят чрез атомна абсорбционна спектрометрия. Някои от неорганичните аниони и анионните повърхностно активни вещества се определят чрез UV-VIS молекулна абсорбционна спектрометрия. Генетичните йони (аниони и катиони) могат да се определят чрез течна хроматография и йонна хроматография, докато за определяне на адсорбираните органични халогениди се прилага газова хроматография.

Подобно на анализа на пробите на въздуха, освен стандартните аналитични методи, използвани съгласно правилата за някои параметри за качеството на водата, в лабораторната практика се предлагат и приемат и други нестандартни аналитични методи за всеки интересен замърсител. И двете категории аналитични методи са предмет на валидиране на метода и лабораторна акредитация, съгласно ISO / IEC 17025: 2005, с последната редакция ISO / IEC 17025: 2017.

В тази връзка Директива 2009/90 / ЕО предвижда, че: Държавите-членки гарантират, че всички методи за анализ, включително лабораторни, полеви и он-лайн, използвани за целите на програмите за химически мониторинг, извършени съгласно Директива 2000/60 / са валидирани и документирани в съответствие с стандарт EN ISO / IEC-17025 или други еквивалентни стандарти, приети на международно равнище.



За да дадем пример, в Таблица 3 са дадени примери за налични аналитични методи и техники за определяне на тежки метали от екологични проби (Draghici 2011).

Таблица 3. Определяне на тежки метали от екологични проби.

Методи и техники	Символ	Едно- / мултиелементен анализ	Приложения
Оптически техники			
атомно абсорбционна спектрометрия	AAS	едно- / мултиелентен	- широкоизползван - стандартен метод
индуктивно свързана плазма - атомна емисионна спектрометрия	ICP - AES	последователно мултиелементен	- широкоизползван - анализ на екологични среди
индуктивно свързана плазма – мас-спектрометрия	ICP - MS		- широкоизползван - също използван при анализ на изотопи
неутронно активиран анализ	NAA		- повечето елементи - някои с лимит (Pb)
атомно флуоресцентна спектрометрия	AFS	едноелементен	- живак, арсен, селен
молекулярно абсорпционна спектрометрия			- специфичен видов анализ (Cr, As, Se, Sn, Hg, and Pb)
Сепарационни техники			
газ хроматография	GC	последователно мултиелементен	летливи или термично устойчиви съединения на Hg, Sn, Pb



течна хроматография	LC		- (Cr, As, Se, Sn, Hg, and Pb)
йонна хроматография	IC		-метални катиони
капилярна електрофореза	CE		-метални катиони оксоаниони на As, Se -органични метални съединения
Електрохимични техники			
електрохимични техники		последователен анализ на метални йони	- специфичен вид анализ (Cr, As, Se, Sn Hg, and Pb)
Биохимични техники			
имунохимични техники		едноелементен	всеки замърсител, за който може да бъде генерирано подходящо анти тяло

Всички тези методи и техники се използват за определяне на метални и металоидни съединения, присъстващи в различни матрици на околната среда. Някои от методите са особено приложими като едноелементни техники (AAS, AFS, спектрометрия, имунохимични методи) или като едновременно многоелементни техники (AAS, ICP-AES, ICP-MS, NAA, GC, , Тази характеристика може да се счита за предимство или недостатък, в зависимост от съдържанието на пробата и аналитичната цел. Някои от методите и техниките са подходящи за определяне на катионните или оксанионовите форми на тежкия метал, а други за органометалните форми. Възможно е и анализ на спецификацията на даден елемент (метал). Анализът на спецификациите е важен поради факта, че концентрацията на токсични видове е от значение при определянето на екологичните и екологичните стандарти.

Други примери за налични аналитични методи за определяне на замърсители от различни матрици на околната среда са дадени в Таблица 4, съдържаща техники за разделяне, прилагани за анализ на пестициди. За да се покаже интересът към валидиране на методите не само за рутинни лаборатории, но и за изследователски лаборатории, таблицата също така

представя набор от критерии за валидиране, които са били използвани при публикацията на изследванията (Draghici, 2013).

Таблица 4. Определяне на пестициди от екологични проби

	Пестициди	Матрица	Аналитични методи за сепарация	Validation criteria							
				Селективност	Повтаряемост	Времева точност	Въстановяване	Линейност	LOD	LOQ	Здравина
1	hexazinone, tebuthiuron, diuron	почва	HPLC-UV		√	√	√	√	√	√	
2	хетероциклични инсектициди	вода (водопроводна, езерна)	HPLC-DAD		√		√	√	√		
3	фунгициди; карбамати;	утайка	LC-MS	√	√		√	√	√	√	
4	органофосфорни пестициди	повърхностни и подземни води	GC-MS		√	√	√	√	√	√	
5	procymidone	почва	GC-MS		√		√	√	√	√	
6	органофосфати	вода	GC-MS		√		√	√	√	√	√
7	dimethomorph	почва	GC-ECD		√		√	√	√	√	
8	fenpropidin	почва	LC-MS/MS; GC-MS				√	√	√		
9	diafenthiuron	почва	HPLC-MS				√	√	√		

Съкращения: GC-ECD - газов хроматографски детектор за улавяне на електрони; GC-MS - газова хроматография-маспектрометрия; HPLC-UV - високоефективна течна хроматография-УВ детекция; HPLC-DAD - високоефективна течна хроматография - откриване на диодна матрица; LC-MS - течна хроматография-мас спектрометрия; LC-MS / MS течна хроматография-тандемна мас спектрометрия-мас спектрометрия.

Всички тези аналитични техники се използват като стандартни методи, нестандартни методи или в лабораторно разработени методи.

## REFERENCES / ЛИТЕРАТУРА

1. Chunlong C.Z., Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis, John Wiley & Sons, Hoboken NJ, USA, 2007.
2. Colbeck, I., Draghici, C., Perniu, D., (Eds), Environmental Pollution and Monitoring, in EnvEdu series, ISSN 1584-0506, ISBN 973-27-1169-8, Romanian Academy Press, Bucharest, 2003.
3. Draghici, C., Jelescu, C., Dima, C., Coman, Gh., Chirila, E., Heavy Metals Determination in Environmental and Biological Samples, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2011, 145-158.
4. Draghici, C., Galan, E., Stoian, M.G., Method Validation for Pesticides Identification, in Simeonov, L.I., Kochubovski, M.V., Simeonova, B. G. (Eds.), Environmental Security Assessment and Management of Obsolete Pesticides in Southeast Europe, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2013, 365-380.
5. Patnaik P., Handbook of Environmental Analysis, 2nd Edition, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton FL, USA, 2010.
6. Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy;
7. Directive 2009/90/CE establishing the technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status.
8. <https://www.en-standard.eu/search/?q=water%20quality>
9. <https://www.eurachem.org/index.php/news/newsarts/230-nws-iso17025-2017>
10. <https://www.youtube.com/watch?v=dH1Kf7qtrBw>



**VNiVERSIDAD  
DSALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland  
University of Applied Sciences

**U. PORTO**



**Universitatea  
TRANSILVANIA  
din Braşov**



**UNIVERZITA  
KARLOVA**



**ИКИТ**

<https://toxoeer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales  
Headquarters office in Salamanca.  
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.  
Contact Phone: +34 663 056 665