

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Naturstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Maj-Britt Fruekilde

Dato: 28. november 2014

QA: Stine Kjær Ottsen

Emne: Databehandling af resultater fra studiet "Stabilitet af prøver til bestemmelse af pesticider i vand" omfattende pesticider og nedbrydningsprodukter tilhørende chlorholdige phenoler.

Referencelaboratoriet har i 2014 udført et stabilitetsstudium af de 29 pesticider og nedbrydningsprodukter, som udgør basispakken og frugtavlspakken i boringskontrollen. Data fra undersøgelsen foreligger i rapporten "Stabilitet af prøver til bestemmelse af pesticider i vand – Data" /1/. Databehandling af resultater fra stabilitetsstudiet er opdelt i 4 notater omhandlende forskellige grupperinger af pesticider (jf. opdeling i DS/ISO 5667-3), henholdsvis sure herbicider, organophosphorholdige pesticider, kvælstofholdige pesticider og chlorholdige phenoler.

Dette notat omhandler databehandling af de chlorholdige phenoler, som omfatter 2,4-dichlorphenol og 2,6-dichlorphenol.

Databehandling

Formålet med databehandlingen er at undersøge, hvilke(n) opbevaringsmetode(r) der er mest hensigtsmæssige for de forskellige grupperinger af pesticider og nedbrydningsprodukter.

Prøvernes stabilitet vurderes ved at udføre en linear regressionsanalyse for hver konserveringsmetode, for hver analyseparameter og for hver boring. Hvis regressionslinjens hældning er nul er der ikke sket ændringer i koncentration af pesticiderne/nedbrydningsprodukterne over tid og prøverne vurderes at være stabile. Hvis regressionslinjens hældning er forskellig fra nul, er der sket ændringer i koncentration af pesticiderne/nedbrydningsprodukterne over tid, og prøverne vurderes ikke at være stabile.

I tabel 1-4 er resultaterne af regressionsanalyserne rapporteret. For at skabe overblik over resultaterne er der benyttet farvekoder til at illustrere, om der er sket en ændring i koncentrationen af et pesticid/nedbrydningsprodukt over tid eller ej ved anvendelse af en given konservering. Farvekode "hvid" betyder, at der ikke er sket nogen ændring i koncentrationen over tid, mens farvekode "grå" betyder at der er sket en ændring i koncentrationen over tid.

Resultaterne af stabilitetsundersøgelsen er vist grafisk i Bilag (Figur B.1 til Figur B.8) og en udvalgt figur herfra er medtaget i selve notatet. Udførelse af analyser er behæftet med en vis analyseusikkerhed, og dette bevirker, at der forekommer en vis dag til dag variation mellem analyseresultaterne. For hver parameter er den absolutte ekspanderede måleusikkerhed beregnet, og i figurerne er "grænserne" baseret på den ekspanderede analyseusikkerhed i

forhold til den spikede koncentration på 0,030 µg/L, disse er illustreret som vandrette stiplede linjer. Stabiliteten af et pesticid/metabolit ved forskellige opbevaringstider og konserveringsmetoder undersøges ved at vurdere om koncentrationen af pesticid/nedbrydningsprodukt varierer indenfor dets analyseusikkerhed.

Endelig vurdering af stabiliteten af pesticid/nedbrydningsprodukt foretages ved en samlet vurdering af resultat af stabilitetsundersøgelse ved den lineare regressionsanalyse sammen med vurdering om koncentrationsændringer er inkluderet i analysemetodens samlede analyseusikkerhed. Ved sammenligning af resultaterne mellem borerne vurderes det om stabiliteten er afhængig af grundvandets sammensætning.

Stabilitetsvurdering af vandprøver opbevaret på køl

Vandprøver konserveret ved køl viser ved linear regression stabilitet for 2,6-dichlorphenol i alle grundvandsboringer (Tabel 1). Vandprøver indeholdende 2,4-dichlorphenol viser stabilitet i fem af de seks borer, hvorimod vand fra boring 1 har vist en meget svag stigende tendens i koncentrationen af 2,4-dichlorphenol.

TABEL 1 VURDERING AF STABILITET AF 2,4- OG 2,6-DICHLORPHENOL I VANDPRØVER SOM ER OPBEVARET PÅ KØL (UDEN KONSERVERING). MARKERING MED FARVEKODE "HVID" BETYDER, AT PARAMETEREN ER STABIL OVER TID, MENS FARVEKODE "GRÅ" BETYDER EN KONCENTRATIONSÆNDRING OVER TID (FRA DAG 0 TIL 28). MARKERING MED + ELLER – REFERERER TIL HHV. EN STIGENDE ELLER FALDENDE TENDENS.

Konservering ved køl	Boring					
	1	2	3	4	5	6
2,4-Dichlorphenol	+					
2,6-Dichlorphenol						

Grafisk vurdering af stabiliteten af 2,4-dichlorphenol (Figur B.1) og 2,6-dichlorphenol (Figur B.2) viser, at vandprøver opbevaret på køl er stabile, og at variation mellem målingerne er på niveau med den variation, som forventes i forhold til analyseusikkerheden. Enkelte analyseresultater for enkelte borer ligger dog lige udenfor den angivne ekspanderede analyseusikkerhed (fx boring 2 dag 1, se Figur B.1). Da dette er enkeltstående bestemmelser og ikke en generel tendens vurderes dette uden betydning.

Den lineare regressionsanalyse for boring 1 viser en stigende tendens mht. indhold af 2,4-dichlorphenol (fra 0,030 til 0,038 µg/L) fra dag 0 til dag 28 (Tabel 1). Ved vurdering af indholdet af 2,4-dichlorphenol i forhold til metodens analyseusikkerhed (Figur B.1) kan der ikke konstateres en ændring i indholdet af 2,4-dichlorphenol fra dag 0 til 28, som er forskellig fra den naturlige variation fra dag til dag. Det vurderes derfor, at koncentration af 2,4-dichlorphenol i boring 1 er stabil over tid.

Stabilitetsvurdering af vandprøver konserveret med HCl og opbevaret på køl

Vandprøver konserveret med HCl (pH 1-2) og opbevaret på køl er stabile for 2,4-dichlorphenol og 2,6-dichlorphenol i fem af de seks grundvandsboringer baseret på linear regression (Tabel 2). Vand fra boring 1 har vist et stigende indhold af 2,4-dichlorphenol og 2,6-dichlorphenol over tid.

Stabilitetsvurdering af indhold af 2,4- og 2,6-dichlorphenol er grafisk illustreret i Figur B.3 og Figur B.4. Der er observeret større variationer i koncentrationen af 2,4- og 2,6-dichlorphenol i vandprøver konserveret med HCl end for vandprøver opbevaret på køl (Figur B.1 og Figur B.2). Der er en tendens til, at indholdet af 2,4-dichlorphenol er højere end det forventede (0,030 µg/L) i vandprøver konserveret med HCl. Flere analyseresultater ligger udenfor den angivne ekspanderede analyseusikkerhed (Figur B.3).

TABEL 2: VURDERING AF STABILITET 2,4- OG 2,6-DICHLORPHENOL I VANDPRØVER SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL. MARKERING MED FARVEKODE "HVID" BETYDER, AT PARAMETEREN ER STABIL OVER TID, MENS FARVEKODE "GRÅ" BETYDER EN KONCENTRATIONSÆNDRING OVER TID (FRA DAG 0 TIL 28). MARKERING MED + ELLER - REFERERER TIL HHV. EN STIGENDE ELLER FALDENDE TENDENS.

Konservering med HCl og opbevaring på køl	Boring					
	1	2	3	4	5	6
2,4-Dichlorphenol	+					
2,6-Dichlorphenol	+					

Stabilitetsvurdering af vandprøver konserveret med natriumdisulfit og opbevaret på køl

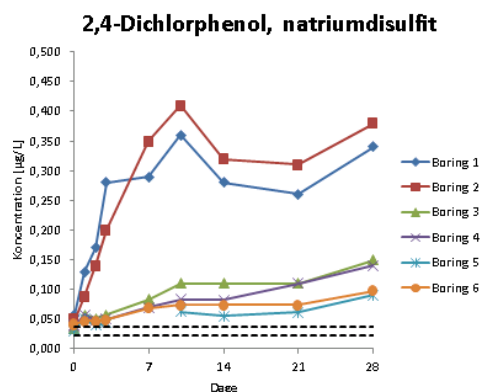
Vurdering af stabilitet af vandprøver konserveret med natriumdisulfit og opbevaret på køl viser ud fra linear regression et stigende indhold af 2,4- og 2,6-dichlorphenol i de fleste grundvandsboringer med undtagelse af 2,6-dichlorphenol i boring 1 og 2, hvor ingen ændring er observeret (Tabel 3).

TABEL 3: VURDERING AF STABILITET AF 2,4- OG 2,6-DICHLORPHENOL I VANDPRØVER SOM ER KONSERVERET MED NATRIUMDISULFIT OG OPBEVARET PÅ KØL. MARKERING MED FARVEKODE "HVID" BETYDER, AT PARAMETEREN ER STABIL OVER TID, MENS FARVEKODE "GRÅ" BETYDER EN KONCENTRATIONSÆNDRING OVER TID (FRA DAG 0 TIL 28). MARKERING MED + ELLER - REFERERER TIL HHV. EN STIGENDE ELLER FALDENDE TENDENS.

Konservering med natriumdisulfit og opbevaring på køl	Boring					
	1	2	3	4	5	6
2,4-Dichlorphenol	+	+	+	+	+	+
2,6-Dichlorphenol			+	+	+	+

Grafisk vurdering af stabiliteten af vandprøver konserveret med natriumdisulfit viser et stigende indhold af 2,4-dichlorphenol (Figur 1). Grundvand fra boring 1 og 2 viser meget markante stigninger i indhold af 2,4-dichlorphenol, mens stigningen i indhold af 2,4-dichlorphenol er væsentlig mindre i vand fra boring 3, 4, 5 og 6. Nedbrydning af 2,4-D og dichlorphenol kan resultere i dannelse af 2,4-dichlorphenol. I notat omkring stabilitet af "sure pesticider" blev der konstateret et markant fald i indhold af 2,4-D og dichlorprop ved konservering med natriumdisulfit /2/. Det stigende indhold af 2,4-dichlorphenol er forårsaget af nedbrydning af forskellige phenoxysyre-holdige pesticider/nedbrydningsprodukter. Ud fra denne undersøgelse kan det ikke direkte konkluderes, om der også sker en nedbrydning af 2,4-dichlorphenol ved konservering med natriumdisulfit.

Indholdet af 2,6-dichlorphenol i vandprøver konserveret med natriumdisulfit varierer på niveau med den variation, som forventes i forhold til analyseusikkerheden (Figur B.6). Enkelte analyseresultater for enkelte boringer ligger dog lige udenfor den angivne ekspanderede analyseusikkerhed (fx 2,6-dichlorphenol i boring 1 dag 10, se Figur B.6). Da dette er enkeltstående bestemmelser og ikke en generel tendens vurderes dette uden betydning, og indholdet af 2,6-dichlorphenol vurderes at være stabilt ved konservering med natriumdisulfit.



FIGUR 1: STABILITET AF 2,4-DICHLORPHENOL I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED NATRIUMDISULFIT OG OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVERING. DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF 2,4-DICHLORPHENOL PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU. BEMÆRK AT SKALA PÅ Y-AKSEN ER ANDERLEDES END PÅ ØVRIGE FIGURER. RESULTAT FOR DAG 7 FRA BORING 5 ER UDELUKKET VED EN DIXON OUTLIERTEST. (FIGUR B.5).

Stabilitetsvurdering af ikke konserverede vandprøver opbevaret på frost

Vurdering af stabilitet af ikke konserverede vandprøver opbevaret på frost viser ud fra linear regression et stabilt indhold af 2,4- og 2,6-dichlorphenol i alle grundvandsboringer (Tabel 4).

TABEL 4: VURDERING AF STABILITET AF 2,4- OG 2,6-DICHLORPHENOL I IKKE KONSERVEREDE VANDPRØVER OPBEVARET PÅ FROST. MARKERING MED FARVEKODE "HVID" BETYDER, AT PARAMETEREN ER STABIL OVER TID, MENS FARVEKODE "GRÅ" BETYDER EN KONCENTRATIONSÆNDRING OVER TID (FRA DAG 0 TIL 28). MARKERING MED + ELLER - REFERERER TIL HHV. EN STIGENDE ELLER FALDENDE TENDENS.

Konservering ved opbevaring på frys	Boring					
	1	2	3	4	5	6
2,4-Dichlorphenol						
2,6-Dichlorphenol						

Ligeledes viser den grafiske vurdering, at vandprøver opbevaret på frost er stabile for 2,4- og 2,6-dichlorphenol (Figur B.7 og Figur B.8).

Opsummering

Vandprøver til bestemmelse af 2,4- og 2,6-dichlorphenol opbevares bedst på køl ($3\pm 2^{\circ}\text{C}$) eller frost ($<-18^{\circ}\text{C}$). Ikke-konserverede vandprøver opbevaret på køl eller frost resulterer i stabile bestemmelser af både 2,4- og 2,6-dichlorphenol i alle grundvandsprøver i op til 28 dage. Opbevaring af vandprøver konserveret med HCl resulterer i væsentlig større variation mellem resultaterne end ikke-konserverede vandprøver opbevaret på køl eller frost. Vandprøver konserveret med natriumdisulfit er stabile mht. indhold af 2,6-dichlorphenol. Der er observeret et stigende indhold af 2,4-dichlorphenol i vandprøver konserveret med natriumdisulfit pga. nedbrydning af phenoxysyre-holdige pesticider/nedbrydningsprodukter. Det kan dog ud fra denne undersøgelse ikke konstateres, om der er sket nedbrydning af 2,4-dichlorphenol.

Anbefalinger

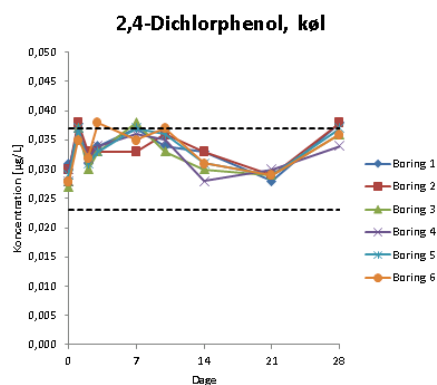
På baggrund af ovenstående databehandling er det referencelaboratoriets anbefaling, at 2,4- og 2,6-dichlorphenol kan opbevares ikke-konserveret på køl ($3\pm 2^{\circ}\text{C}$) eller frost ($<-18^{\circ}\text{C}$) i op til 28 dage. Det anbefales, at vandprøver opbevaret på frost optøes hurtigt og skånsomt (fx ved optøning på rystebord ved stuetemperatur).

DS/EN ISO 5667-3 anbefaler for chlorerede phenoler opbevaring i op til 2 dage (ikke konserveret). Stabilitetsstudiet bekræfter, at konservering ikke er nødvendig for alle grundvandstyper, og at 2,4- og 2,6-dichlorphenol er stabile op til 28 dage ved opbevaring på køl eller frost.

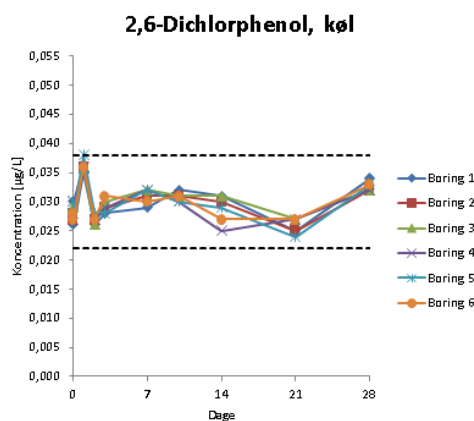
Referencer

- /1/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger: Stabilitet af prøver til bestemmelse af Pesticider i vand – Data. Rapport, 2014
- /2/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger: Databehandling af resultater fra studiet "Stabilitet af prøver til bestemmelse af pesticider i vand" omfattende pesticider og nedbrydningsprodukter tilhørende de sure herbicider. Notat, 2014

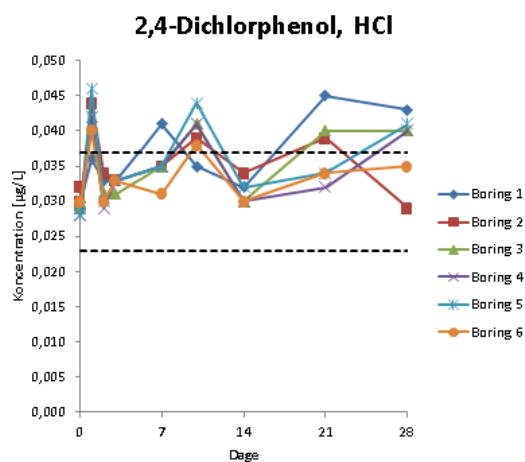
Bilag: Stabilitetskurver for chlorholdige phenoler



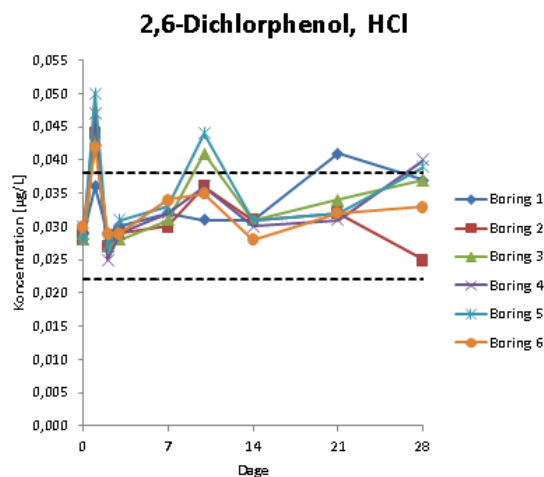
FIGUR B.1: STABILITET AF 2,4-DICHLORPHENOL I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVERING. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF 2,4-DICHLORPHENOL PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



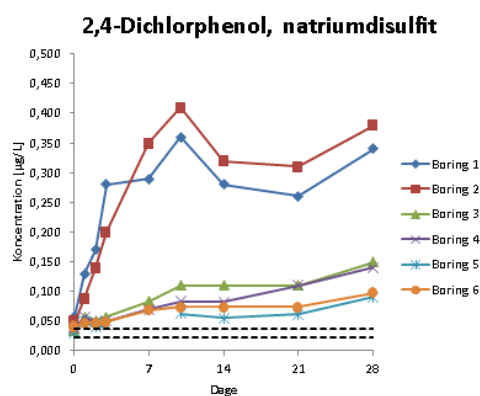
FIGUR B.2: STABILITET AF 2,6-DICHLORPHENOL I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVERING. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF 2,6-DICHLORPHENOL PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



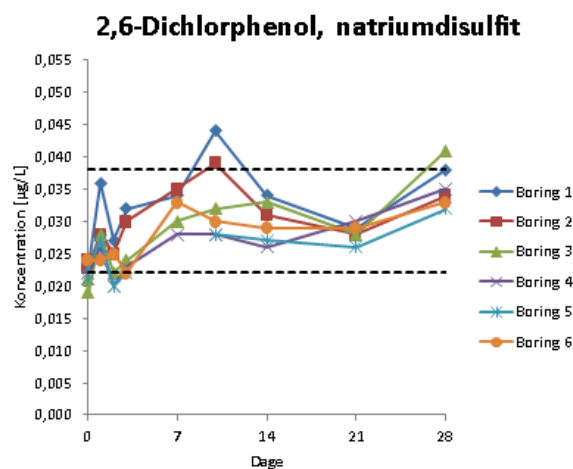
FIGUR B.3: STABILITET AF 2,4-DICHLORPHENOL I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF 2,4-DICHLORPHENOL PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



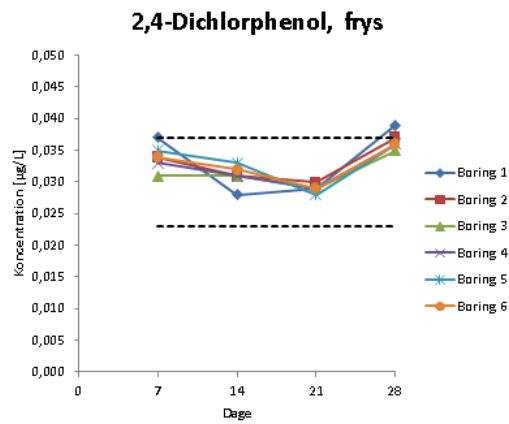
FIGUR B.4: STABILITET AF 2,6-DICHLORPHENOL I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF 2,6-DICHLORPHENOL PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



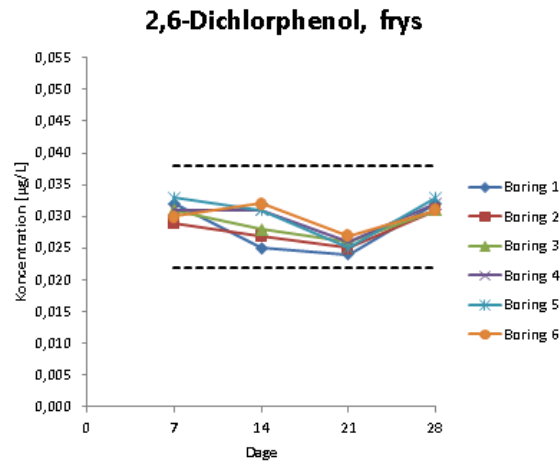
FIGUR B.5: STABILITET AF 2,4-DICHLORPHENOL I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED NATRIUMDISULFIT OG OPBEVARET PÅ KØL. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF 2,4-DICHLORPHENOL PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU. BEMÆRK SCALA PÅ Y-AKSEN ER ANDERLEDES END PÅ ØVRIGE FIGURER. RESULTAT FOR DAG 7 FRA BORING 5 ER UDELUKKET VED EN DIXON OUTLIERTEST.



FIGUR B.6: STABILITET AF 2,6-DICHLORPHENOL I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED NATRIUMDISULFIT OG OPBEVARET PÅ KØL. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF 2,6-DICHLORPHENOL PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU. RESULTAT FOR DAG 7 FOR BORING 5 ER UDELUKKET VED EN DIXON OUTLIERTEST.



FIGUR B.7: STABILITET AF 2,4-DICHLORPHENOL I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ FROST UDEN KONSERVERING. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF 2,4-DICHLORPHENOL PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



FIGUR B.8: STABILITET AF 2,6-DICHLORPHENOL I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ FROST UDEN KONSERVERING. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF 2,6-DICHLORPHENOL PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.