

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Naturstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Maj-Britt Fruekilde

Dato: 26. 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 organophosphorholdige pesticider.

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 organophosphorholdige pesticider, som omfatter glyphosat og dets nedbrydningsprodukt AMPA.

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 udvalgte figurer 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 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 AMPA i alle grundvandsboringer (Tabel 1). Vandprøver indeholdende glyphosat er stabile i fire af de seks boringer, hvorimod vand fra boring 1 og 3 har vist ændring i koncentrationen af glyphosat. Der er observeret et markant fald i indhold af glyphosat over tid i boring 1, mens den observerede ændring i indhold af glyphosat i boring 3 har en svag stigende tendens.

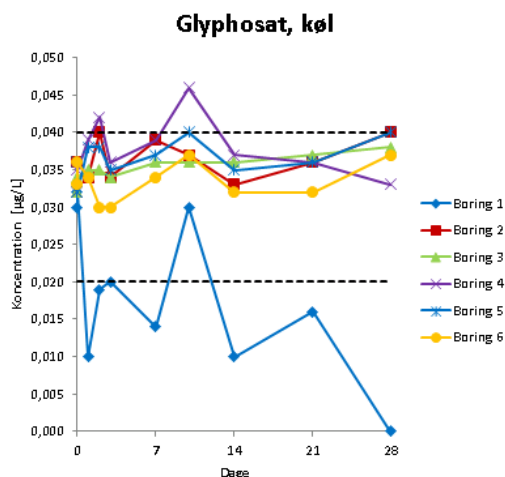
TABEL 1 VURDERING AF STABILITET AF AMPA OG GLYPHOSAT I VANDPRØVER SOM OPBEVARES PÅ KØL (UDEN KONSERVERING). MARKERING MED FARVEKODE "HVID" BETYDER, AT PARAMETEREN ER STABIL OVER TID, MENS FARVEKODE "GRÅ" BETYDER EN KONCENTRATIONSÆNDRING OVER TID (FRA DAG 0 TIL 28). MARKERING MED + ELLER - REFERERER TIL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

Konservering ved køl	Boring					
	1	2	3	4	5	6
AMPA						
Glyphosat	-		+			

Grafisk vurdering af stabiliteten af AMPA (Figur B.1) viser at vandprøver opbevaret på køl er stabile, og på niveau med den variation som forventes i forhold til analyseusikkerheden. Et enkelt analyseresultat for én boring og én analysedag ligger dog lige udenfor den angivne ekspanderede analyseusikkerhed (AMPA i boring 4 dag 7, se Figur B.1). Da dette er en enkeltstående bestemmelse og ikke en generel tendens vurderes dette uden betydning.

Vandprøver spiket med glyphosat og opbevaret på køl (Figur 1 (Figur B.2)) er stabile for de 5 grundvandsboringer, hvorimod boring 1 viser et markant fald over tid i indhold af glyphosat. Det observerede reducerede indhold af glyphosat over tid i vand fra boring 1 kan enten skyldes nedbrydning af glyphosat, eller at glyphosat i grundvandsprøven ikke er tilgængelig for analysen pga. evt. kompleksbinding /2/. Der er ikke konstateret en markant stigning i indhold af AMPA i boring 1 over tid (Figur B.1). Det er derfor mest sandsynligt, at det reducerede indhold af glyphosat i boring 1 over tid skyldes, at glyphosat ikke er tilgængelig for analyse, fremfor at der er sket en nedbrydning af glyphosat.

Den lineare regressionsanalyse for boring 3 viste et stigende indhold af glyphosat (fra 0,032 til 0,038 µg/L) fra dag 0 til dag 28. Ved vurdering af indholdet af glyphosat i forhold til metodens analyseusikkerhed (Figur B.2) kan der ikke konstateres en ændring i indholdet af glyphosat fra dag 0 til 28, som er forskellig fra den naturlige variation fra dag til dag. Det vurderes derfor, at koncentration af glyphosat i boring 3 er stabil over tid.



FIGUR 1: STABILITET AF GLYPHOSAT I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVERING. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHEDEN FOR BESTEMMELSE AF GLYPHOSAT PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU. (FIGUR B.2).

Stabilitetsvurdering af vandprøver konserveret med HCl og opbevaret på køl

Vandprøver konserveret med HCl (pH 1-2) og opbevaret på køl er stabile for AMPA og glyphosat baseret på linear regression. Dog har en enkelt boring (boring 4) vist ændring i koncentrationen af AMPA over tid (Tabel 2). Den observerede ændring i AMPA i boring 4 viser en stigende tendens. Ved vurdering af indholdet af AMPA i boring 4 i forhold til metodens analyseusikkerhed (figur B3), kan der ikke konstateres ændring i indholdet af AMPA fra dag 0 til 28, som er forskellig fra den naturlige variation fra dag til dag.

TABEL 2: VURDERING AF STABILITET AMPA OG GLYPHOSAT I VANDPRØVER SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARES 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
AMPA				+		
Glyphosat						

Stabilitetsvurdering foretaget ved vurdering af indhold af AMPA og glyphosat i forhold til analyseusikkerheden er grafisk illustreret i Figur B.3 og Figur B.4. Variationer i koncentrationen af AMPA og glyphosat i vandprøver konserveret med HCl er på niveau med den variation, som forventes i forhold til analyseusikkerheden. Enkelte analyseresultater for enkelte boringer og enkelte analysedage ligger dog lige udenfor den angivne ekspanderede analyseusikkerhed (fx glyphosat i boring 3 dag 0 og 2, se Figur B.4). Da dette er enkeltstående bestemmelser og ikke en generel tendens vurderes dette uden betydning.

Stabilitetsvurdering af vandprøver konserveret med natriumdisulfit og opbevaret på køl

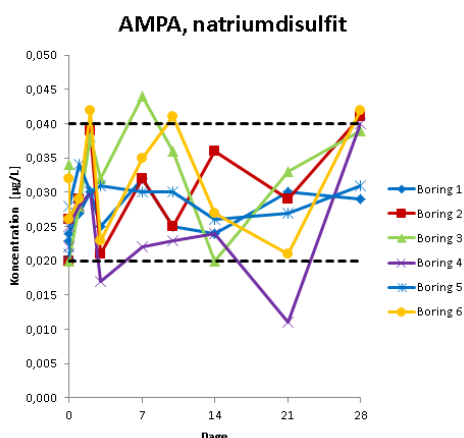
Vurdering af stabilitet af vandprøver konserveret med natriumdisulfit og opbevaret på køl viser ud fra linear regression et stabilt indhold af glyphosat og AMPA i de fleste grundvandsboringer, med undtagelse af glyphosat i boring 3 (Tabel 3), hvor der er observeret et faldende indhold af glyphosat.

TABEL 3: VURDERING AF STABILITET AF AMPA OG GLYPHOSAT I VANDPRØVER SOM ER KONSERVERET MED NATRIUMDISULFIT OG OPBEVARES 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
AMPA						
Glyphosat			-			

Visuel vurdering af ændringer i indhold af AMPA i forhold til analyseusikkerheden (Figur 2) viser, at vandprøver konserveret med natriumdisulfit er stabile, og den variation, som forekommer, er på niveau med den variation, som forventes i forhold til analyseusikkerheden. Enkelte analyseresultater for enkelte borer, og enkelte analysedage ligger dog lige udenfor den angivne ekspanderede analyseusikkerhed (fx AMPA i boring 3 dag 7, se Figur 2). Da dette er enkeltstående bestemmelser og ikke en generel tendens vurderes dette uden betydning.

Variationen i AMPA-bestemmelserne fra dag til dag for vandprøver konserveret med natriumdisulfit (Figur 2) er dog væsentlig større end de variationer, som er observeret ved bestemmelse af AMPA i ikke-konserverede vandprøver (Figur B.1) eller vandprøver konserveret med HCl (Figur B.3), hvilket antyder, at tilstedeværelse af natriumdisulfit i vandprøverne påvirker analysen af AMPA.



FIGUR 2: STABILITET AF AMPA 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 AMPA PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU. (FIGUR B.5).

Vandprøver spiket med glyphosat og konserveret med natriumdisulfit viser for de fleste borer stabilt indhold af glyphosat (Figur B.6), dog viser en enkelt boring (boring 3) et markant fald i indhold af glyphosat.

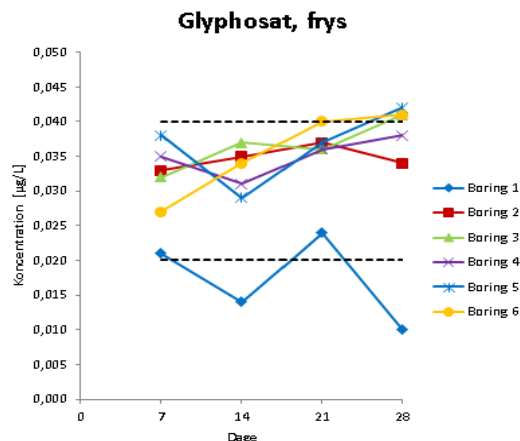
Stabilitetsvurdering af ikke-konserverede vandprøver opbevaret på frost

Vurdering af stabilitet af ikke-konserverede vandprøver opbevaret på frost viser ud fra linear regression et stabilt indhold af AMPA og glyphosat i de 5 af de 6 borer (Tabel 4). Der er observeret et stigende indhold for AMPA i boring 3 og et stigende indhold for glyphosat i boring 6.

TABEL 4: VURDERING AF STABILITET AF AMPA OG GLYPHOSAT I IKKEKONSERVEREDE 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 ≥8). MARKERING MED + ELLER - REFERERER TIL HHV. EN STIGENDE ELLER FALDENDE TENDENS.

Konservering ved opbevaring på frys	Boring					
	1	2	3	4	5	6
AMPA			+			
Glyphosat						+

Grafisk vurdering af stabiliteten viser, at vandprøver opbevaret på frost er stabile for AMPA (Figur B.7). Boring 3 viser dog en svag stigning i indhold af AMPA fra 0,027 µg/L til 0,034 µg/L, hvilket svarer til en variation, som er på niveau med den variation, som forventes i forhold til analyseusikkerheden. Visuel stabilitetsvurdering af indhold af glyphosat i vandprøver opbevaret på frost (Figur 3) viser stabilitet for boring 2-5. Indholdet af glyphosat i vand fra boring 1 varierer omkring 0,020 µg/L, hvilket antyder at glyphosat i vand fra boring 1 ikke er tilgængelig for analyse (se kommentar i afsnit omkring prøver opbevaret på køl). Grundvand fra boring 6 viser et stigende indhold af glyphosat fra 0,027 µg/L til 0,041 µg/L, en tydelig stigende tendens over tid, men en variation indenfor analyseusikkerheden. Der er ikke nogen umiddelbar forklaring på denne stigende tendens.



FIGUR 3: STABILITET AF GLYPHOSAT I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ FROST UDEN KONSERVERING. DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF GLYPHOSAT PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU. (FIGUR B.8).

Opsummering

Vandprøver til bestemmelse af AMPA og glyphosat opbevares bedst ved konservering med HCl. Konservering af vandprøver med HCl resulterer i stabile bestemmelse af både glyphosat og AMPA i alle grundvandsprøver i op til 28 dage. Opbevaring af ikke-konservative vandprøver på køl eller frost resulterer også i stabile bestemmelse af AMPA i op til 28 dage. Hvorimod opbevaring af ikke-konservative glyphosat-holdige vandprøver på køl eller frost har vist væsentlig lavere indhold af glyphosat i en af grundvandsboringerne (øvrige grundvandsboringer viser stabile indhold af glyphosat). Det observerede reducerede indhold af glyphosat over tid i vand fra boring 1 skyldes sandsynligvis, at glyphosat ikke er tilgængelig for analyseproceduren, fremfor at der er sket en nedbrydning af glyphosat. Idet stabilitetsundersøgelsen for vandprøver opbevaret på køl og frost har vist udfordringer med bestemmelse af glyphosat indholdet i en af de seks grundvandsboringer, må det konstateres at grundvandets sammensætning kan påvirke bestemmelsen af glyphosat i grundvand opbevaret på køl og frost.

Nuværende stabilitetsstudiet er udført i september 2014 (2. september til 30. september 2014), hvilket betyder, at studiet er udført jævnfør version 1 af metodetablade M059 /3/. I

version 1 af metodedatablad M059 anbefales enten tilsætning af EDTA eller behandling med stærk syre, hvorimod version 2 af metodedatablad M059 foreskriver både tilsætning af EDTA samt behandling med stærk syre /4/. Analyse for glyphosat i grundvand fra boring 1 (ikke-konserveret vand) resulterede i for lave fund af glyphosat. Hvilken betydning ændring af metodedatablad M059 vil få på bestemmelsen af glyphosat indhold i vand fra denne boring, kan ikke endelig afklares. Stabilitetsstudiet viser tydeligt, at konservering af grundvandsprøver med HCl resulterer i stabile bestemmelser af glyphosat, hvilket vil være referencelaboratoriets anbefaling.

Konservering af vandprøver med natriumdisulfit resulterer i væsentlig større variation mellem AMPA-bestemmelserne, mens bestemmelsen af glyphosat ikke er stabil i vand fra alle grundvandstyper. Det anbefales derfor ikke at anvende konservering med natriumdisulfit til grundvandsprøver indeholdende AMPA og glyphosat.

Anbefalinger

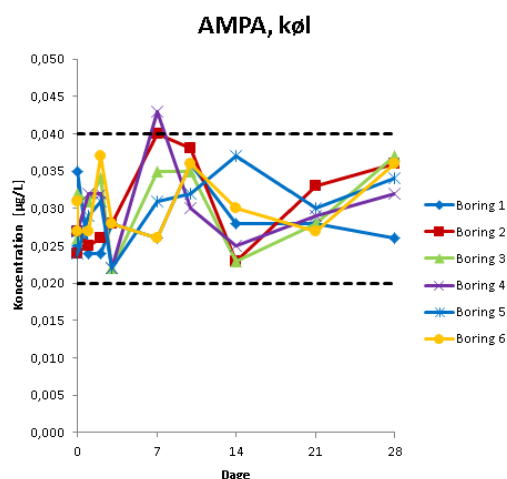
På baggrund af ovenstående databehandling er det referencelaboratoriets anbefaling, at AMPA og glyphosat kan opbevares konserveret med HCl (pH 1-2) på køl ($3\pm 2^{\circ}\text{C}$) i op til 28 dage. Tilsætning af natriumdisulfit til prøver kan ikke anbefales. Ligeledes har stabilitetsstudiet vist at opbevaring af ikke-konserverede vandprøver på køl ($3\pm 2^{\circ}\text{C}$) og frost ($<-18^{\circ}\text{C}$) ikke er tilstrækkeligt for alle grundvandstyper, derfor anbefales opbevaring af ikkekonserverede prøver på køl og frost ikke.

DS/EN ISO 5667-3 anbefaler for glyphosat opbevaring i op til 6 dage (ikke-konserveret), eller opbevaring i op til en måned nedfrosset til $<-18^{\circ}\text{C}$. Stabilitetsstudiet viser, at dette ikke er tilstrækkeligt for alle grundvandstyper.

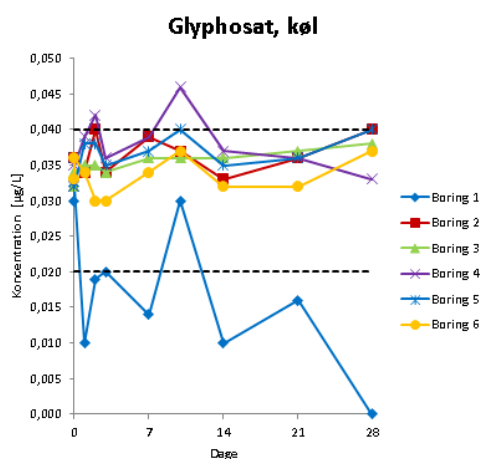
Referencer

- /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: Analytisk procedure ved måling af glyphosat i grundvand/drikkevand/overfladevand. Notat, 2014
- /3/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger, Metodedatablad M059, Glyphosat og aminomethylphosphonsyre (AMPA), version 1, 2011
- /4/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger, Metodedatablad M059, Glyphosat og aminomethylphosphonsyre (AMPA), version 2, 2014

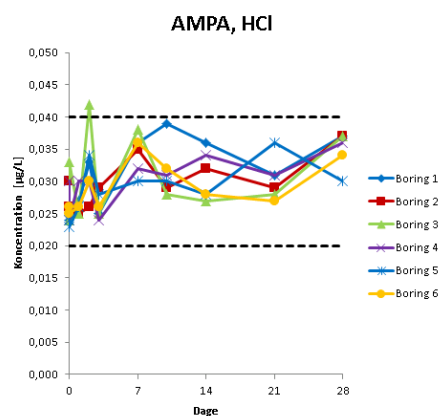
Bilag: Stabilitetskurver for organophosphorholdige pesticider



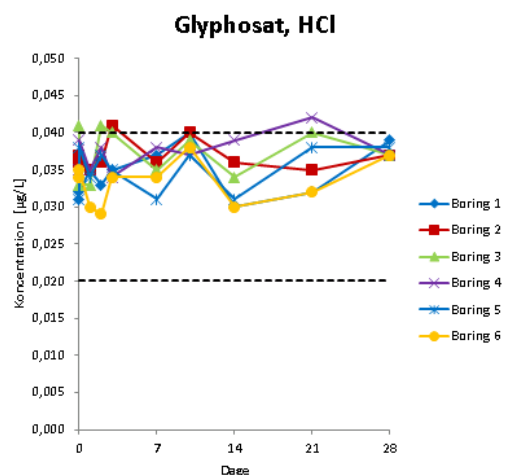
FIGUR B.1: STABILITET AF AMPA I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVERING. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF AMPA PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



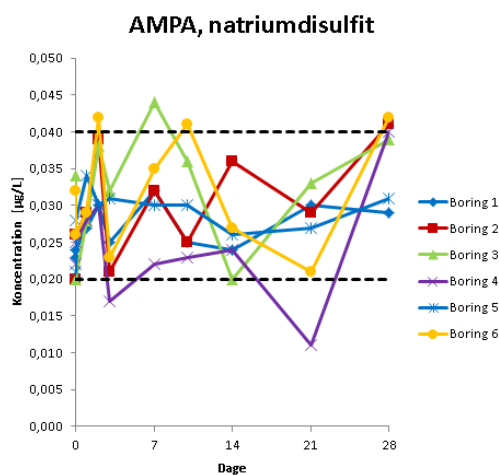
FIGUR B.2: STABILITET AF GLYPHOSAT I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVERING. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF GLYPHOSAT PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



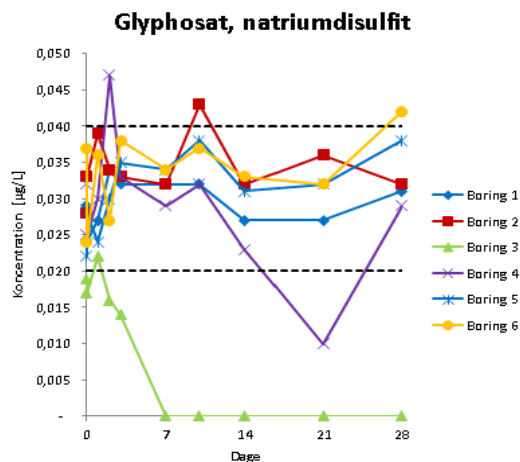
FIGUR B.3: STABILITET AF AMPA I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF AMPA PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



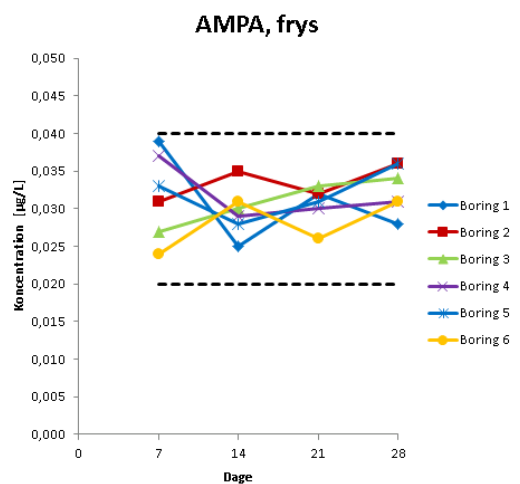
FIGUR B.4: STABILITET AF GLYPHOSAT I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF GLYPHOSAT PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



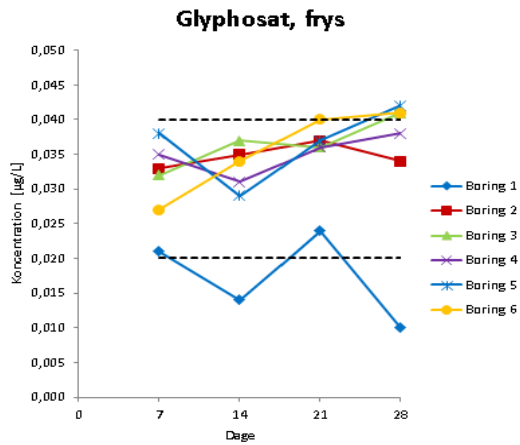
FIGUR B.5: STABILITET AF AMPA I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED NATRIUMDISULFIT OG OPBEVARET PÅ KØL. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF AMPA PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



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



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



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