

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Naturstyrelsens Referencelaboratorium

Fra: Maj-Britt Fruekilde

Dato: 9. november 2015

QA: Ulla Oxenbøll Lund

Emne: Anbefalinger omkring opbevaring af vandprøver, udarbejdet på baggrund af resultater fra stabilitetsstudie vedrørende pesticider.

Referencelaboratoriet har i 2015 udført et stabilitetsstudium af de 7 pesticider og nedbrydningsprodukter, som udgør kartoffelavlspakken i boringskontrollen. Tidligere er udført et stabilitetsstudie for de 29 pesticider og nedbrydningsprodukter, som udgør basispakken og frugtavlspakken i boringskontrollen, og dermed omfatter stabilitetsstudiet nu samtlige pesticider og nedbrydningsprodukter i den nuværende boringskontrol /1/. Data fra undersøgelsen foreligger i rapporterne "Stabilitet af prøver til bestemmelse af pesticider i vand – Data" /2//3/. Databehandling af resultater fra stabilitetsstudiet er opdelt i 6 notater omhandlende forskellige grupperinger af pesticider henholdsvis sure herbicider /4//5/, organophosphorholdige pesticider /6/, kvælstofholdige pesticider /7//8/ og chlorholdige phenoler /9/. Stabiliteten er undersøgt på seks udvalgte grundvandsprøver ved opbevaring på køl (ikke-konserveret), konservering med HCl (pH 1-2) og opbevaret på køl, konservering med natriumdisulfit¹ og opbevaret på køl, konservering med natriumdithionit² og opbevaret på køl eller opbevaring på frost (<-18 °C) i op til 28 dage. På baggrund af databehandlingen af resultater fra stabilitetsstudierne, er der udarbejdet anbefalinger omkring opbevaring af vandprøver. Anbefalingerne, der er baseret på begge stabilitetsstudierne, er opsummeret i nedenstående tabel /10/.

Tabel 1 Opsummering af anbefalinger vedrørende opbevaring af drikkevand, ferskvand og grundvand til pesticidanalyse. Anbefalingerne er udarbejdet på baggrund af to stabilitetsstudier.

	Køl (1-5 °C)				Frost <-18°C
	Ikke-konserveret	HCl (pH 1-2)	Natriumdisulfit	Natriumdithionit	Ikke-konserveret
Chlorholdige phenoler					
2,4-Dichlorphenol	egnet	ikke egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
2,6-Dichlorphenol	egnet	ikke egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Kvælstofholdige pesticider					
4-Nitrophenol	egnet ^A	egnet ^B	ikke egnet	ikke egnet	ikke egnet
Atrazin	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
BAM	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
CGA62826 ^F	egnet	egnet ^B	ej undersøgt	ej undersøgt	ikke egnet

¹ Konservering med natriumdisulfit er kun undersøgt i stabilitetsstudiet i 2014, idet denne konserveringsmetode ikke viste sig egnet for nogle af de undersøgte pesticider og nedbrydningsprodukter /10/.

² Konservering med natriumdithionit er kun undersøgt for ETU og 4-nitrophenol i stabilitetsstudiet i 2015. Denne konserveringsmetode er testet idet stabilitetsstudiet i 2014, ikke viste nogle egnede konserveringsmetoder for ETU og 4-nitrophenol /7/.

	Køl (1-5 °C)				Frost <-18°C
	Ikke-konserveret	HCl (pH 1-2)	Natriumdisulfit	Natriumdithionit	Ikke-konserveret
CGA108906 ^F	egnet	egnet ^B	ej undersøgt	ej undersøgt	ikke egnet
Desethyl-atrazin	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Desethyl-desisopropyl-atrazin	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Desethyl-hydroxy-atrazin	egnet	ikke egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Desethyl-terbutylazin	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Desisopropyl-atrazin	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Desisopropyl-hydroxy-atrazin	egnet	ikke egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Dichlobenil	egnet ^A	ikke egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Didealkyl-hydroxy-atrazin	egnet ^D	ikke egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Diuron	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
ETU	egnet ^E	ikke egnet	ikke egnet	ikke egnet	ikke egnet
Hexazinon	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Hydroxyatrazin	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Hydroxysimazin	egnet	ikke egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Metalaxyl-M	egnet	egnet ^B	ej undersøgt	ej undersøgt	ikke egnet
Metribuzin	egnet	egnet	ej undersøgt	ej undersøgt	egnet ^C
Metribuzin-desamino	egnet ^E	ikke egnet	ej undersøgt	ej undersøgt	ikke egnet
Metribuzin-desamino-diketo	egnet ^E	ikke egnet	ej undersøgt	ej undersøgt	ikke egnet
Metribuzin-diketo	egnet ^E	ikke egnet	ej undersøgt	ej undersøgt	ikke egnet
Simazin	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Organophosphorholdige pesticider					
AMPA	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Glyphosat	Ikke egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	Ikke egnet
Sure herbicider					
2,4-D	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
2,6-DCPP	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
2,6-dichlorbenzoesyre	egnet ^A	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
4-CPP	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Bentazon	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Dichlorprop	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
MCPA	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet
Mechlorprop	egnet	egnet	ikke egnet	ej undersøgt	egnet

^A Stabilitetsvurderingen er oprindelig udført ved stabilitetsstudiet i 2014, men der udført en opfølgning ved studiet i 2015. Anbefalingen er baseret på opfølgningsstudiet.

^B Anbefaling gælder kun opbevaring i op til 10 dage

^C Der er konstateret en forøget variation mellem målingerne, ved anvendelse af ved denne konserveringsmetode

^D Anbefaling gælder kun for opbevaring i op til 21 dage.

^E Opbevaring af ikke-konserverede prøver på køl anbefales. Der er i flere grundvandstyper målt lavere indhold end forventet, det lavere indhold er stabilt over hele tidsperioden fra dag 0 til dag 28.

^F CGA62826 og CGA108906 er både kvælstofholdige pesticider og sure herbicider. Stabilitetsstudiet har vist at CGA62826 og CGA108906 stabilitet stemmer bedst overens med de kvælstofholdige pesticider.

For atrazin, desethyl-atrazin, desethyl-desisopropyl-atrazin, desisopropyl-atrazin, desethyl-hydroxy-atrazin, desisopropyl-hydroxy-atrazin, didealkyl-hydroxy-atrazin, hydroxyatrazin, hydroxysimazin, simazin, desethyl-terbutylazin, BAM, dichlobenil, diuron, hexazinon, metribuzin, 2,4-dichlorphenol, 2,6-dichlorphenol, 2,4-D, 2,6-DCPP, 2,6-dichlorbenzoesyre, 4-CPP, bentazon, dichlorprop, MCPA og mechlorprop gælder, at de alle kan opbevares ikke-konserveret mørkt og koldt (1-5 °C) eller på frost (<-18 °C) i op til 28 dage med nedenstående undtagelser:

- Didealkyl-hydroxy-atrazin: Ikke-konserveret prøve opbevares mørkt og koldt (1-5 °C) i op til 21 dage eller på frost (<-18 °C) i op til 28 dage.

For CGA62826, CGA108906, 4-nitrophenol, ETU, metalaxyl-M, metribuzin-desamino, metribuzin-desamino-diketo og metribuzin-diketo gælder, at de alle kan opbevares ikke-konserveret mørkt og koldt (1-5 °C) i op til 28 dage.

En række pesticider har vist sig stabile både ved opbevaring af ikke-konserveret prøve og ved konservering med saltsyre til pH 1-2. Da konservering med saltsyre (glyphosat og AMPA undtaget) ikke indebærer forbedret holdbarhed, er det valgt alene at anbefale opbevaring af ikke-konserveret prøve på køl for at minimere prøvehåndteringen og dermed risikoen for kontaminering.

Glyphosat og AMPA anbefales konserveret med HCl og tilsat EDTA, jf. metodedatablad M059.

Disse anbefalinger resulterer i en opdatering af metodedatablad M065 jf. bilag 1.

Referencer

- /1/ Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg (Bekendtgørelse nr. 292 af 26. marts 2014).
- /2/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger: Stabilitet af prøver til bestemmelse af Pesticider i vand – Data. Rapport, 2014
- /3/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger: Stabilitet af prøver til bestemmelse af Pesticider i vand – Data. Rapport, 2015
- /4/ 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
- /5/ 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, 2015
- /6/ 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 organonitrogenholdige pesticider. Notat, 2014
- /7/ 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 kvælstofholdige pesticider. Notat, 2014

- /8/ 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 kvælstofholdige pesticider. Notat, 2015
- /9/ 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 chlorholdige phenoler. Notat, 2014
- /10/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger: Anbefalinger omkring opbevaring af vandprøver, udarbejdet på baggrund af resultater fra stabilitetsstudie vedrørende pesticider. Notat, 2014.

Bilag 1: Forslag til opdatering af metodedatablad M065

M065	Pesticider i vand
Anvendelsesområde	Bestemmelse af atrazin, desethyl-atrazin, desethyl-desisopropyl-atrazin, desisopropyl-atrazin, desethyl-hydroxy-atrazin, desisopropyl-hydroxy-atrazin, didealkyl-hydroxy-atrazin, hydroxyatrazin, hydroxysimazin, simazin, desethyl-terbutylazin, BAM, dichlobenil, diuron, hexazinon, metribuzin, 2,4-dichlorphenol, 2,6-dichlorphenol, 2,4-D, 2,6-DCPP, 2,6-dichlorbenzoesyre, 4-CPP, bentazon, dichlorprop, MCPA, mechlorprop, CGA62826, CGA108906, 4-nitrophenol, ETU, metalaxyl-M, metribuzin, metribuzin-desamino, metribuzin-desamino-diketo, metribuzin-diketo i grundvand, drikkevand og overfladevand.
Opbevaring Analysen skal være afsluttet inden for de nævnte tidsfrister	Atrazin, desethyl-atrazin, desethyl-desisopropyl-atrazin, desisopropyl-atrazin, desethyl-hydroxy-atrazin, desisopropyl-hydroxy-atrazin, hydroxyatrazin, hydroxysimazin, simazin, desethyl-terbutylazin, BAM, dichlobenil, diuron, hexazinon, metribuzin, 2,4-dichlorphenol, 2,6-dichlorphenol, 2,4-D, 2,6-DCPP, 2,6-dichlorbenzoesyre, 4-CPP, bentazon, dichlorprop, MCPA og mechlorprop: Ikke-konserveret prøve opbevares mørkt og koldt (1-5 °C) eller på frost (<-18 °C) i op til 28 dage. Didealkyl-hydroxy-atrazin: Ikke-konserveret prøve opbevares mørkt og koldt (1-5 °C) i op til 21 dage eller på frost (<-18 °C) i op til 28 dage. CGA62826, CGA108906, 4-nitrophenol, ETU, metalaxyl-M, metribuzin-desamino, metribuzin-desamino-diketo og metribuzin-diketo Ikke-konserveret prøve opbevares mørkt og koldt (1-5 °C) i op til 28 dage