

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Naturstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Maj-Britt Fruekilde

Dato: 9. november 2015

QA: Ulla Oxenbøll Lund

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

Referencelaboratoriet har i 2015 udført et stabilitetsstudium af de 7 pesticider og nedbrydningsprodukter, som udgør kartoffelavlspakken i boringskontrollen. Derudover er der foretaget en opfølgning på en stabilitetsundersøgelse af nogle pesticider og nedbrydningsprodukter (2,6-dichlorbenzoesyre, 4-nitrophenol, dichlobenil og ETU), som tidligere er udført /1//2/. Data fra nærværende undersøgelse foreligger i rapporten "Stabilitet af prøver til bestemmelse af pesticider i vand – Data" /3/.

Databehandling af resultater fra stabilitetsstudiet er opdelt i 2 notater omhandlende forskellige grupperinger af pesticider (jf. opdeling i DS/ISO 5667-3), henholdsvis sure herbicider og kvælstofholdige pesticider.

Dette notat omhandler databehandling af de kvælstofholdige pesticider, som omfatter følgende pesticider og nedbrydningsprodukter: metalaxyl-M, metribuzin, metribuzin-desamino, metribuzin-desamino-diketo og metribuzin-diketo. Metalaxyl-M nedbrydningsprodukterne CGA62826 og CGA108906 er både sure herbicider og kvælstofholdige pesticider, stabiliteten af CGA62826 og CGA108906 er behandlet under de sure herbicider /4/. Derudover indeholder dette notat også en opfølgning på tidligere stabilitetsstudie for de kvælstofholdige pesticider og nedbrydningsprodukter: 4-nitrophenol, dichlobenil og ETU.

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 1-6 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 kon-

servering. 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 B.22) 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 figurene 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 udenfor 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 uden konservering

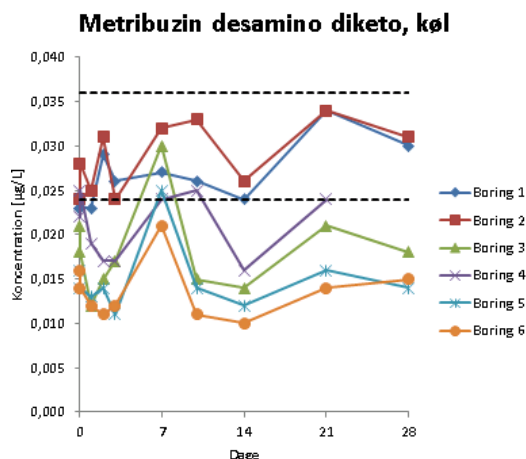
Vurdering af stabilitet af vandprøver opbevaret på køl viser ud fra linear regression stabilitet for metribuzin i alle grundvandsboringer. Vandprøver indeholdende metribuzin-desamino-diketo er stabil for de fleste borer, dog har boring 1 vist ændring i koncentrationen af metribuzin-desamino-diketo, og vandprøver indeholdende metalaxyl-M er stabile i halvdelen af borerne (Tabel 1). Stabilitetsvurdering af metribuzin-desamino og metribuzin-diketo ved linear regression har ikke været mulig for alle vandprøver fra alle borer idet flere resultater er under detektionsgrænsen.

TABEL 1 VURDERING AF STABILITET AF METALAXYL-M, METRIBUZIN, METRIBUZIN-DESAMINO, METRIBUZIN-DESAMIN-DIKETO OG METRIBUZIN-DIKETO 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. MARKERING MED X REFERERER TIL AT DER IKKE ER FORETAGET EN VURDERING, IDET FLERE RESULTATER ER UNDER DETEKTIONSGRÆNSEN.

Konservering ved opbevaring på køl	Boring					
	1	2	3	4	5	6
Metalaxyl-M		+	+			+
Metribuzin						
Metribuzin-desamino	+				X	X
Metribuzin-desamino-diketo	+					
Metribuzin-diketo						X

Ved en grafisk vurdering af stabiliteten af metalaxyl-M og metribuzin (Figur B.1 til Figur B.2(bilag)) vurderes det, at de observerede koncentrationsændringer ved opbevaring af vandprøver på køl er på niveau med den variation som forventes i forhold til analyseusikkerheden. Vandprøver spiket med metalaxyl-M har en tendens til lave koncentrationer ved dag 0 (0,012-0,021 µg/L) end det spikede koncentrationsniveau (0,03 µg/L) (Figur B.1), hvorimod bestemmelserne af metalaxyl-M ligger indenfor den forventede variation de øvrige analysedage (undtagelse boring 1 og 6 dag 7). Idet metalaxyl-M er et pesticid (ikke et nedbrydningsprodukt), er den mest oplagte forklaring på den lavere koncentration af metalaxyl-M dag 0 for prøver opbevaret på køl en forhøjet analyseusikkerhed.

Grafisk vurdering af stabiliteten af de 3 metribuzin-nedbrydningsprodukter (metribuzin-desamino, metribuzin-desamino-diketo og metribuzin-diketo) (Figur B.3 til Figur B.5 (bilag)) viser stabilitet for boring 1 og 2, mens der for boring 3 til 6 generelt er målt lavere koncentrationer af de 3 metribuzin-nedbrydningsprodukter end forventet i hele tidsperioden. Dette viser at stabiliteten af de 3 metribuzin-nedbrydningsprodukterne påvirkes af forskellige grundvandstyper (se fx Figur 1 (Figur B.4 (bilag))).



FIGUR 1: STABILITET AF METRIBUZIN-DESAMINO-DIKETO I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHEDEN FOR BESTEMMELSE AF METRIBUZIN-DESAMINO-DIKETO PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.

Stabilitetsvurdering af vandprøver konserveret med HCl og opbevaret på køl

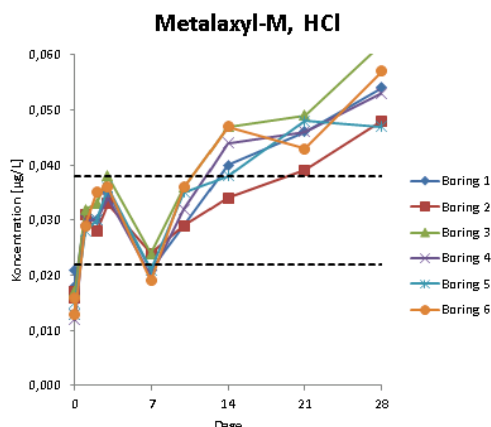
Vandprøver konserveret med HCl (pH 1-2) og opbevaret på køl viser ud fra den lineære regression et stigende indhold af metalaxyl-M i alle 6 borer og et stigende indhold af metribuzin-desamino-diketo i alle borer med undtagelse af boring 5 (Tabel 2). Vandprøver konserveret med HCl og spiket med metribuzin og metribuzin-diketo viser stigende indhold i en eller to borer. Stabilitetsvurdering af metribuzin-desamino og metribuzin-diketo ved linear regression har ikke været mulig for alle vandprøver fra alle borer, idet flere resultater er under detektionsgrænsen (Tabel 2).

TABEL 2 VURDERING AF STABILITET AF METALAXYL-M, METRIBUZIN, METRIBUZIN-DESAMINO, METRIBUZIN-DESAMINO-DIKETO OG METRIBUZIN-DIKETO 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. MARKERING MED X REFERERER TIL AT DER IKKE ER FORETAGET EN VURDERING, IDET FLERE RESULTATER ER UNDER DETEKTIONSGRÆNSEN.

Konservering med HCl og opbevaret på køl	Boring					
	1	2	3	4	5	6
Metalaxyl-M	+	+	+	+	+	+
Metribuzin			+			
Metribuzin-desamino			X		X	X
Metribuzin-desamino-diketo	+	+	+	+		+
Metribuzin-diketo	+	+			X	X

Visuel vurdering af indholdet af metalaxyl-M i forhold til metodens analyseusikkerhed (Figur 2 (Figur B.6 (bilag))) viser et stigende indholdet af metalaxyl-M fra dag 0 til 28, som er forskel-

lig fra den naturlige variation fra dag til dag. Der er ikke umiddelbar nogen forklaring på det stigende indhold, idet metalaxyl-M er et pesticid og ikke et nedbrydningsprodukt.



FIGUR 2: STABILITET AF METALAXYL-M I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHEDEN FOR BESTEMMELSE AF METALAXYL-M PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.

Den grafiske vurdering af stabiliteten af vandprøver spiket med metribuzin viser stabilitet over tid (Figur B.4), enkelte analyseresultater for enkelte boringer og enkelte analysedage ligger dog lige udenfor den angivne ekspanderende analyseusikkerhed (fx boring 1 dag 10, se Figur B.7).

Grafisk vurdering af stabiliteten af metribuzin-desamino-diketo (Figur B.9 (bilag)) viser stabilitet for boring 1, 2 og 4 indtil dag 14, hvorefter der observeres et stigende indhold. I boring 3, 5 og 6 er der generelt målt lavere koncentrationer af metribuzin-desamino-diketo end forventet de første 14 dage, hvorefter indholdet stiger til omkring det forventede koncentrationsniveau. Der er en tendens til stigende indholdet af metribuzin-desamino-diketo over tid.

Indhold af metribuzin-desamino (Figur B.8 (bilag)) er lavere end forventet for alle boringer ved stort set alle opbevaringstider. Ligeledes er indholdet af metribuzin-diketo lavere end forventet i boring 3 til 6, men på det forventede niveau for boring 1 og 2 (Figur B.10 (bilag)). Grundvandssammensætningen påvirker tydeligt stabiliteten metribuzin-desamino-diketo (Figur B.9 (bilag)) og metribuzin-diketo (Figur B.10 (bilag)), mens grundvandstypen i mindre grad påvirker stabiliteten af metribuzin-desamino (Figur B.8 (bilag)).

Stabilitetsvurdering af vandprøver opbevaret på frost

Vurdering af stabilitet af ikke konserverede vandprøver opbevaret på frost viser ud fra lineare regression et stabilt indhold af metalaxyl-M, metribuzin, metribuzin-desamino, metribuzin-desamino-diketo og metribuzin-diketo over tid (Tabel 3).

Grafisk vurdering af stabiliteten af vandprøver opbevaret på frost (Figur B.11 til Figur B.15 (bilag)) viser stort set ensartede indhold af metalaxyl-M, metribuzin og de 3 metribuzin-nedbrydningsprodukter efter 7 dages frysning og efter 28 dages frysning. Generelt er indholdet af metalaxyl-M og de 3 metribuzin-nedbrydningsprodukter lavere end forventet i de fleste boringer, der er dog en tendens til at de 3 metribuzin-nedbrydningsprodukter er mere stabile i boring 1 og 2 end i de øvrige boringer. Indholdet af metribuzin varierer over tid omkring det forventede koncentrationsniveau (Figur B.12 (bilag)), analyseusikkerheden er dog forøget i forhold til den ekspanderede usikkerhed.

TABEL 3 VURDERING AF STABILITET AF METALAXYL-M, METRIBUZIN, METRIBUZIN-DESAMINO, METRIBUZIN-DESAMIN-DIKETO OG METRIBUZIN-DIKETO I VANDPRØVER SOM OPBEVARES PÅ FROST (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 opbevaring på frost	Boring					
	1	2	3	4	5	6
Metalaxyl-M						
Metribuzin						
Metribuzin-desamino						
Metribuzin-desamino-diketo						
Metribuzin-diketo						

Opfølgning på tidligere udført stabilitetsstudie - dichlobenil

Det tidligere udførte stabilitetsstudie /2/ viste at vandprøver fra boring 1 og 2 opbevaret på køl og spiket med dichlobenil havde et stigende indhold af dichlobenil fra 0 til 28 dage. Denne stigende tendens kunne ikke umiddelbart forklares. I foråret 2015 er stabilitetsstudiet for dichlobenil i vandprøver opbevaret på køl gentaget. Dette studie viser stabilitet for dichlobenil i alle 6 grundvandsboringer ud fra den lineære regression (Tabel 4). Ligeledes viser den visuelle vurdering af indholdet af dichlobenil er stabilt (Figur B.16 (bilag)), og at den variation som forekommer, er på niveau med den forventede variation fra dag til dag.

TABEL 4 VURDERING AF STABILITET AF DICHLOBENIL I VANDPRØVER SOM OPBEVARES PÅ FROST (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 opbevaring på køl	Boring					
	1	2	3	4	5	6
Dichlobenil						

Opfølgning på tidligere udført stabilitetsstudie – 4-nitrophenol og ETU

Det tidligere udførte stabilitetsstudie /2/ viste ingen egnede opbevaringsmetoder for vandprøver indeholdende 4-nitrophenol og ETU. Referencelaboratoriet har kendskab til, at natrium-dithionit kan anvendes som konserveringsmiddel for vandprøver til analyse for ETU. Stabiliteten af grundvandsprøver spiket med ETU og konserveret med natriumdithionit ønskes derfor vurderet ved opfølgningsstudiet. Den tidligere udførte stabilitetsundersøgelse for 4-nitrophenol blev foretaget på grundvandsprøver, der var spiket med flere pesticider/nedbrydningsprodukter /1//2/. Det kan derfor ikke udelukkes, at den manglende stabilitet for 4-nitrophenol kan være forårsaget af tilstedeværelse af andre pesticider eller nedbrydningsprodukter. Derfor ønskes det ved opfølgningsstudiet at vurdere stabiliteten af 4-nitrophenol i grundvandsprøver udelukkende spiket med 4-nitrophenol, i hhv. ikke-konserveret grundvand opbevaret på køl eller frost samt i grundvand konserveret med HCl eller med natriumdithionit.

Vandprøver opbevaret på køl og frost viser ud fra den lineære regression stabilitet for 4-nitrophenol (Tabel 5), mens vandprøver konserveret med HCl viser et stigende indhold af 4-nitrophenol (Tabel 5). Det har ikke været muligt at foretage stabilitetsvurdering for 4-nitrophenol i vandprøver konserveret med natriumdithionit, idet de fleste resultater er under detektionsgrænsen.

TABEL 5 VURDERING AF STABILITET AF 4-NITROPHENOL I VANDPRØVER SOM OPBEVARES PÅ KØL (UDEN KONSERVERING), KONSERVERET MED HCL ELLER NATRIUMDITHIONIT ELLER OPBEVARET PÅ FROST (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. MARKERING MED X REFERERER TIL AT DER IKKE ER FORETAGET EN VURDERING, IDET FLERE RESULTATER ER UNDER DETEKTIONSGRÆNSEN.

Vandprøver indeholdende 4-nitrophenol	Boring					
	1	2	3	4	5	6
Ikke konserverede vandprøver opbevaret på køl						
Vandprøver konserveret med HCl og opbevaret på køl			+	+	+	+
Vandprøver konserveret med natriumdithionit og opbevaret på køl	X	X	X	X	X	X
Ikke konserverede vandprøver opbevaret på frost						

Grafisk vurdering af stabiliteten af vandprøver indeholdende 4-nitrophenol viser stabilitet for prøver opbevaret på køl (Figur B.17), dog er analyseusikkerheden forøget i forhold til den ekspanderede usikkerhed. Vandprøver opbevaret på køl fra boring 5 har en tendens til et lavere indhold af 4-nitrophenol end de øvrige grundvandsboringer (Figur B.17). Grundvandsprøver konserveret med HCl er stabile med hensyn til indhold af 4-nitrophenol i op til 10 dage (Figur B.18), efter 14 dages opbevaring observeres et forøget indhold af 4-nitrophenol. Der er ingen naturlig forklaring på det forhøjede indhold af 4-nitrophenol efter 14 dages opbevaring, idet grundvandsprøverne kun er spiket med 4-nitrophenol. Konservering af vandprøver med natriumdithionit kan ikke anbefales ved analyse for 4-nitrophenol, idet indhold af 4-nitrophenol er under detektionsgrænsen i stort set samtlige vandprøver (Figur B.19). Opbevaring af vandprøver på frost (Figur B.20) resulterer i en forøget variation i indhold af 4-nitrophenol i forhold til opbevaring på køl (Figur B.17).

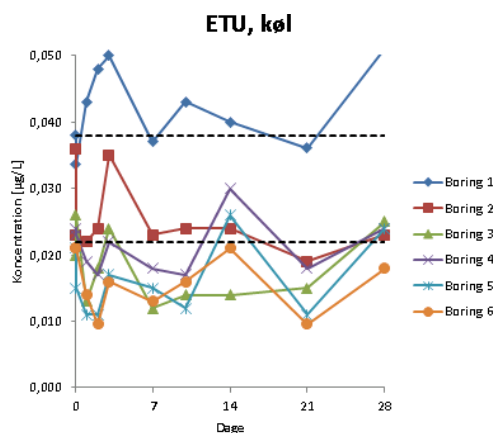
Vurdering af stabiliteten af ETU i vandprøver opbevaret på køl viser ud fra den lineare regression stabilitet for ETU i ikke konserverede prøver fra alle boringer, mens der for vandprøver konserveret med natriumdithionit er opnået stabilitet for vandprøver fra boring 2, 3, 5 og 6 (Tabel 6).

TABEL 6 VURDERING AF STABILITET AF ETU I VANDPRØVER SOM OPBEVARES PÅ KØL (UDEN KONSERVERING) ELLER KONSERVERET MED NATRIUMDITHIONIT. 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. MARKERING MED X REFERERER TIL AT DER IKKE ER FORETAGET EN VURDERING, IDET FLERE RESULTATER ER UNDER DETEKTIONSGRÆNSEN.

Vandprøver indeholdende ETU	Boring					
	1	2	3	4	5	6
Ikke konserverede vandprøver opbevaret på køl						
Vandprøver konserveret med natriumdithionit og opbevaret på køl	+			+		

Den grafiske vurdering af stabiliteten af ETU, viser at indholdet af ETU i ikke konserverede vandprøver opbevaret på køl, varierer omkring et niveau, som er lavere end det forventede for vandprøver fra boring 3-6, og omkring et niveau højere end det forventede for vandprøver fra boring 1 (Figur 3 (Figur B.21 i bilag)). Grundvandsprøver fra boring 2 viser et ETU indhold omkring det forventede niveau til og med dag 14, hvorefter indholdet af ETU falder til lidt lavere niveau end det forventede (Figur 3 (Figur B.21 i bilag)). Grafisk stabilitetsvurdering af ETU indholdet i vandprøver konserveret med natriumdithionit, viser det forventede indhold af ETU i vand fra boring 2, mens vandprøver fra de øvrige boringer viser et ETU indhold lavere

end det forventede niveau (Figur B.22 (bilag)). Stabilitetsstudiet viser, at indholdet af ETU ikke er væsentlig forskelligt i ikke konserverede vandprøver opbevaret på køl (Figur 3 (Figur B.21 i bilag)), i forhold til vandprøver konserveret med natriumdithionit og opbevaret på køl (Figur B.22 (bilag)).



FIGUR 3: STABILITET AF ETU I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVERING. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHEDEN FOR BESTEMMELSE AF ETU PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.

Opsummering

Opbevaring på køl (uden konservering) er den konserveringsmetode, som giver de bedste resultater for opbevaring af vandprøver til analyse af de kvælstofholdige pesticider (metalaxyl-M, metribuzin, metribuzin-desamino, metribuzin-desamino-diketo, metribuzin-diketo, 4-nitrophenol og ETU) over tid. Indholdet af de 3 metribuzin-nedbrydningsprodukter samt ETU er stabile i ikke konserverede vandprøver fra boring 1 og 2. I de øvrige boringer (boring 3-6) er indholdet af de 3 metribuzin-nedbrydningsprodukter og ETU også stabile (ingen forskel i indhold mellem dag 0 og dag 28), men indholdet er lavere end forventet. Opbevaring på køl (uden konservering) er den konserveringsmetode, som har opnået de bedste resultater. Opbevaring af vandprøver konserveret med HCl resulterer i stabilt indhold af metribuzin i op til 28 dage, og et stabilt indhold af metalaxyl-M og 4-nitrophenol op til 10 dage. Indholdet af de 3 metribuzin-nedbrydningsprodukter er lavere end forventet i de fleste boringer for vandprøver konserveret med HCl. Opbevaring af vandprøver på frost resulterer i en større variation end den ekspanderede usikkerhed giver anledning til for vandprøver indeholdende metribuzin og 4-nitrophenol. Ikke konserverede vandprøver opbevaret på frost viser et lavere indhold af metalaxyl-M og de 3 metribuzin-nedbrydningsprodukter end forventet. I opfølgingsstudiet er det vist, at ikke-konserverede vandprøver spiket med dichlobenil er stabile ved opbevaring på køl. Tidligere stabilitetsstudie har vist at ikke-konserverede vandprøver spiket med dichlobenil er stabile ved opbevaring på frost /2/.

Stabiliteten af CGA62826 og CGA108906 er beskrevet i notat omkring sure herbicider /4/, idet CGA62826 og CGA108906 udover at være sure herbicider også er kvælstofholdige pesticider, kan det være relevant at fremhæve opsummering af stabilitetsundersøgelserne for CGA62826 og CGA108906 i dette notat også. Opbevaring på køl (uden konservering) er den konserveringsmetode, som giver de bedste resultater for opbevaring af vandprøver til analyse af CGA62826 og CGA108906 over tid /4/. Opbevaring af vandprøver konserveret med HCl giver anledning til et stigende indhold af CGA62826 og CGA108906, mens opbevaring af vandprøver på frost giver anledning til en forøget variation mellem bestemmelserne /4/.

Det tidligere udførte stabilitetsstudie /2/ anbefalede, at kvælstofholdige pesticider kunne opbevares ikke-konserveret på køl eller frost, samt at nogle kvælstofholdige pesticider også var stabile over tid ved konservering med HCl (pH 1-2). Ved det tidligere udførte stabilitetsstudie havde det ikke været muligt at dokumentere en egnet konserveringsmetode for vandprøver

spiket med 4-nitrophenol eller ETU. Dette studie viser, at den bedste opbevaringsmetode for de kvælstofholdige pesticider er opbevaring af ikke-konserverede vandprøver på køl.

Konservering af vandprøver til bestemmelse af ETU med natriumdithionit er undersøgt, men studiet viser ikke bedre stabilitet ved natriumdithionit-konservering sammenlignet med ingen konservering.

I DS/EN ISO 5667-3 anbefales opbevaring på køl uden konservering, nogle kvælstofholdige pesticider vurderes stabile i 1 dag andre i 7 dage.

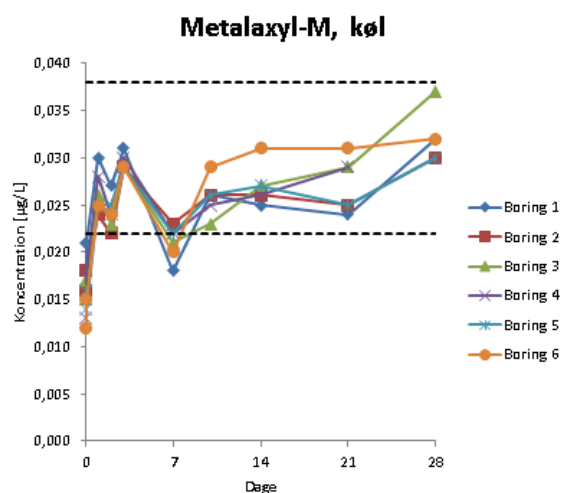
Anbefalinger

På baggrund af ovenstående databehandling er det referencelaboratoriets anbefaling, at de kvælstofholdige pesticider (metalaxyl-M, metribuzin, (metribuzin-desamino, metribuzin-desamino-diketo, metribuzin-diketo ETU, 4-nitrophenol og dichlobenil samt CGA62826 og CGA108906) kan opbevares ikke-konserveret på køl ($3\pm 2^{\circ}\text{C}$) i op til 28 dage.

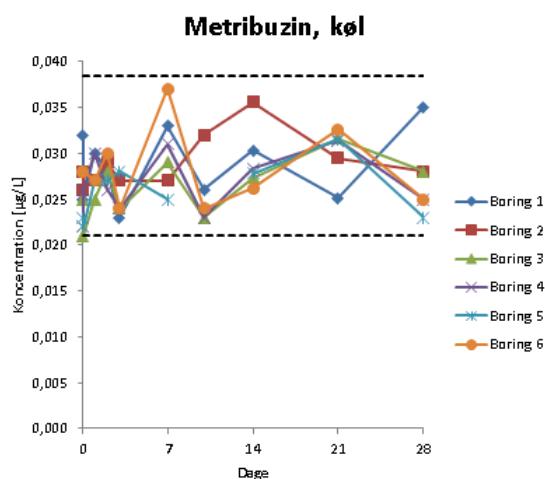
Referencer

- /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: Anbefalinger omkring opbevaring af vandprøver, udarbejdet på baggrund af resultater fra stabilitetsstudie vedrørende pesticider. Notat, 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, 2015

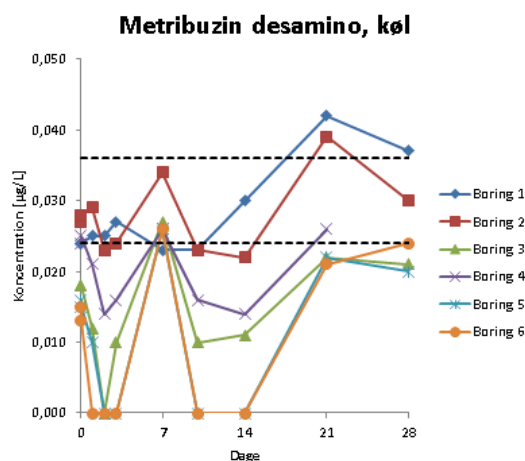
Bilag: Stabilitetskurver for kvælstofholdige pesticider



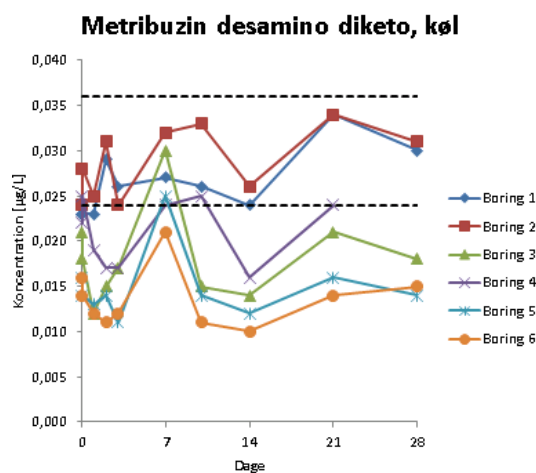
FIGUR B.1: STABILITET AF METALAXYL-M I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF METALAXYL-M PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



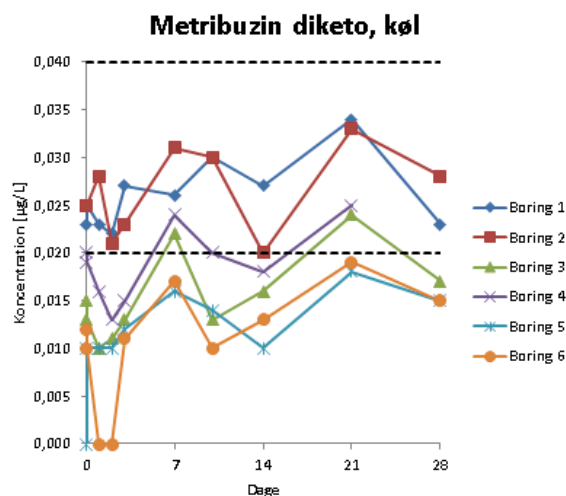
FIGUR B.2: STABILITET AF METRIBUZIN I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF METRIBUZIN PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



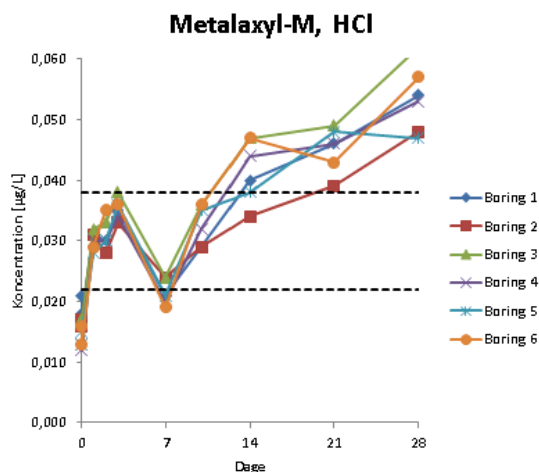
FIGUR B.3: STABILITET AF METRIBUZIN-DESAMINO I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF METRIBUZIN-DESAMINO PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



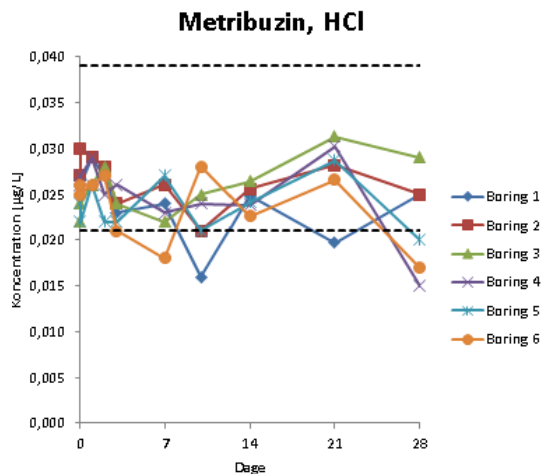
FIGUR B.4: STABILITET AF METRIBUZIN-DESAMINO-DIKETO I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF METRIBUZIN-DESAMINO-DIKETO PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



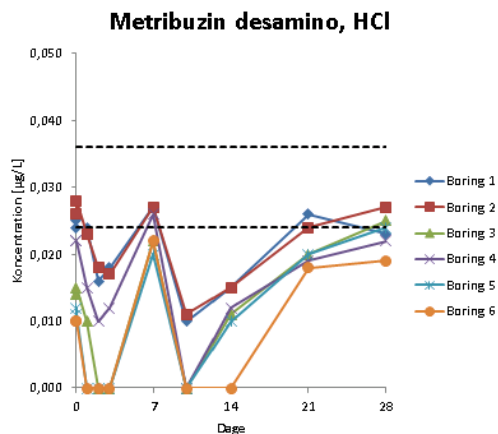
FIGUR B.5: STABILITET AF METRIBUZIN-DIKETO I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF METRIBUZIN-DIKETO PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



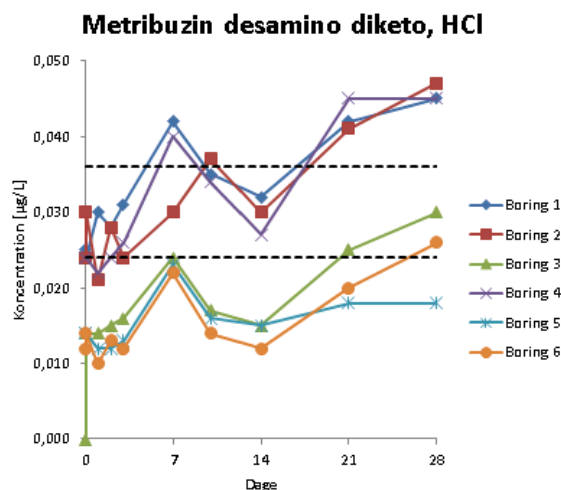
FIGUR B.6: STABILITET AF METALAXYL-M I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF METALAXYL-M PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



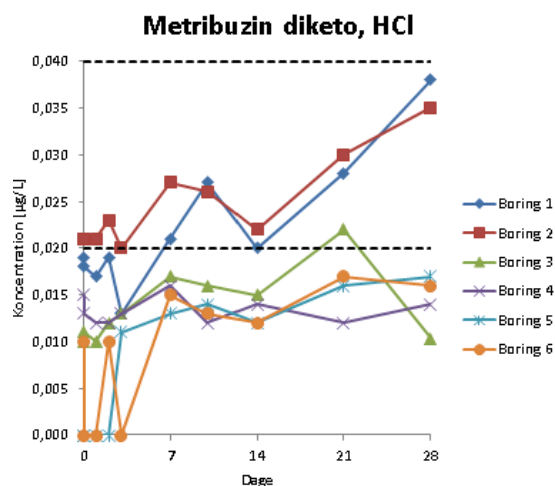
FIGUR B.7: STABILITET AF METRIBUZIN I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF METRIBUZIN PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



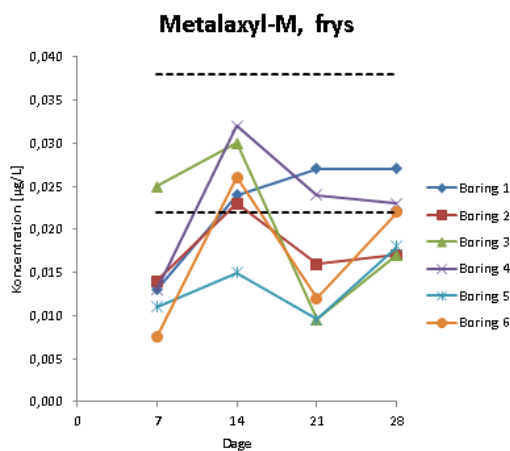
FIGUR B.8: STABILITET AF METRIBUZIN-DESAMINO I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF METRIBUZIN-DESAMINO PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



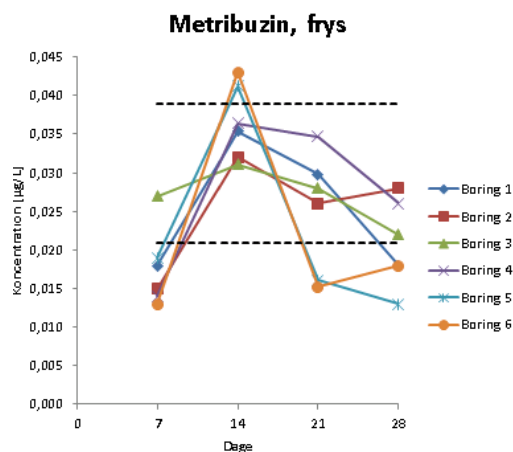
FIGUR B.9: STABILITET AF METRIBUZIN-DESAMINO-DIKETO I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF METRIBUZIN-DESAMINO-DIKETO PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



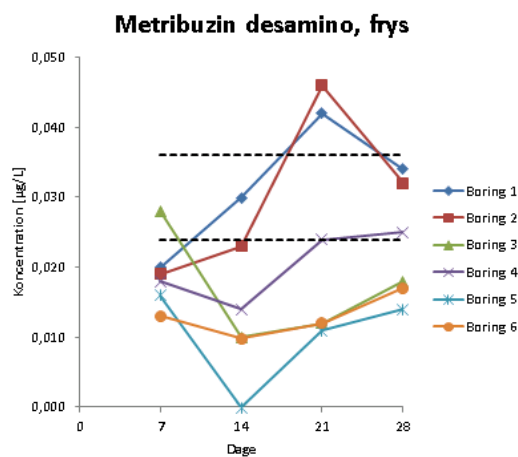
FIGUR B.10: STABILITET AF METRIBUZIN-DIKETO I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF METRIBUZIN-DIKETO PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



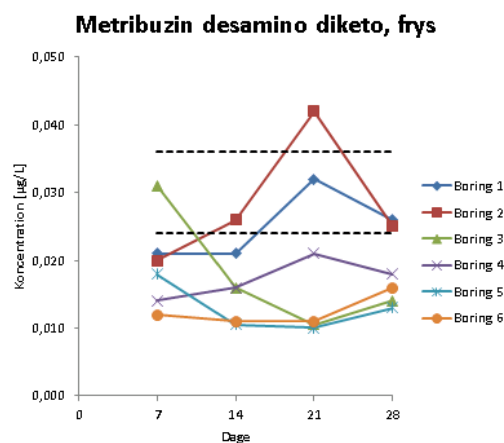
FIGUR B.11: STABILITET AF METALAXYL-M I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ FROST UDEN KONSERVERING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF METALAXYL-M PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



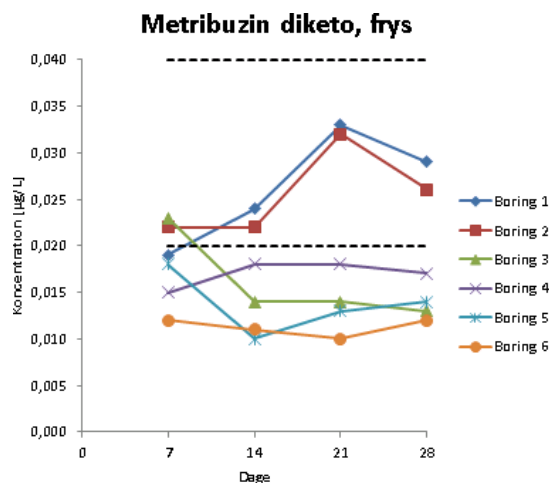
FIGUR B.12: STABILITET AF METRIBUZIN I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ FROST UDEN KONSERVERING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF METRIBUZIN PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



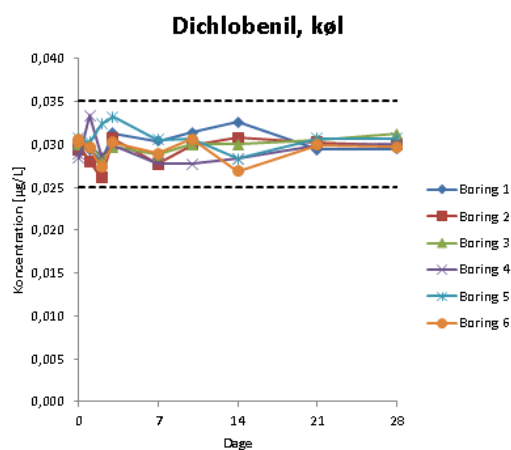
FIGUR B.13: STABILITET AF METRIBUZIN-DESAMINO I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ FROST UDEN KONSERVERING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF METRIBUZIN-DESAMINO PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



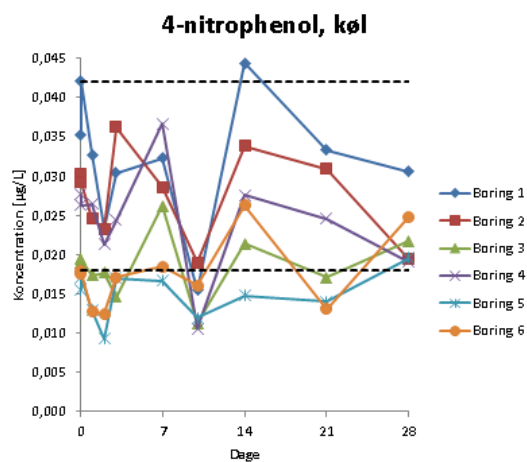
FIGUR B.14: STABILITET AF METRIBUZIN-DESAMINO-DIKETO I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ FROST UDEN KONSERVERING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF METRIBUZIN-DESAMINO-DIKETO PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



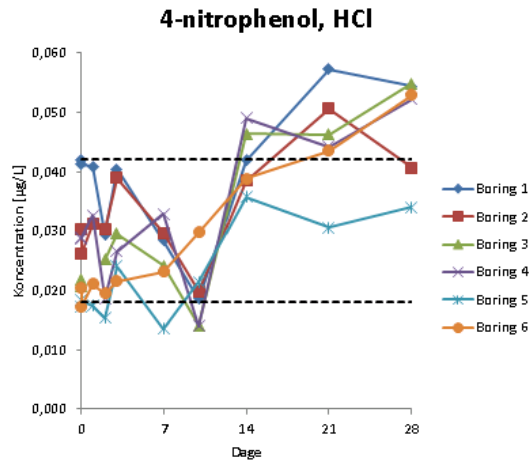
FIGUR B.15: STABILITET AF METRIBUZIN-DIKETO I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ FROST UDEN KONSERVING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF METRIBUZIN-DIKETO PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



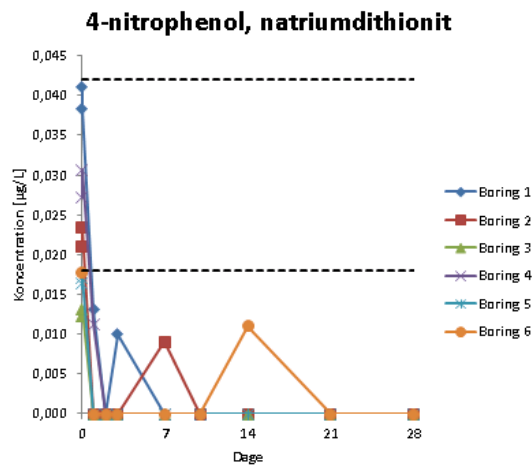
FIGUR B.16: STABILITET AF DICHLOBENIL I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF DICHLOBENIL PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



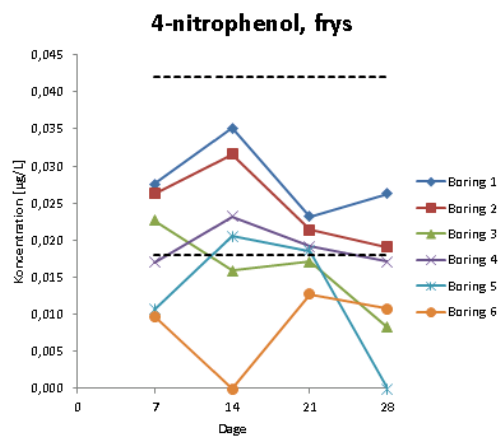
FIGUR B.17: STABILITET AF 4-NITROPHENOL I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF 4-NITROPHENOL PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



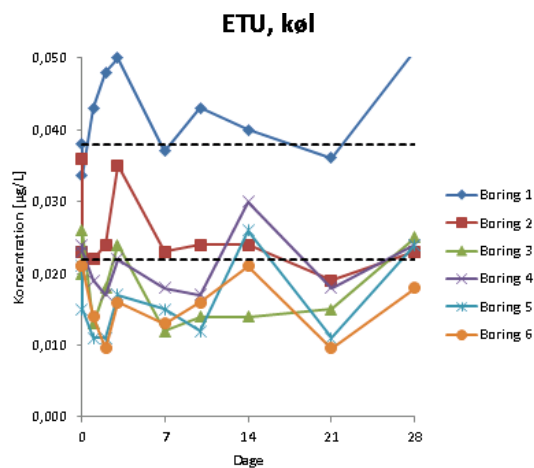
FIGUR B.18: STABILITET AF 4-NITROPHENOL I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF 4-NITROPHENOL PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



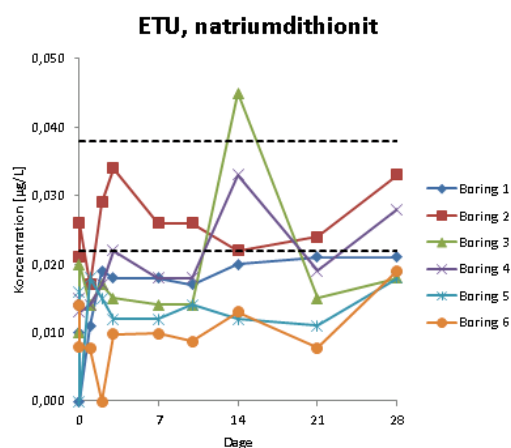
FIGUR B.19: STABILITET AF 4-NITROPHENOL I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED NATRIUMDITHIONIT OG OPBEVARET PÅ KØL, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF 4-NITROPHENOL PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



FIGUR B.20: STABILITET AF 4-NITROPHENOL I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVERING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF 4-NITROPHENOL PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



FIGUR B.21: STABILITET AF ETU I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVERING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF ETU PÅ LAVT KONCENTRATIONSLEVEL.



FIGUR B.22: STABILITET AF ETU I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED NATRIUMDITHIONIT OG OPBEVARET PÅ KØL, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF ETU PÅ LAVT KONCENTRATIONSLEVEL.