

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 sure herbicider.

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 sure herbicider, som omfatter følgende nedbrydningsprodukter: CGA62826 og CGA108906 samt opfølgning på tidligere stabilitetsstudie for 2,6-dichlorbenzoesyre.

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 B.7) 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 uden konservering

Vurdering af stabilitet af vandprøver opbevaret på køl ud fra linear regression viser stabilitet for CGA62826 i alle grundvandsboringer. Vandprøver indeholdende CGA108906 er stabile for de fleste borer, dog har boring 4 og 5 vist ændring i koncentrationen af CGA108906 (Tabel 1).

TABEL 1 VURDERING AF STABILITET AF CGA62826 OG CGA108906 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 opbevaring på køl	Boring					
	1	2	3	4	5	6
CGA62826						
CGA108906				-	+	

Ved en grafisk vurdering af stabiliteten (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 CGA62826 har en tendens til lidt lave koncentrationer ved dag 0 (0,016-0,027 µg/L) i forhold til det spikede koncentrationsniveau (0,03 µg/L) (Figur B.1), hvorimod bestemmelserne af CGA62826 ligger indenfor den forventede variation de øvrige analysedage. Bestemmelse af CGA108906 ved dag 21er generelt lavere for alle borer i forhold til de øvrige analysedage (Figur B.2). CGA62826 og CGA108906 er begge nedbrydningsprodukter af metalaxyl-M. Der er ikke observeret et fladende indhold af metalaxyl-M over tid /5/, der kan forklare det højere indhold af hhv. CGA62826 efter dag 0 og CGA108906 dag 28. Den mest oplagte forklaring på den lavere koncentration af CGA62826 dag 0 og CGA108906 dag 21 for prøver opbevaret på køl en forhøjet analyseusikkerhed.

Den lineære regressionsanalyse viser for CGA108906 for boring 4 og 5 et hhv. faldende og stigende indhold af CGA108906. Ved vurdering af indholdet af CGA108906 i forhold til metodens analyseusikkerhed (Figur B.2), kan der ikke konstateres en ændring i indholdet af CGA108906 fra dag 0 til 28, som er forskellig fra den naturlige variation fra dag til dag. Det vurderes derfor, at koncentration af CGA108906 i boring 4 og 5 er stabil over tid.

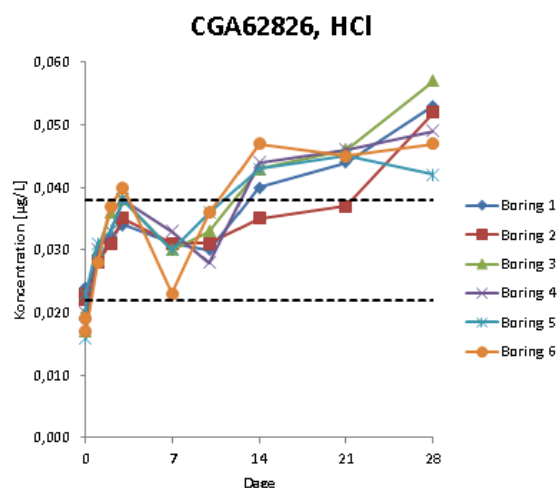
Stabilitetsvurdering af vandprøver konserveret med HCl og opbevaret på køl

Vandprøver konserveret med HCl (pH 1-2) og opbevaret på køl viser ud fra den lineare regression et stigende indhold af CGA62826 i alle 6 borer og et stigende indhold af CGA108906 i flere borer (boring 3, 5 og 6 (Tabel 2)).

TABEL 2 VURDERING AF STABILITET AF CGA62826 OG CGA108906 I VANDPRØVER 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
CGA62826	+	+	+	+	+	+
CGA108906			+		+	+

Visuel vurdering af indholdet af CGA62826 i forhold til metodens analyseusikkerhed (Figur 1 (Figur B.3)) viser et stigende indhold af CGA62826 fra dag 0 til 28, som er forskellig fra den naturlige variation fra dag til dag. Den grafiske vurdering af stabiliteten af vandprøver spiket med CGA108906 viser også en tendens til stigende indhold af CGA108906 over tid (Figur B.4), men tendensen er ikke så tydelig som for CGA62826. Metalaxyl-M er pesticidet, hvorfra nedbrydningsprodukterne CGA62826 og CGA108906 kan dannes, der er ikke konstateret et faldende indhold af metalaxyl-M over tid /1//5/. Vandprøver konserveret med HCl er analyseret overfor standardrækker som ikke er konserveret, det kan derfor ikke udelukkes at den observerede ændring i indhold af CGA62826 og CGA108906 over tid, er forårsaget af HCl påvirkning af analyt eller intern standard.



FIGUR 1: STABILITET AF CGA62826 I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL. DE STIPLEDE LINJER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHEDEN FOR BESTEMMELSE AF CGA62826 PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.

Stabilitetsvurdering af vandprøver opbevaret på frost

Vurdering af stabilitet af ikke konserverede vandprøver opbevaret på frost viser ud fra linear regression et stabilt indhold af CGA62826 og CGA108906.

Grafisk vurdering af stabiliteten af vandprøver opbevaret på frost (Figur B.5 til Figur B.6) viser en meget større variation i indhold af CGA62826 og CGA108906 fra dag til dag end de tilsvarende vandprøver opbevaret på køl (Figur B.1 og Figur B.2 (bilag)). Koncentrationen af CGA62826 og CGA108906 er lavere end det forventede niveau i flere borer og tidspunkter (under den nedre linie for ekspanderet analyseusikkerhed).

TABEL 3 VURDERING AF STABILITET AF CGA62826 OG CGA108906 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
CGA62826						
CGA108906						

Opfølgning på tidligere udført stabilitetsstudie

Det tidligere udførte stabilitetsstudie /2/ viste at vandprøver opbevaret på køl og spiket med 2,6-dichlorbenzoesyre havde et stigende indhold af 2,6-dichlorbenzoesyre fra 0 til 28 dage. Denne stigende tendens kunne ikke forklares af nedbrydning af dichlobenil til 2,6-dichlorbenzoesyre, idet der ikke blev observeret en reduktion i indholdet af dichlobenil. Det blev derfor konkluderet, at det stigende indhold af 2,6-dichlorbenzoesyre var forårsaget af en forøget analyseusikkerhed på bestemmelsen af 2,6-dichlorbenzoesyre dag 0 og 1 /6/.

I foråret 2015 er stabilitetsstudiet for 2,6-dichlorbenzoesyre i vandprøver opbevaret på køl gentaget. Dette studie viser stabilitet for 2,6-dichlorbenzoesyre i alle 6 grundvandsboringer ud fra den lineære regression (

Tabel 4). Ligeledes viser den visuelle vurdering, at vandprøver opbevaret på køl er stabile med hensyn til 2,6-dichlorbenzoesyre i op til 28 dage (Figur B.7 (bilag)).

TABEL 4 VURDERING AF STABILITET AF 2,6-DICHLORBENZOESYRE 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 opbevaring på køl	Boring					
	1	2	3	4	5	6
2,6-dichlorbenzoesyre						

Opsummering

Opbevaring på køl (uden konservering) er den konserveringsmetode, som giver de bedste resultater for opbevaring af vandprøver til analyse af de sure herbicider CGA62826 og CGA108906 over tid. 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. Udover at være sure herbicider er CGA62826 og CGA108906 begge kvælstofholdige pesticider. Derfor kan det også være relevant at vurdere CGA62826 og CGA108906 som kvælstofholdigt pesticid.

Det tidligere udførte stabilitetsstudie /2/ anbefalede at sure herbicider kunne opbevares ikke-konserveret på køl eller frost eller konserveret med HCl (pH 1-2) på køl. Dette studie viser at den bedste opbevaringsmetode for CGA62826 og CGA108906 er opbevaring af ikke-konserverede vandprøver på køl. Det kan derfor ikke udelukkes at CGA62826 og CGA108906 bedre karakteriseres, som kvælstofholdigt pesticid end som et surt herbicid, idet den anbefalede konserveringsmetode for CGA62826 og CGA108906 stemmer bedst overens med anbefalingen for de kvælstofholdige pesticider.

I DS/EN ISO 5667-3 anbefales konservering af prøver ved tilsætning af syre. Stabilitetsstudiet kan ikke bekræfte dette, dette kan evt. forklares ved at CGA62826 og CGA108906 bedre karakteriseres som kvælstofholdige pesticider end som sure herbicider.

Anbefalinger

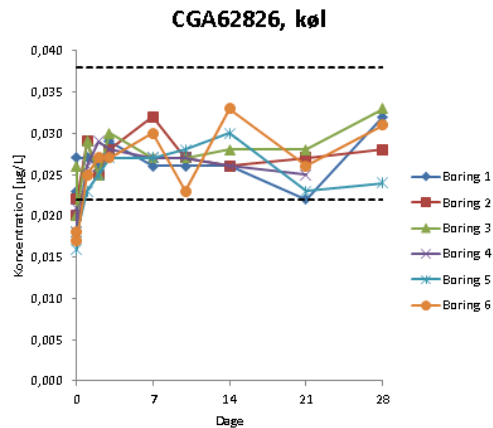
På baggrund af ovenstående databehandling er det referencelaboratoriets anbefaling, at CGA62826 og CGA108906 kan opbevares ikke-konserveret på køl ($3\pm 2^{\circ}\text{C}$) i op til 28 dage.

Opfølgningsstudiet for vandprøver indeholdende 2,6-dichlorbenzoesyre og opbevaret på køl uden konservering viser stabilitet for alle 6 borer i op til 28 dage.

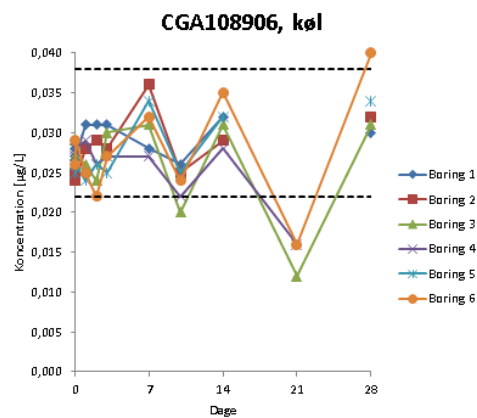
Referencer

- /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 kvælstofholdige pesticider. 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 kvælstofholdige pesticider. 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 sure herbicider. Notat, 2014

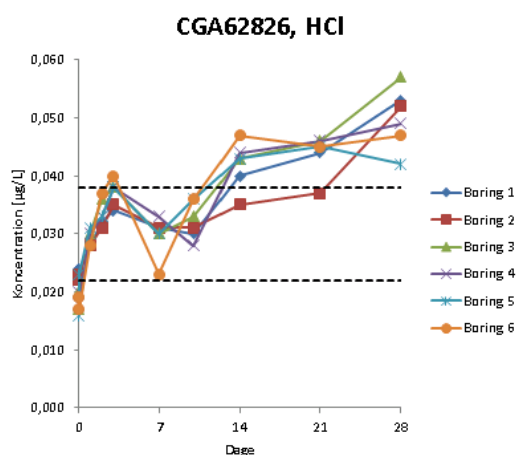
Bilag: Stabilitetskurver for sure herbicider



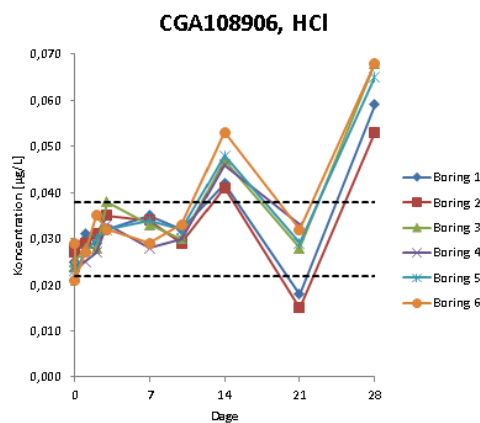
FIGUR B.1: STABILITET AF CGA62826 I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVERING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF CGA62826 PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



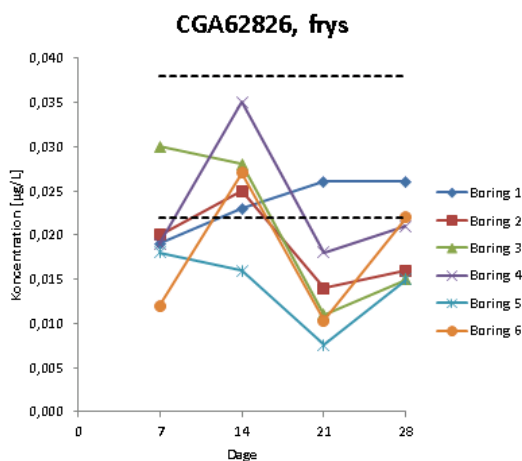
FIGUR B.2: STABILITET AF CGA108906 I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVERING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF CGA108906 PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



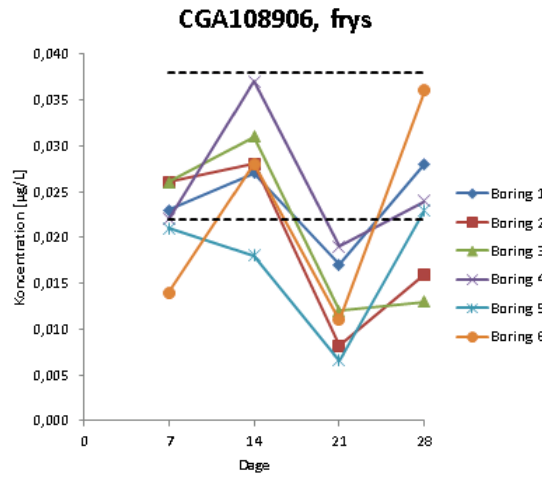
FIGUR B.3: STABILITET AF CGA62826 I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF CGA62826 PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



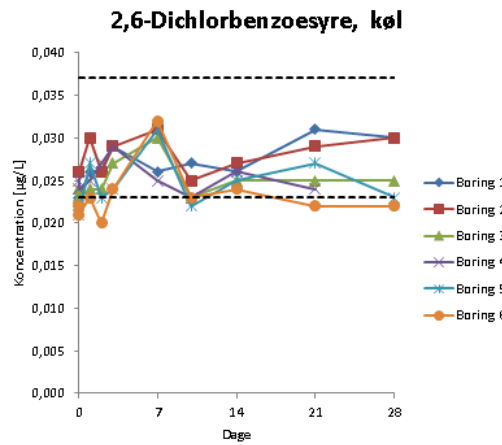
FIGUR B.4: STABILITET AF CGA108906 I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER KONSERVERET MED HCL OG OPBEVARET PÅ KØL, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF CGA108906 PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



FIGUR B.5: STABILITET AF CGA62826 I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ FROST UDEN KONSERVERING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF CGA62826 PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



FIGUR B.6: STABILITET AF CGA108906 I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ FROST UDEN KONSERVERING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF CGA108906 PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.



FIGUR B.7: STABILITET AF 2,6-DICHLORBENZOESYRE I VANDPRØVER FRA FORSKELLIGE GRUNDVANDSBORINGER, SOM ER OPBEVARET PÅ KØL UDEN KONSERVERING, DE STIPLEDE LINIER ILLUSTRERER EKSPANDERET ANALYSEUSIKKERHED FOR BESTEMMELSE AF 2,6-DICHLORBENZOESYRE PÅ LAVT KONCENTRATIONSNIVEAU.