

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Karen Marie Kristensen

Dato: 22. marts 2021

QA: Anita N. Fuglsang

Emne: Opdatering af M059 Glyphosat og AMPA

Problemstilling

I bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger/1/ henvises til metodedatablad M059/2/ for analyse af glyphosat og aminomethylphosphonsyre (AMPA). I M059 er der fastsat et krav om tilsætning af EDTA til prøven for at sikre at glyphosat og AMPA er frigivet fra eventuelle komplekser med metalioner.

Referencelaboratoriet har lavet en undersøgelse, hvor tilsætning af EDTA inden analyse af glyphosat og AMPA blev undersøgt på forskellige typer af grundvandsprøver /3/. Undersøgelsen viser, at analysekvaliteten for glyphosat og AMPA for visse grundvandstyper kan påvirkes ved tilsætningen af EDTA.

I nærværende notat foretages en vurdering af, om kravet til tilsætning af EDTA skal ophæves.

Baggrund

I bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger er der krav om at glyphosat og AMPA analyseres i henhold til metodedatablad M059 med en detektionsgrænse på 0,01 µg/L.

I første version af M059 (gældende fra 25. maj 2011 til 3. december 2014) var kravet i målemetoden, at den analytiske procedure skulle sikre, at glyphosat og AMPA var frigivet fra eventuelle komplekser med divalente ioner. Laboratorierne havde valgfrihed mht. hvordan dette bedst blev opnået enten ved behandling med stærk syre eller ved tilsætning af EDTA.

I 2014 udkom DS/ISO 16308/4/ til bestemmelse af glyphosat og AMPA i vand. DS/ISO 16308:2014 beskriver, at nogle prøver kan indeholde interferenser, som kan forårsage, at det er nødvendigt både at behandle med stærk syre og tilsætte EDTA under den analytiske proces. Metodedatablad M059 blev opdateret i version 2, hvor der blev fastsat et krav både om tilsætning af stærk syre og EDTA/5/.

Referencelaboratoriet udførte i 2014 en stabilitetsundersøgelse der omfatter 29 pesticider og nedbrydningsprodukter, herunder glyphosat og AMPA/6/. Undersøgelsen viste at konservering med HCl resulterer i stabile bestemmelser af glyphosat og AMPA i op til 28 dage/7/. Metodedatabladet M059 blev i den forbindelse opdateret til den nuværende, gældende version 3.

Miljøstyrelsen blev af en kommune gjort opmærksom på, at et analyselaboratorium afrapporterede resultater for glyphosat og AMPA med en detektionsgrænse højere end de 0,01 µg/L, som kvalitetsbekendtgørelsen foreskriver.

Det pågældende laboratorium oplyste, at årsagen til de hævede detektionsgrænser i nogle vandprøver skyldtes, at responset af den/de interne standard/standarder var kraftigt reduceret. Laboratoriet havde registreret, at andelen af de prøver, hvor responset var påvirket, var steget efter indførelse af kravet om at tilsætte EDTA i den analytiske procedure.

Intern standardisering anvendes for at minimere fejl. Ved kvalitetssikring kontrolleres, at genfindingen af den interne standard i enhver prøve er på sammenligneligt niveau med respons af den interne standard i kalibreringsopløsningen. Et væsentligt tab af intern standard betyder, at kvaliteten af analyseresultatet baseret på den interne standard påvirkes, hvilket påvirker måleusikkerheden. Laboratoriet skal ved deres metodeindkøring have fastsat, hvornår måleusikkerheden påvirkes mærkbart som følge af manglende genfinding af intern standard, samt hvordan eventuel manglende genfinding håndteres i analysemetoden.

Ekstraktion med en reduceret prøvemængde i forhold til analysemetoden er en almindelig anvendt metode til håndtering af prøver, der giver anledning til manglende genfinding af intern standard. Dette resulterer dog i, at analysemetodens detektionsgrænse forhøjes.

Referencelaboratoriet har på baggrund af dataudtræk fra Jupiter-databasen undersøgt, hvilke grundvandstyper, der var påvirket ved tilsætning af EDTA under analysen for glyphosat og AMPA/8/. Der observeredes en tendens til, at andelen af resultater med hævet detektionsgrænse for glyphosat og AMPA er større i borerer med et højt indhold af jern, calcium, mangan og kobber. Den samme tendens ses for specifikke borerer med specielle geologiske forhold.

Referencelaboratoriet har på baggrund af problematikken med tab af intern standard udført en undersøgelse, der skal klarlægge om tilsætning af EDTA til grundvandsprøver har en negativ indflydelse på analysekvaliteten/3/.

Resultaterne viser, at tilsætning af EDTA i den analytiske procedure kan have negativ indflydelse på genfindingen af intern standard ved bestemmelse af glyphosat og AMPA på visse grundvandsprøver og at tilsætning af EDTA ikke nødvendigvis er nødvendig for at sikre retvisende resultater.

I henhold til DANAKs hjemmeside pr. 26. november 2019 er 4 laboratorier akkrediteret til analyse for både glyphosat og AMPA i vandprøver. 2 laboratorier er akkrediteret til matricerne drikkevand, grundvand og ferskvand med bemærkningen KVALBEK. 1 laboratorium er akkrediteret til drikkevand samt grundvand og 1 laboratorium er akkrediteret til drikkevand.

Løsning

Det vurderes, at der på visse grundvandstyper ses en påvirkning af analysekvaliteten på målinger af glyphosat og AMPA, når der tilsættes EDTA. På baggrund af dette, anbefaler referencelaboratoriet, at ophæve kravet om tilsætning af EDTA ved analyse af glyphosat og AMPA. For at kontrollere eventuelle påvirkninger af analysen anbefales det at indføre et krav om brug af intern standard. Ved overskridelse af alarmgrænserne for genfinding af den tilsatte interne standard skal der gøres opmærksom på dette ved afrapportering af analyseresultaterne.

Der anbefales en implementeringsperiode på 3 mdr.

Forskel fra i dag

Referencelaboratoriet anbefaler, at metodedatablad M059 opdateres som foreslået i det vedlagte udkast til version 4 af metodedatabladet. Tilføjelser i forhold til version 3 er vist med **blå** skrift og understregning, og forslag til slettet tekst er vist med **rød** skrift og gennemstregning.

Referencer

- /1/ Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger (bekendtgørelse nr. 1770 af 28. november 2020)
- /2/ Metodedatablad M059, Glyphosat og aminomethylphosphonsyre (AMPA), V03 / 04.02.2015
- /3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger, Betydning af EDTA i den analytiske procedure ved bestemmelse af glyphosat og AMPA. Data. Rapport, 2019
- /4/ DS/ISO 16308:2014 Vandundersøgelse – Bestemmelse af glyphosat og AMPA – Metode, der benytter HPLC med tandemmassespektrometrisk detektion.
- /5/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger: Analytisk procedure ved måling af glyphosat i grundvand/drikkevand/overfladevand, Notat 2014
- /6/ Naturstyrelsens Referencelaboratorie for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger: Stabilitet af prøver til bestemmelse pesticider i vand, Data rapport, 2014
- /7/ Naturstyrelsens Referencelaboratorie for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger: Databehandling af resultater fra studiet "Stabilitet af prøver til bestemmelse pesticider i vand" omfattende pesticider og nedbrydningsprodukter tilhørende organophosphorholdige pesticider, Notat, 2014
- /8/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger, Analytiske udfordringer ved bestemmelse af glyphosat og AMPA Undersøgelse på baggrund af udtræk fra Jupiter, Notat, 2018