

Resultat från jämförelse av provtagningsmetoder

Gustaf Boström

Kompetenscentrum för kemiska bekämpningsmedel, SLU, Uppsala

*Workshop om provtagning av pesticider
2016-11-24*

Jämförelser mellan provtagningsmetoder

- Momentanprover tagna med olika frekvens
- TIMFIE - 1v tidsintegrerat
- Passiv provtagning – 1v/4v tidsintegrerat
- Prover togs i samband med regeringsuppdraget för screening av miljögifter 2015
- Jämförelser utifrån minsta gemensamma nämnaren mellan metoder
 - Samma substanser
 - Samma lokal
 - Samma tid

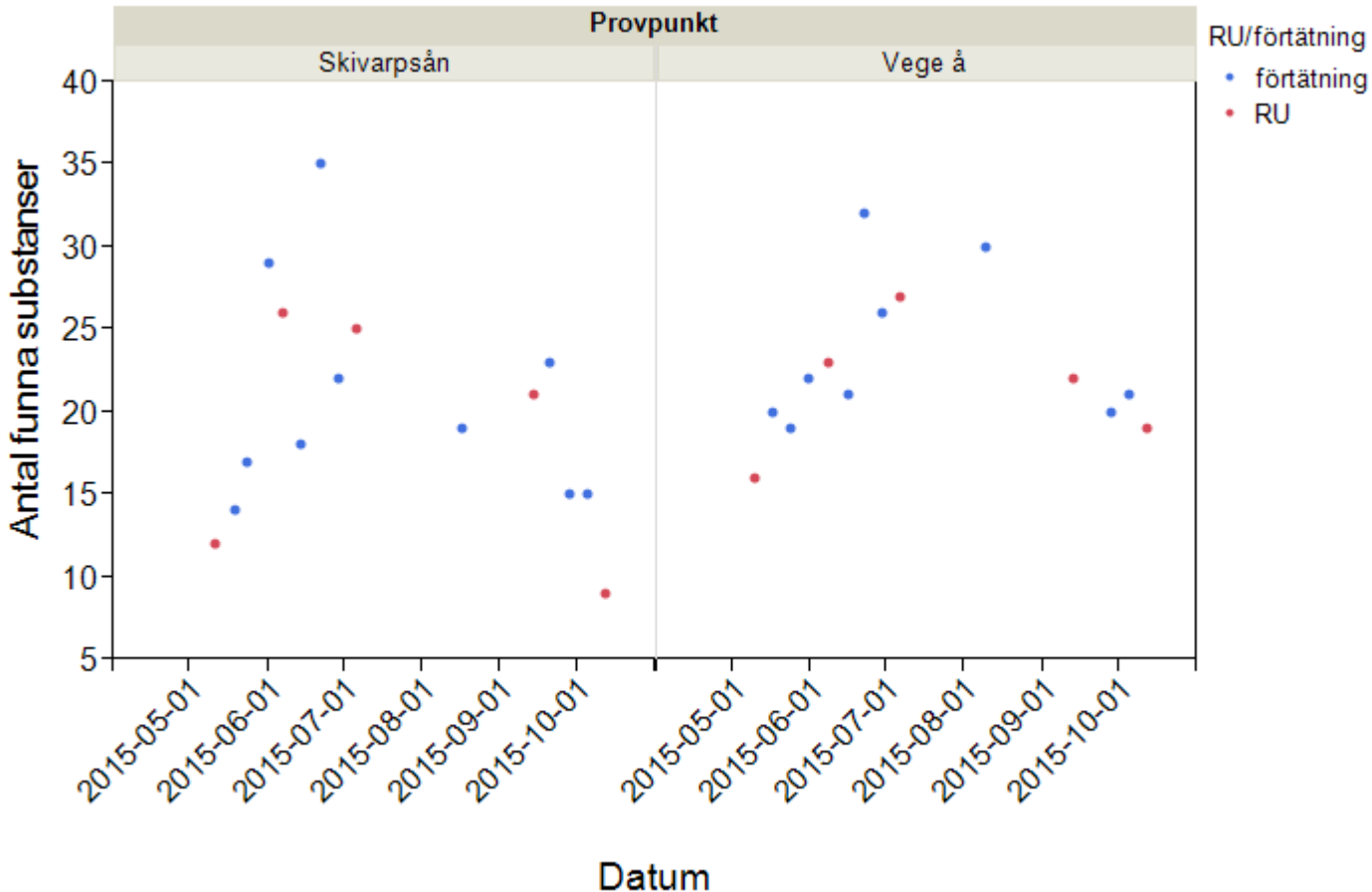
Momentanprover olika frekvens

- Vege å och Skivarpsån
- Inom screeninguppdraget (RU) togs 1 prov per månad
- Inom CKB-projektet togs 1 prov per vecka
- Maj, juni & september
- 106 substanser



Momentanprover olika frekvens

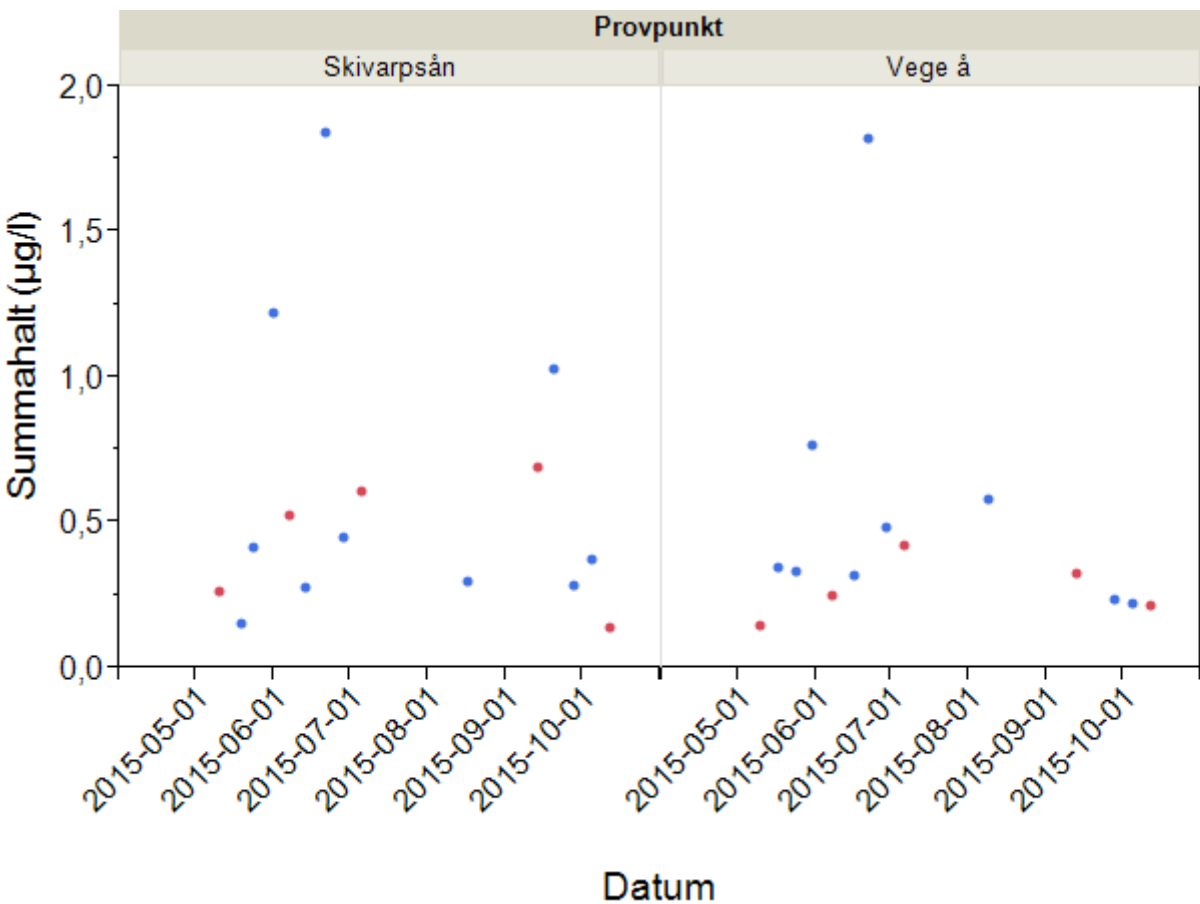
Antal substanser per prov



- Alla prover
 - medel = 21,3
 - stdav = 5,92
- RU-prover
 - medel = 20,0
 - stdav = 6,0

Momentanprover olika frekvens

Summahalter per prov

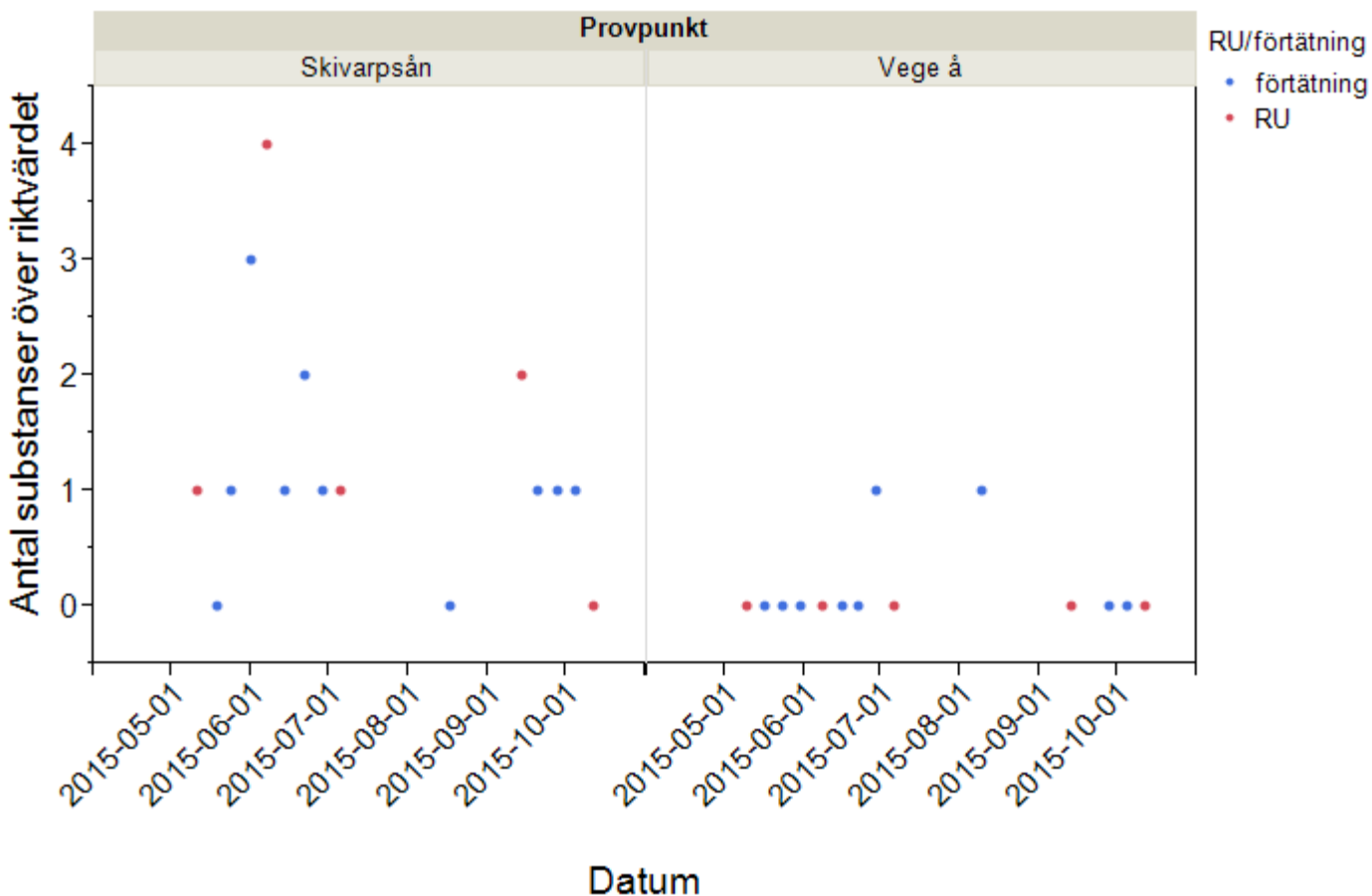


RU/förtätning
• förtätning
• RU

- Alla prover
 - medel = 0,52
 - stdav = 0,44
- RU-prover
 - medel = 0,36
 - stdav = 0,19

Momentanprover olika frekvens

Antal substanser över riktvärdet per prov



- Alla prover
 - medel = 0,72
 - stdav = 1,00
- RU-prover
 - medel = 0,80
 - stdav = 1,32

”Statusklassning” av momentanprover

- Isoproturon har överskridit sitt AA-MKN (0,3 µg/l) i ett prov i Skivarpsån.
 - Medelvärdet baserat på de 5 RU-proverna är 0,024 µg/l → AA-MKN överskrids inte
 - Medelvärdet baserat på alla prover i studien är 0,054 µg/l → AA-MKN överskrids inte
 - MAC-MKN (1,0 µg/l) överskrids inte i något prov.
- Diflufenikan har överskridit sin bedömningsgrund (0,01 µg/l) i 11 av 15 prover i Skivarpsån under året, varav 4 RU-prover och 7 förtätningsprover.
 - Medelvärdet baserat på de 5 RU-proverna är 0,018 µg/l → årsmedelvärde för god status överskrids
 - Medelvärdet baserat på alla prover i studien är 0,020 µg/l → årsmedelvärde för god status överskrids

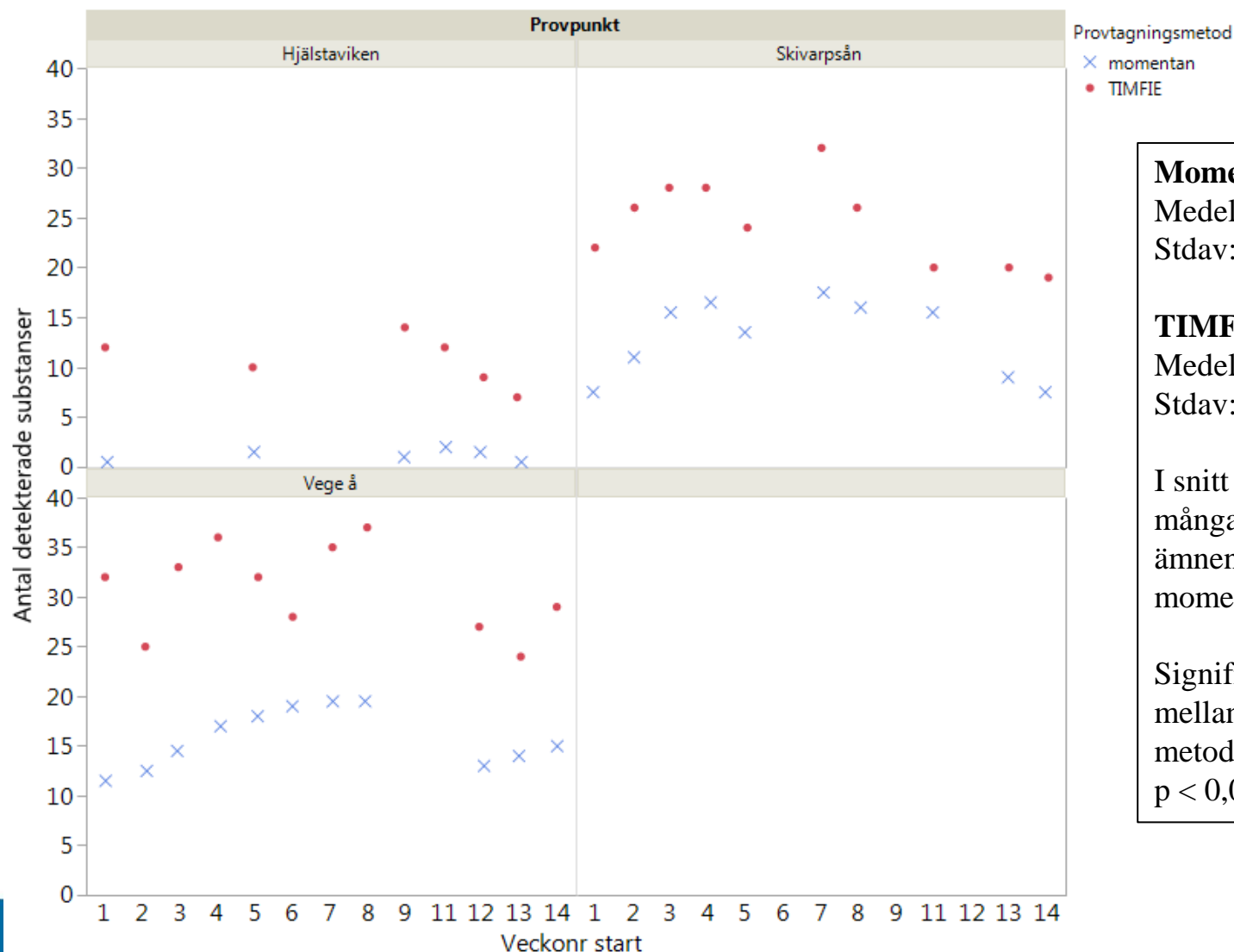
Momentanprover vs TIMFIE

- TIMFIE-prover 1 vecka tidsintegrerat
- Momentanprover i början och slutet av veckan
 - Medelvärde av de proverna jämförs med TIMFIE
- Vege å, Skivarpsån och Hjälstaviken
- maj, juni, september
- 27 datapar
- 72 substanser



Momentanprover vs TIMFIE

Antal substanser per prov



Momentan

Medel: 11,5

Stdav: 6,5

TIMFIE

Medel: 24,0

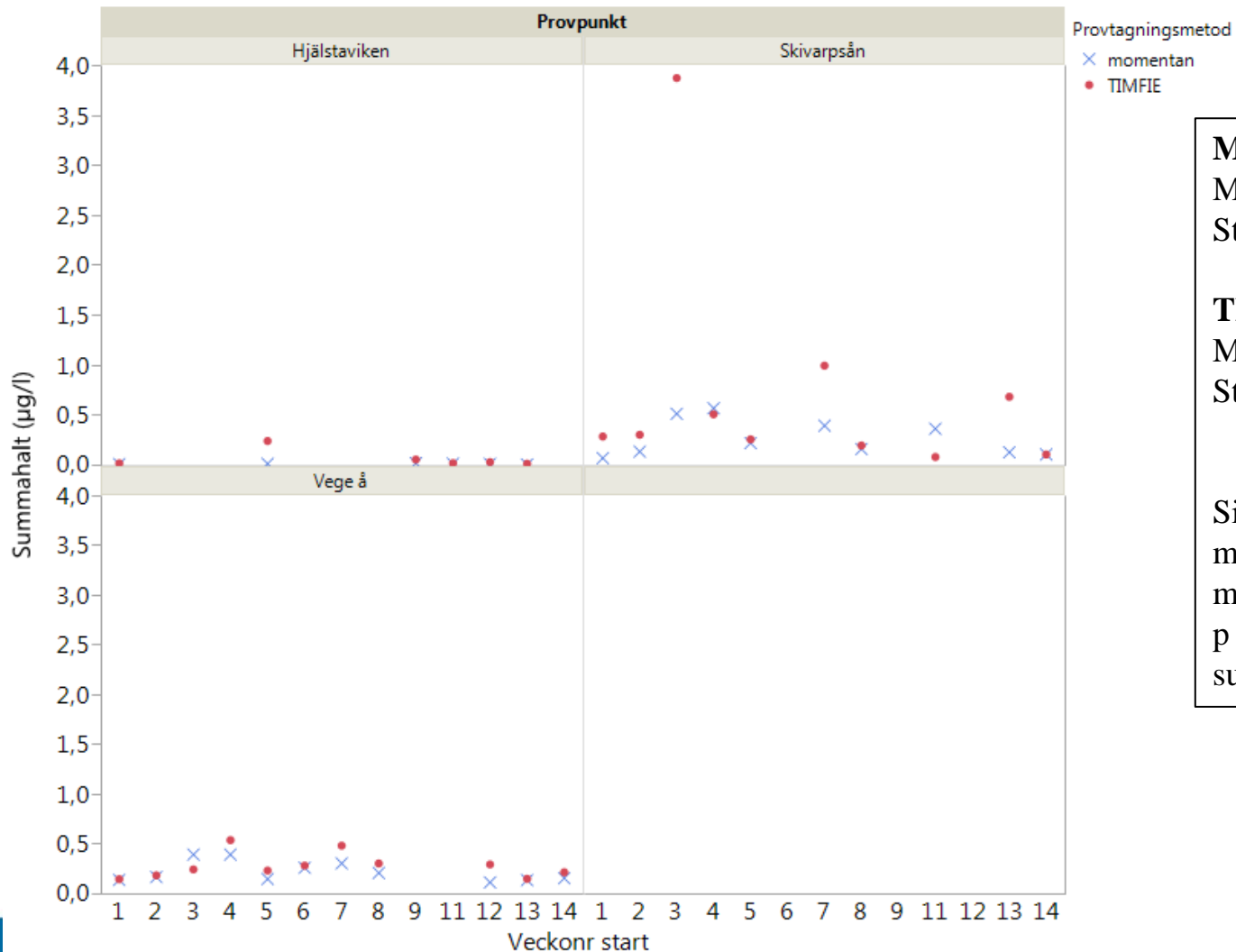
Stdav: 8,7

I snitt ca dubbelt så många detekterade ämnen i TIMFIE mot momentanprover

Signifikant skillnad mellan provtagningsmetoderna
 $p < 0,0001$

Momentanprover vs TIMFIE

Summahalt per prov



Momentan

Medel: 0,19

Stdav: 0,16

TIMFIE

Medel: 0,40

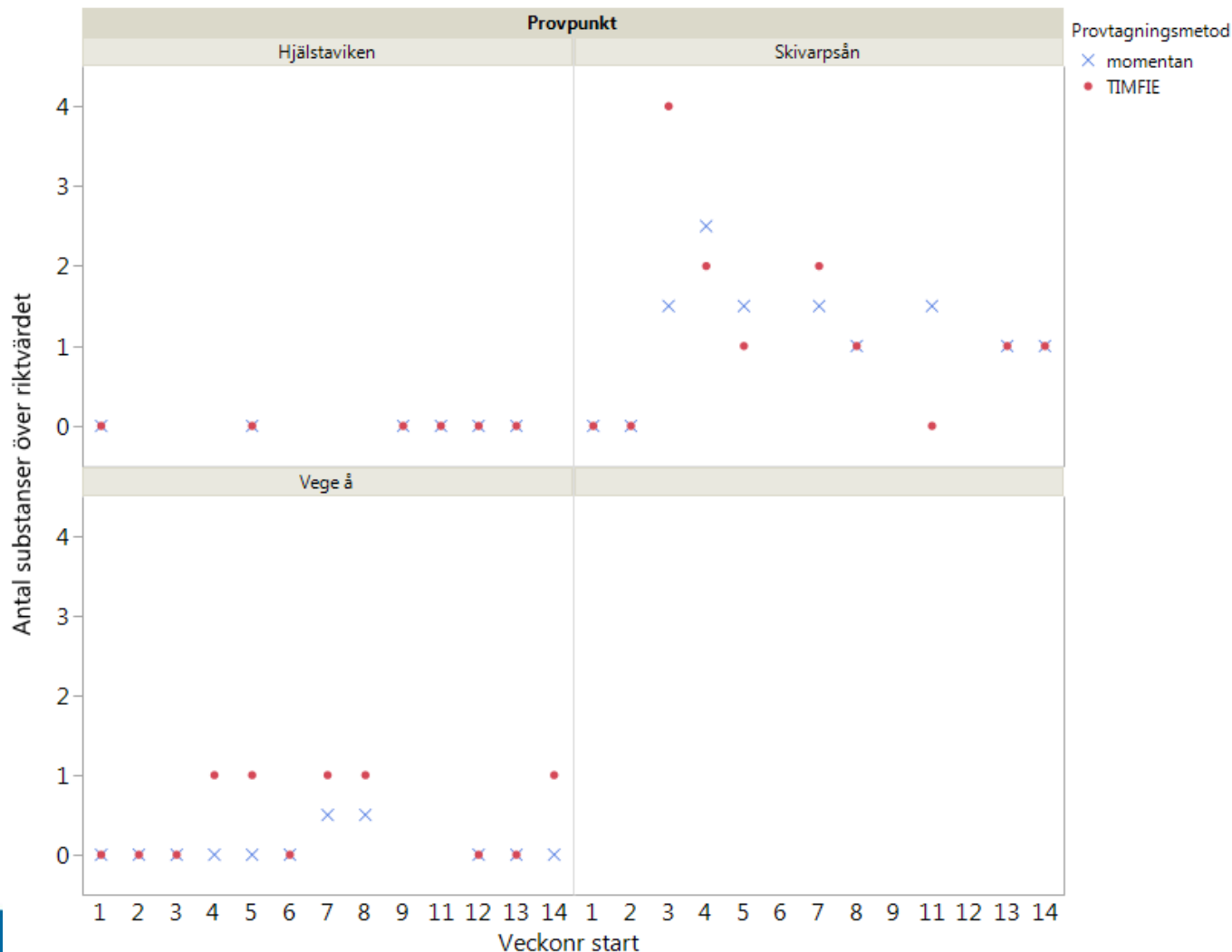
Stdav: 0,73

Signifikant skillnad
mellan provtagnings-
metoderna

$p = 0,0062$ (log
summahalt)

Momentanprover vs TIMFIE

Antal substanser över riktvärdet per prov



Momentan

Medel: 0,46

Stdav: 0,71

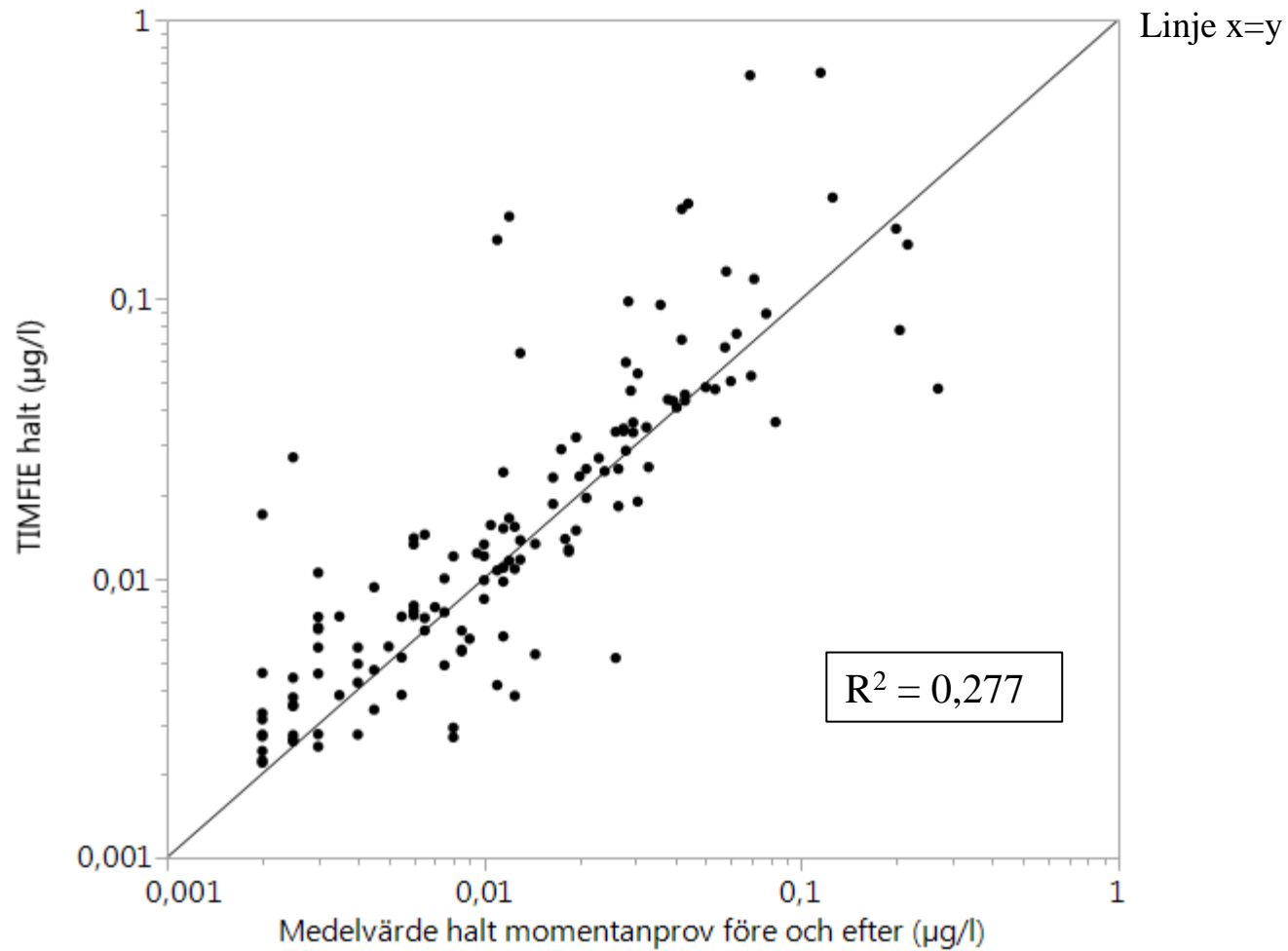
TIMFIE

Medel: 0,63

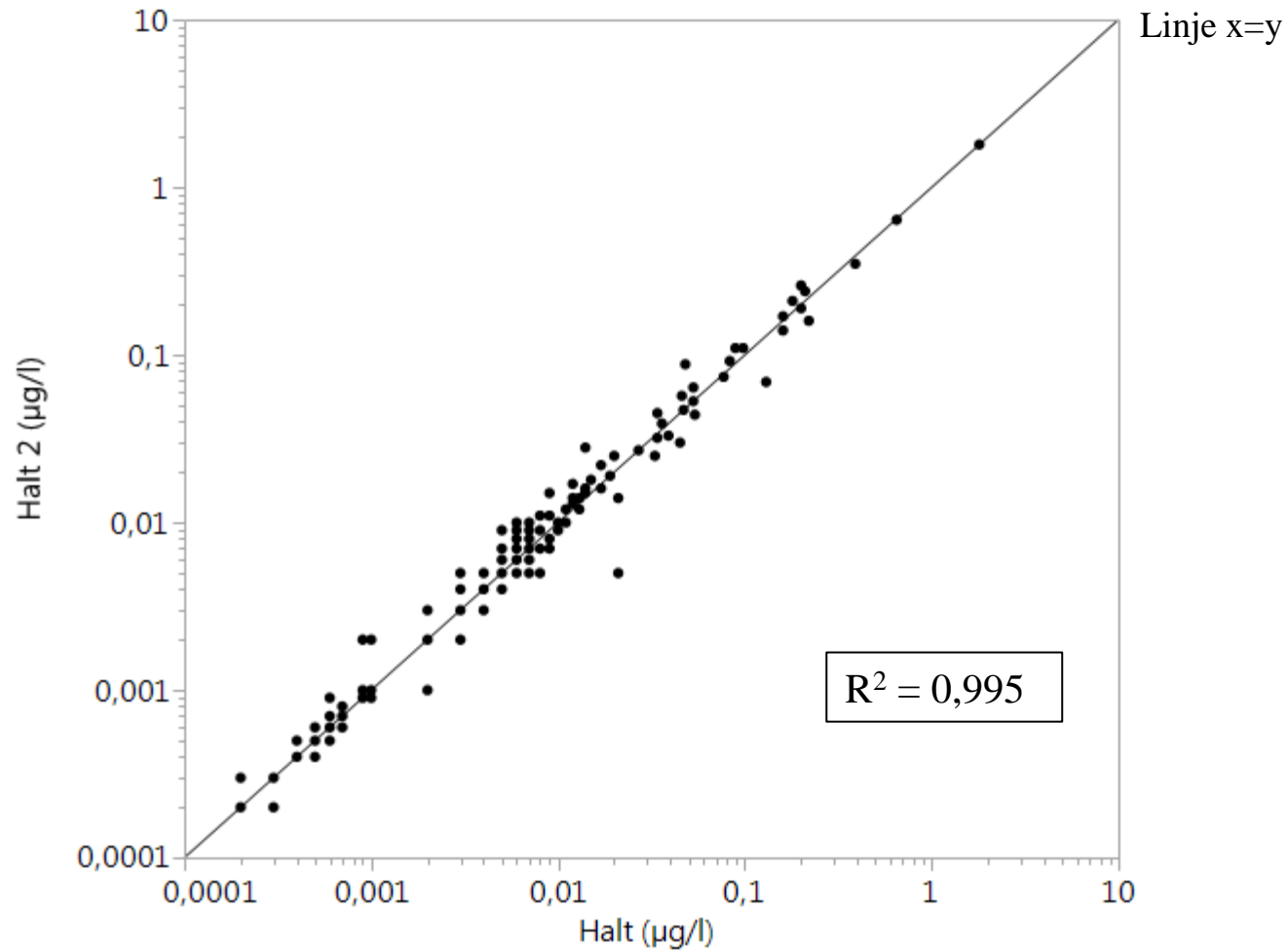
Stdav: 0,93

Inte signifikant
skillnad mellan
provtagnings-
metoder
 $p = 0,31$

Momentanprover vs TIMFIE

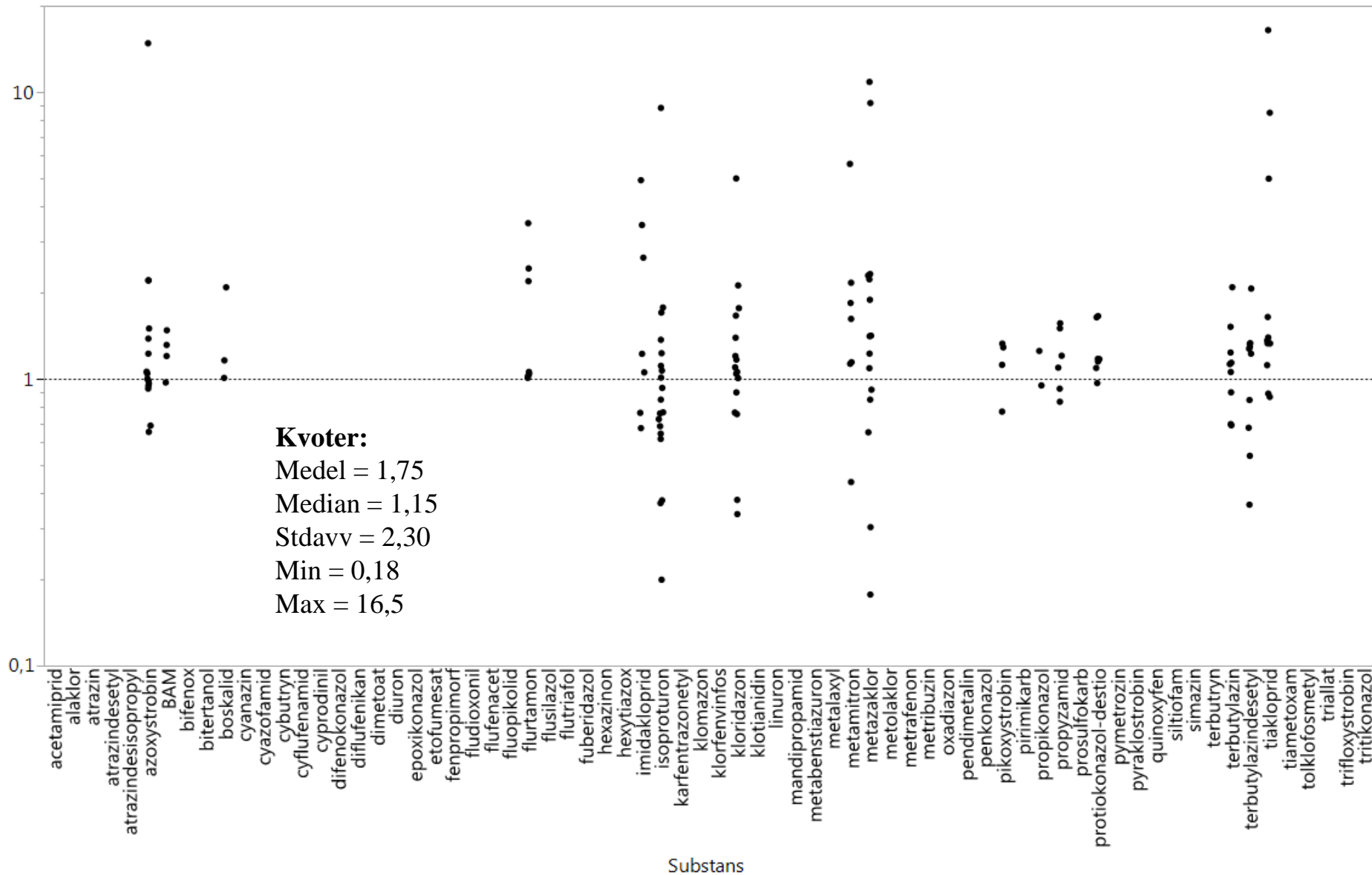


TIMFIE duplikat



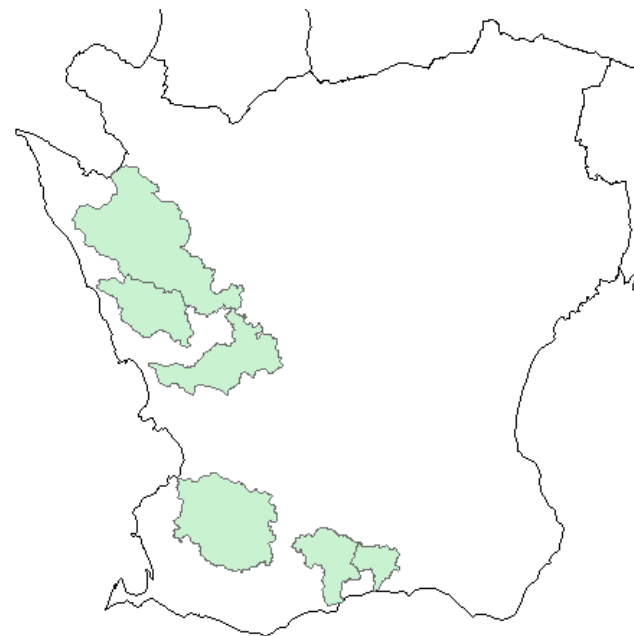
Momentanprover vs TIMFIE

Kvot TIMFIE halt/medelvärde momentanprov före och efter halt



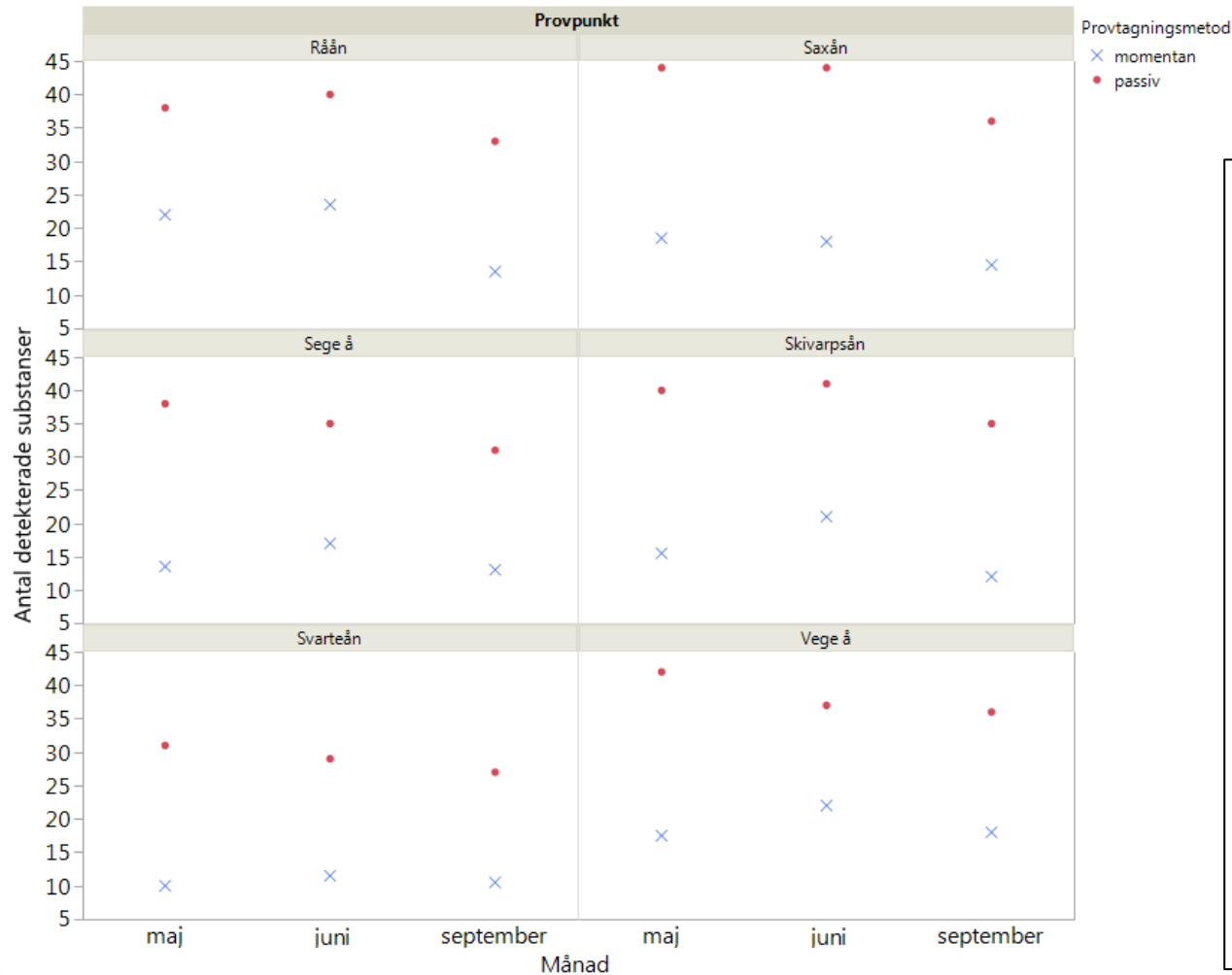
Momentanprover vs passiv provtagning

- 4 veckor tidsintegrerat med passiv provtagning
- Momentanprov i början och slutet av samma månad
 - Medelvärde av de proverna jämförs med passiva prover för samma månad
- Maj, juni, september
- Vege å, Skivarpsån, Råån, Saxån, Sege å och Svartån
- 18 datapar
- 95 substanser (varav 13 inte kunde kvantifieras i passiva prover)



Momentanprover vs passiv provtagning

Antal substanser per prov



Momentan

Medel: 16,2

Stdav: 4,18

Passiv

Medel: 36,5

Stdav: 4,95

I snitt ca dubbelt så många detekterade ämnen i passiv provtagning mot momentanprover

Signifikant skillnad mellan provtagningsmetoderna
 $p < 0,0001$

Momentanprover vs passiv provtagning

Summahalt per prov



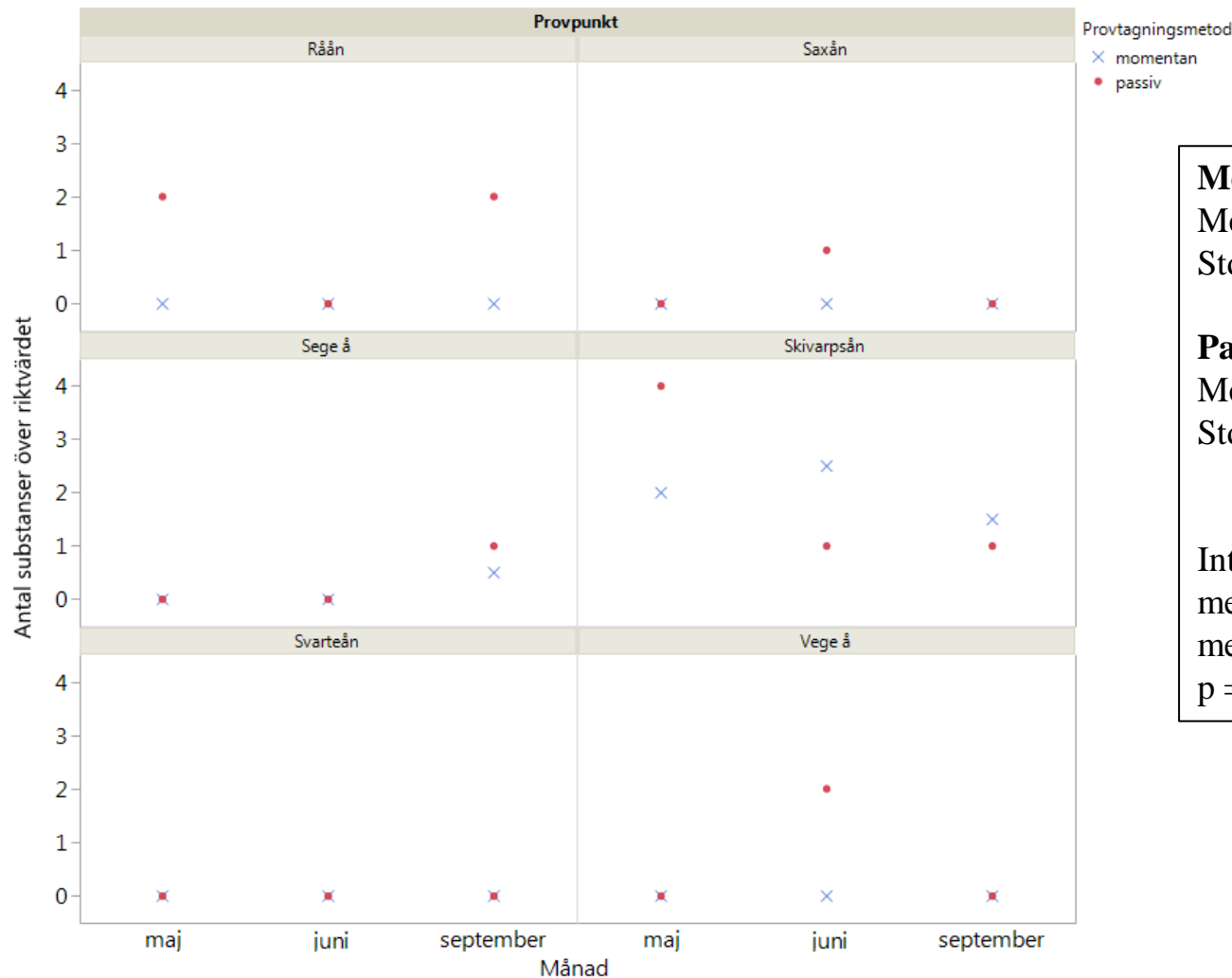
Momentan
Medel: 0,19
Stdav: 0,09

Passiv
Medel: 0,41
Stdav: 0,42

Inte signifikant skillnad
mellan provtagnings-
metoderna
 $p = 0,0823$
(log summahalt)

Momentanprover vs passiv provtagning

Antal substanser över riktvärdet per prov

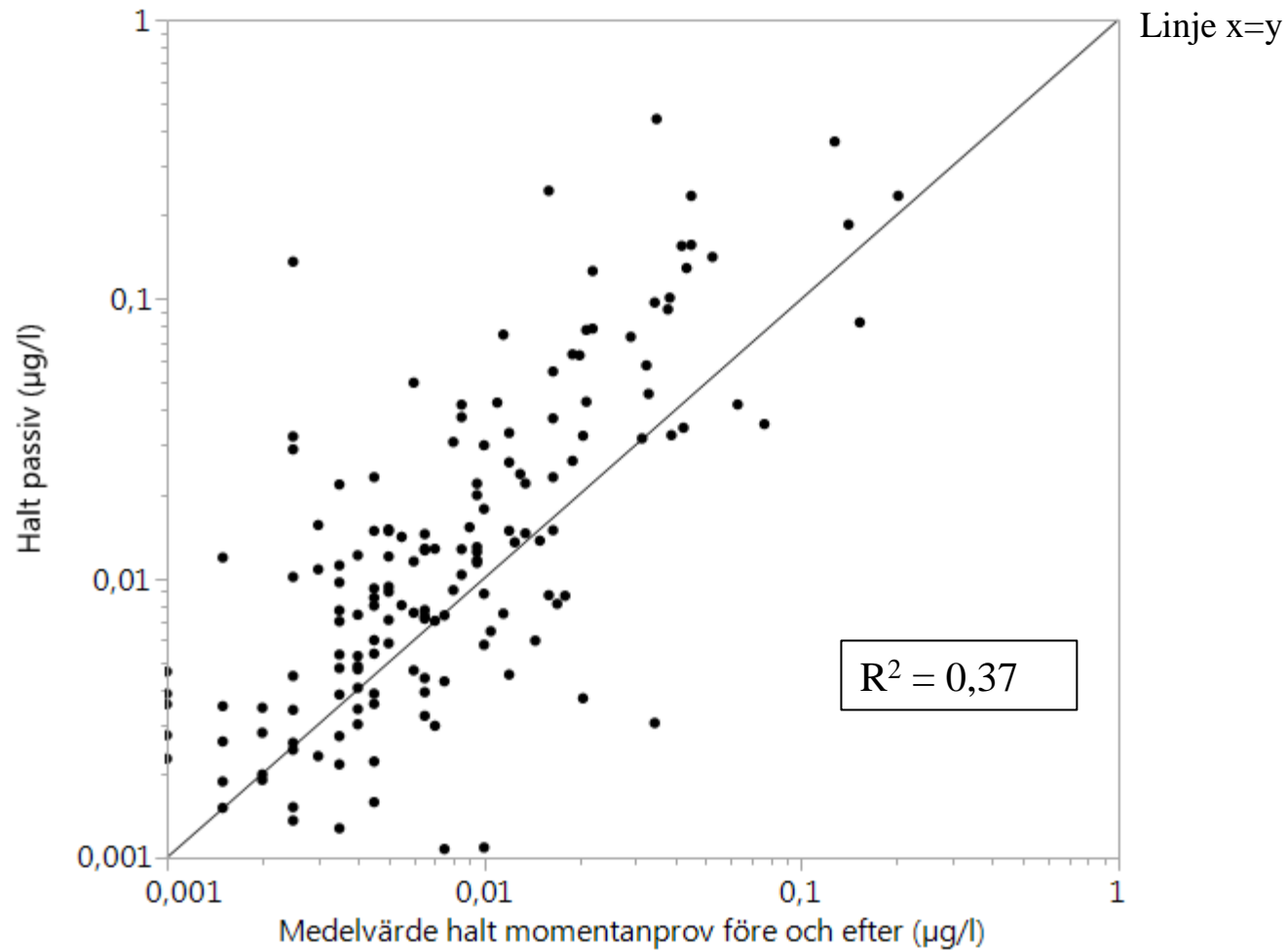


Momentan
Medel: 0,36
Stdav: 0,78

Passiv
Medel: 0,78
Stdav: 1,11

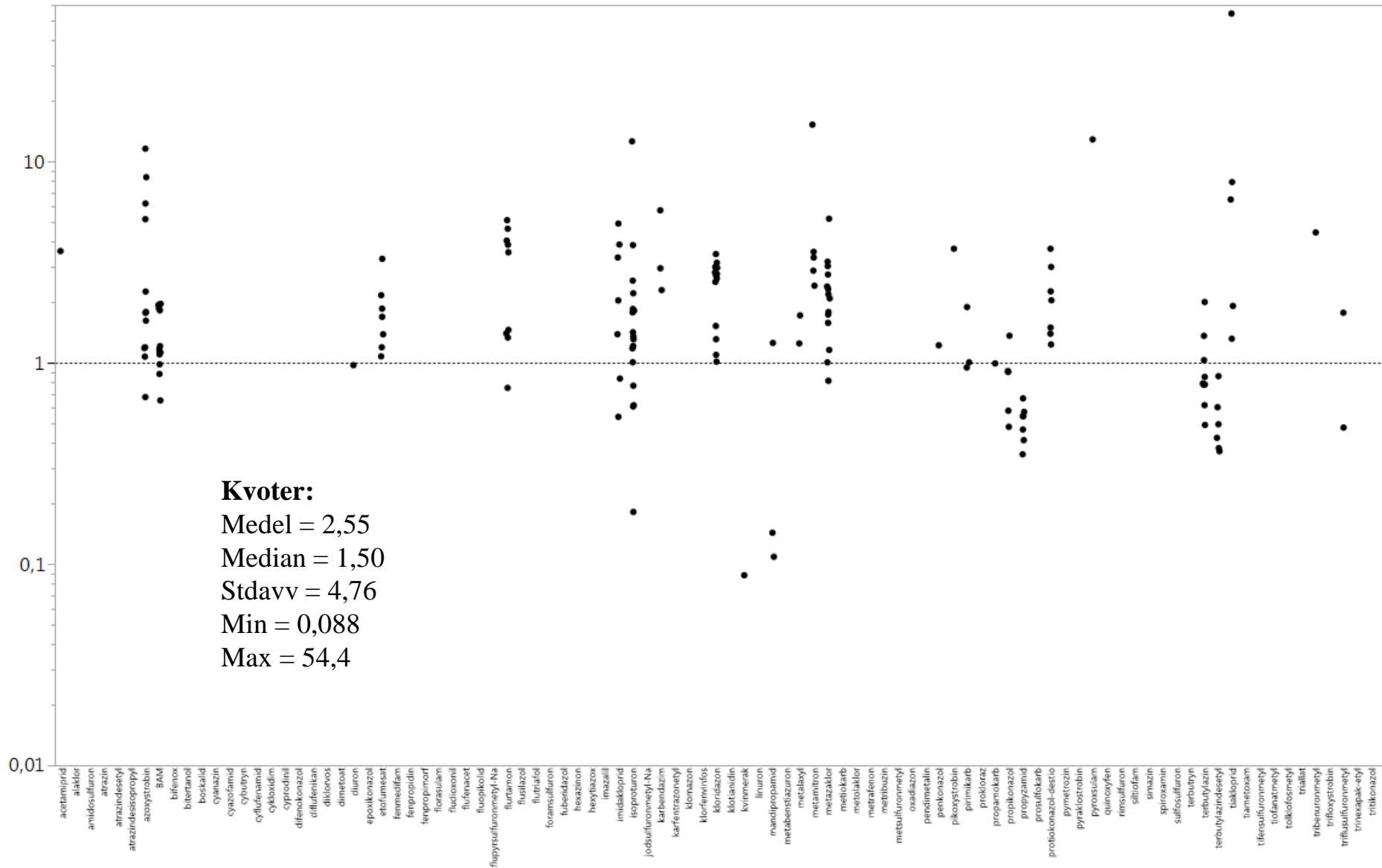
Inte signifikant skillnad
mellan provtagnings-
metoderna
 $p = 0,1153$

Momentanprover vs passiv provtagning



Momentanprover vs passiv provtagning

Kvot passiv halt/medelvärde halt momentanprov före och efter



Substans

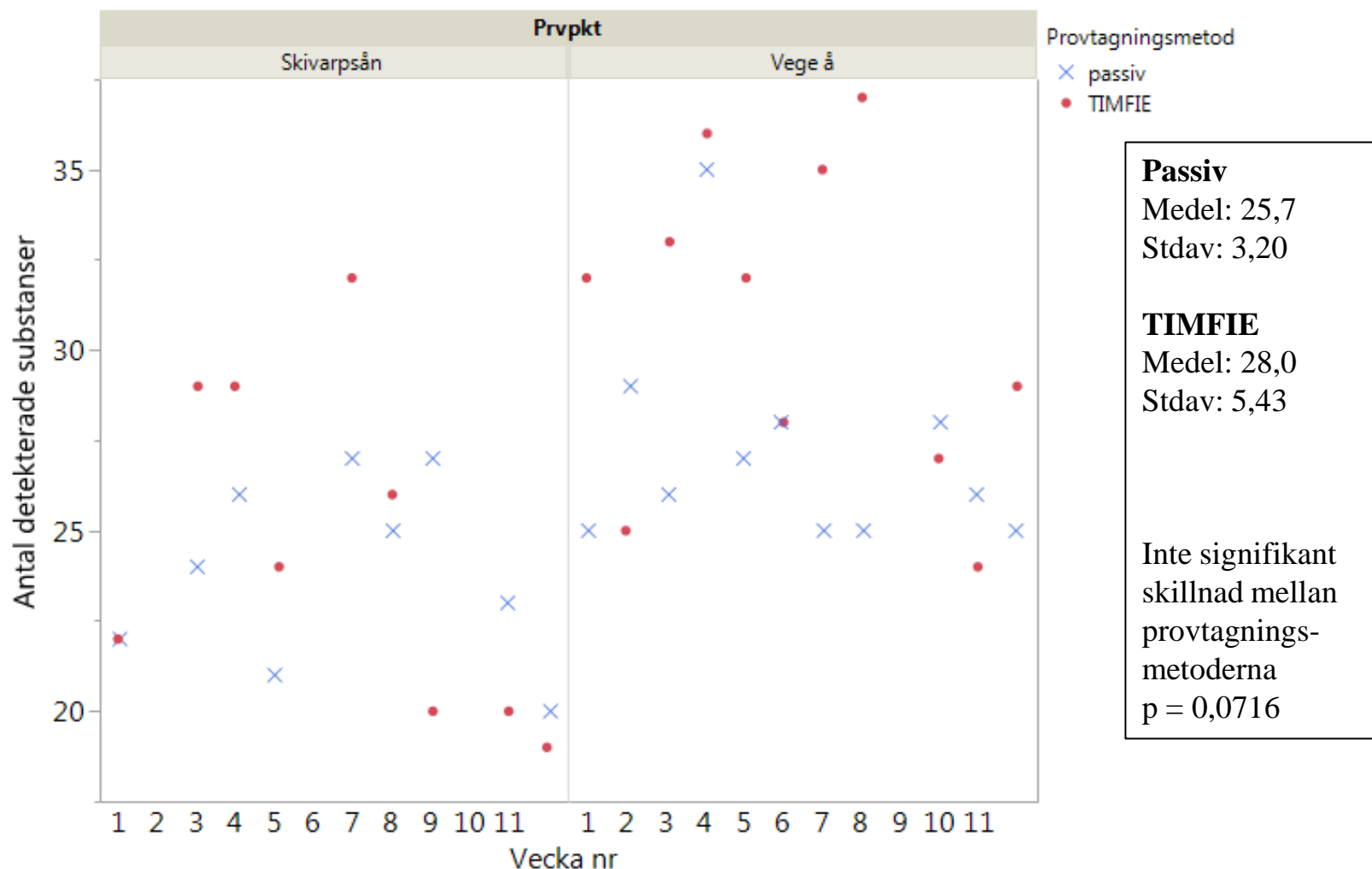
Passiv provtagning vs TIMFIE

- 1 vecka tidsintegrerat för båda metoderna
- Vege å och Skivarpsån
- maj, juni, september
- 20 prover per metod
- 72 substanser (varav 9 inte kunde kvantifieras i passiva prover)



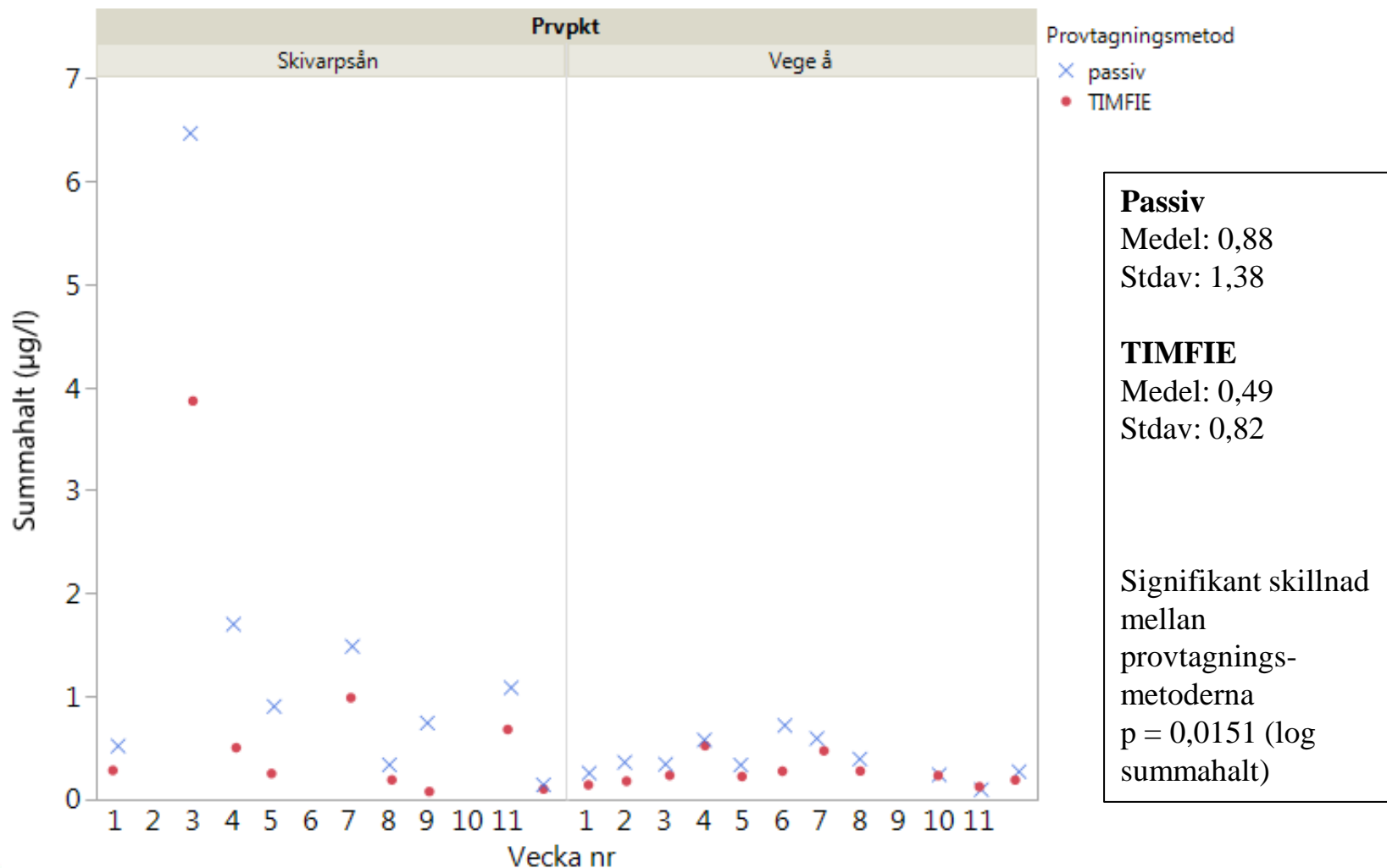
Passiv provtagning vs TIMFIE

Antal substanser per prov



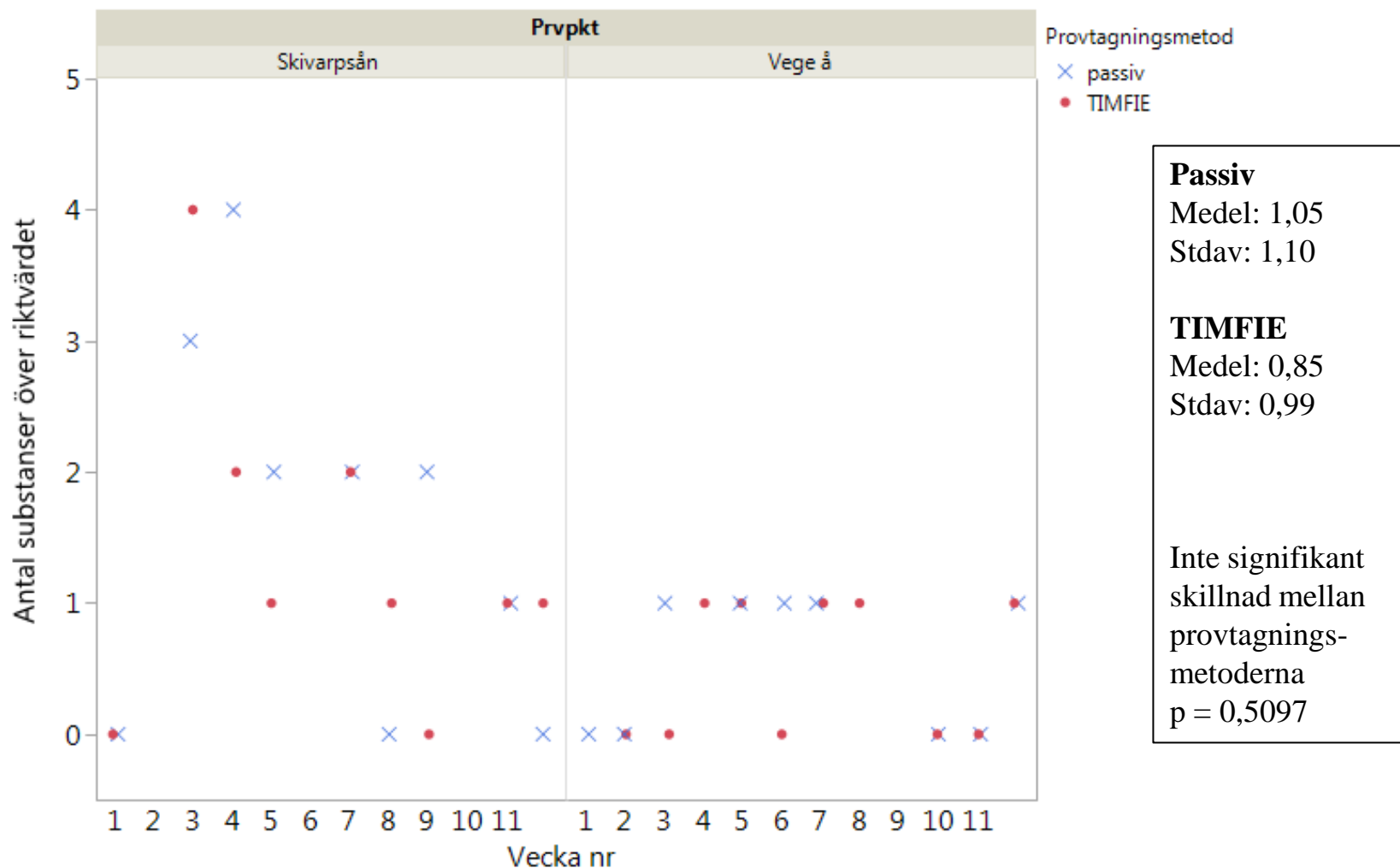
Passiv provtagning vs TIMFIE

Summahalt per prov

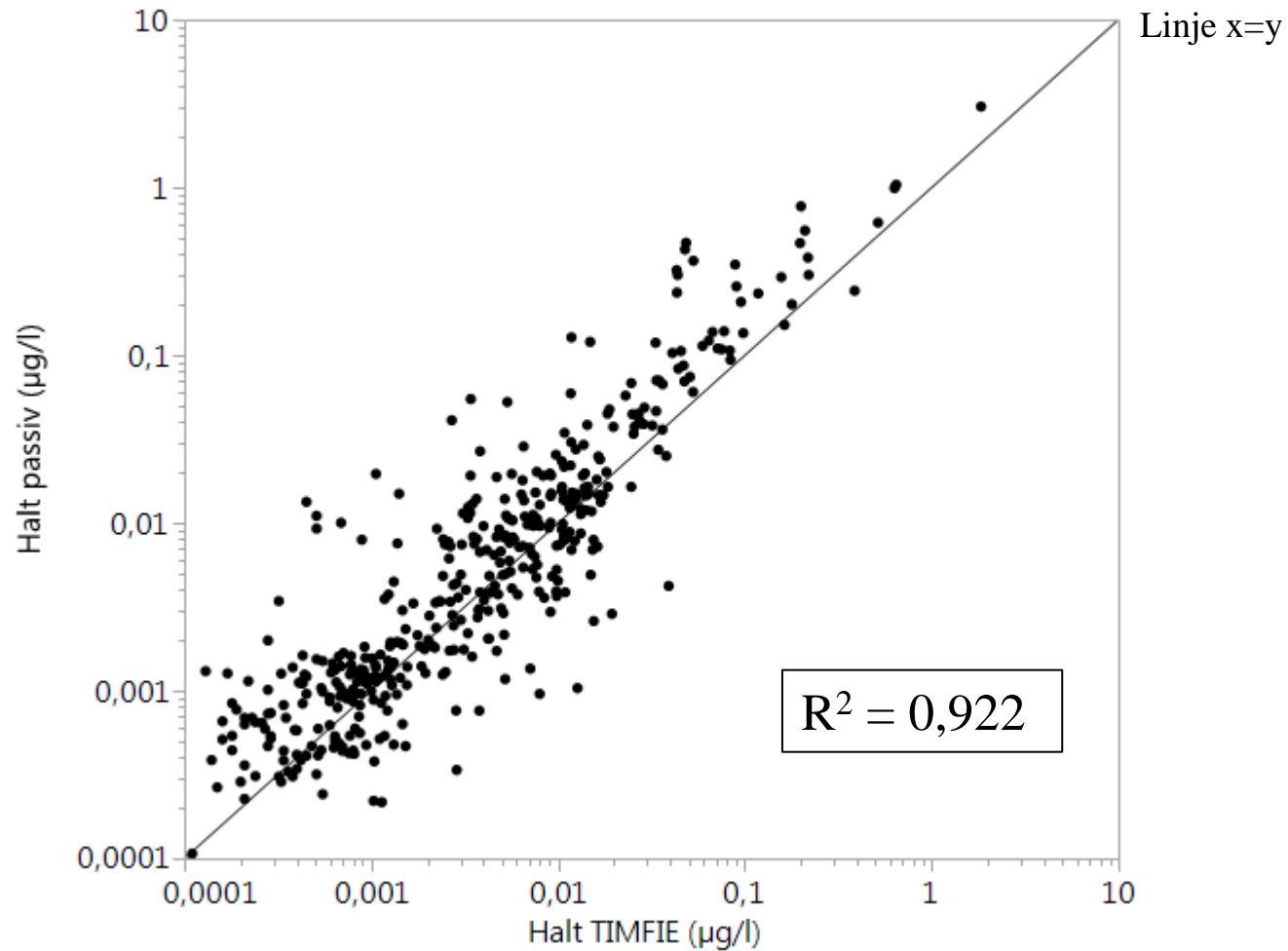


Passiv provtagning vs TIMFIE

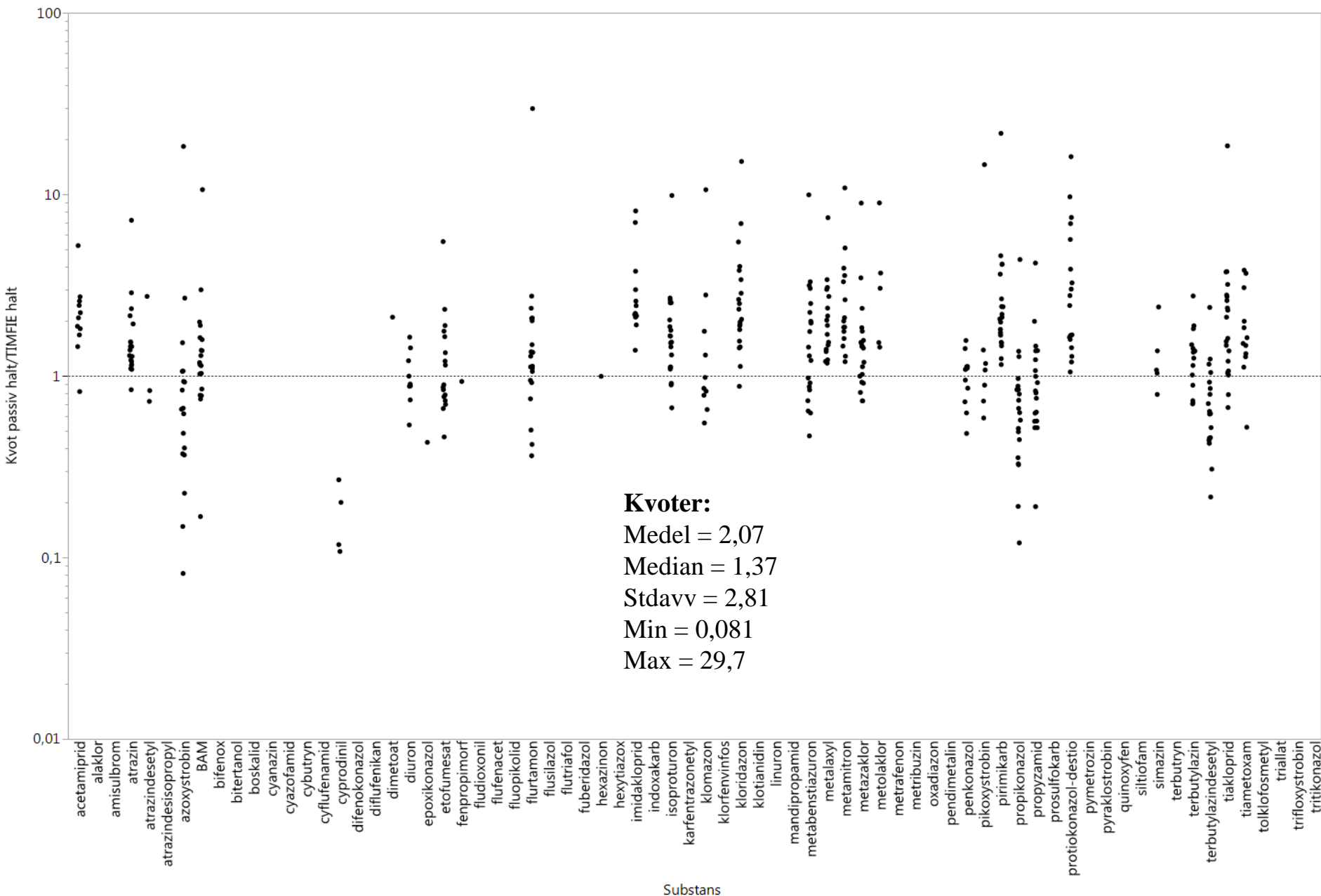
Antal substanser över riktvärdet per prov



Passiv provtagning vs TIMFIE



Passiv provtagnings vs TIMFIE



Jämförelser mellan metoder

- Ca dubbelt så många substanser kunde detekteras med tidsintegrerad provtagning jämfört med momentanprovtagning
- Summahalter och överskridande av riktvärden uppvisar mindre skillnader
- Lägre detektions- och kvantifieringsgränser i de tidsintegrerade metoderna
- Relativt bra samstämmighet i antal detekterade substanser och koncentrationer mellan passiv provtagning och TIMFIE, varierar dock per substans
- Inga statistiskt signifikanta skillnader mellan metoderna i antal substanser över riktvärdet

- Utkast till resultat till en rapport
 - Vilka resultat och vilken typ av redovisning skulle vara mest intressant för er?
 - Vi tar gärna emot reflektioner nu eller senare via e-post eller telefon
- Upprepad provtagning under 2016 i 9 av åarna från screeningen 2015 - mellanårsvariation

Diskussionsfrågor

- Vad har ni för erfarenheter, vad brottas ni med för problem?
- Har ni testat passiva provtagare? Hur var resultaten? Vilken sort? Etc
- Andra provtagningsmetoder?
- Finns intresse för fortsatt utveckling av TIMFIE eller annan tidsintegrerad provtagning?
- Finns intresse för flödesinitierad provtagning för akuttoxicitet och jämförelse med MAC-EQS?
- Hur ska vi skriva rapporten för att den sak vara så användbar som möjligt?
- Vilka pesticidmätningar utförs utanför vattenförvaltningen och vilka krav eller önskemål finns där?
 - T.ex. vattenproducenter
- Vad används data till utanför vattenförvaltningen? Vad har de för behov?
 - T.ex. KemI
- Övrigt?