

Miljøstyrelsens suspect screening af grundvand 2022

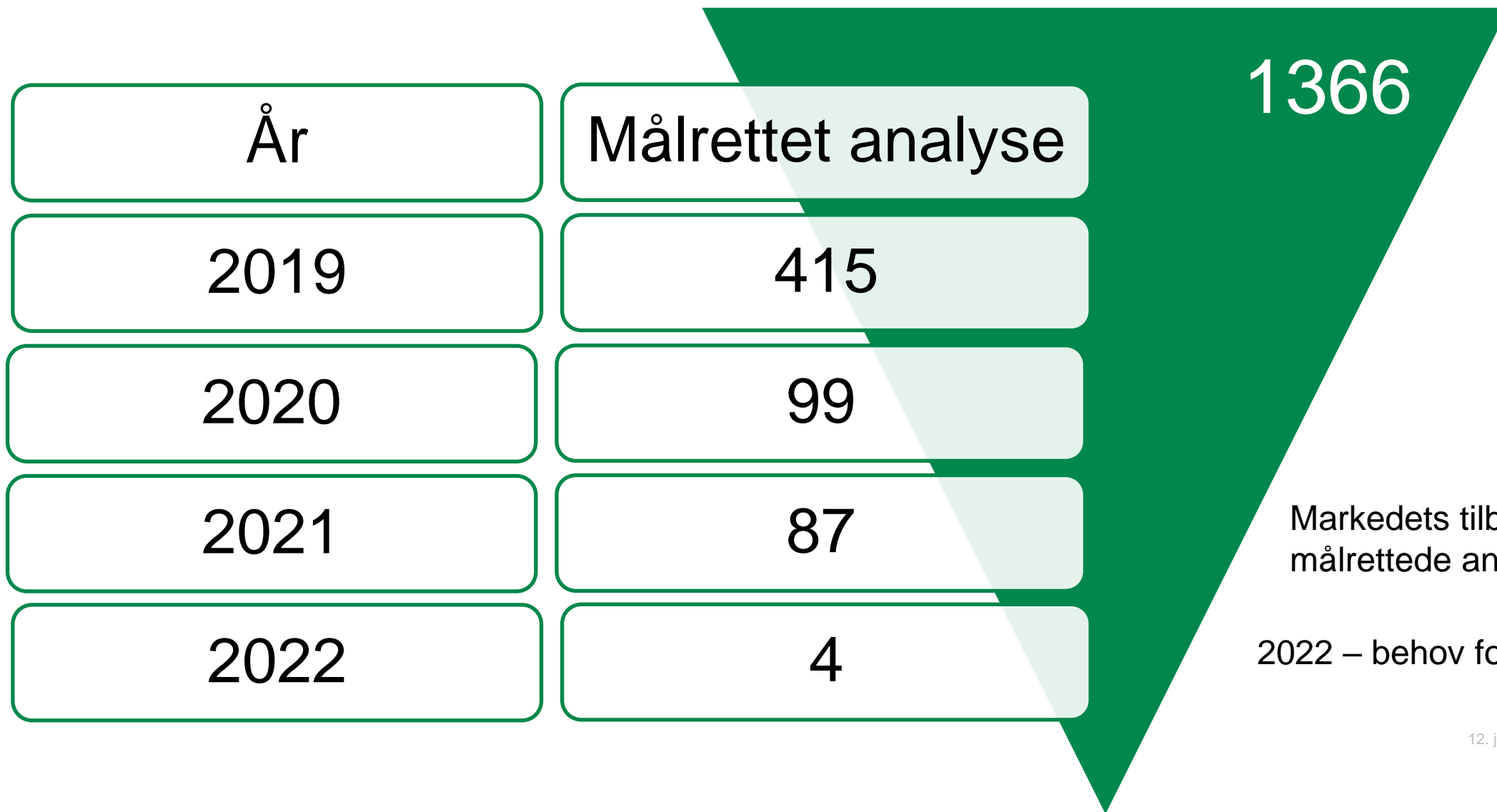


Natur & Miljø-konference
30. maj 2023
Helle Rüz Hansen
Signe Bonde Rasmussen
Linda Tarp Iversen
Nanna Linn Jensen
Torben Wandall

Masse-screening

- "Screening for flere stoffer i grundvandsovervågningen" er finansieret af Tillægsaftale til Aftale om Pesticidstrategi 2017-2021.
- Fokus - pesticider og deres nedbrydningsprodukter.
- Formålet er at sikre bedre og mere dækkende overvågning af det danske grundvand, til videngrundlag og til EU rapportering ifbm. Vandramme- og Nitratdirektiv
- Og i sidste ende mhp. at sikre rent grundvand og en høj drikkevandskvalitet
 - der er tilføjet en række nye parametre til drikkevandskontrollen på baggrund af resultater fra massescreening.

Pesticid "masse"-screeningerne gennem årene



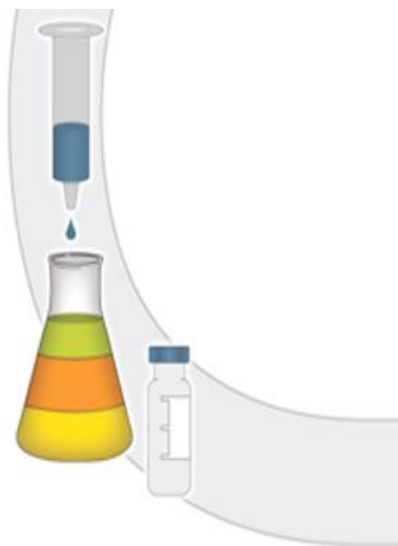
12. juni 2023



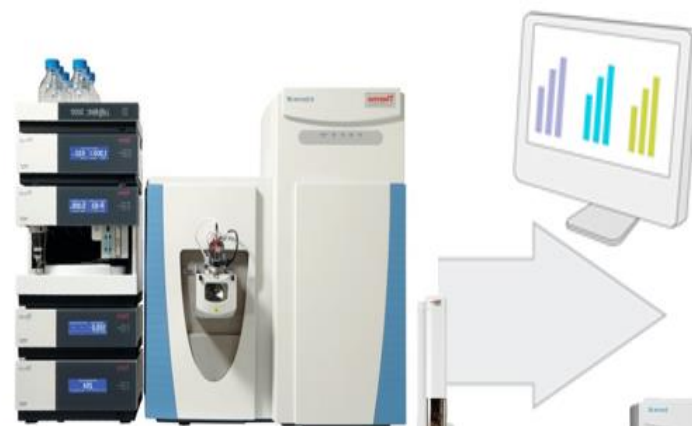
Ny strategi: Screening med højt opløselig massespektrometri (HRMS)

Massespektrometrisk screening af kemiske stoffer 100 – 2000 Da
På komplementære analyseplatforme - Alle stoffer kan IKKE måles med én metode

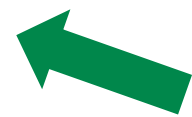
Prøveforberedelse
f.eks. fjernelse af
salt eller
opkoncentrering.



Væske kromatografi — (LC-HRMS)



Gas kromatografi — (GC-HRMS)



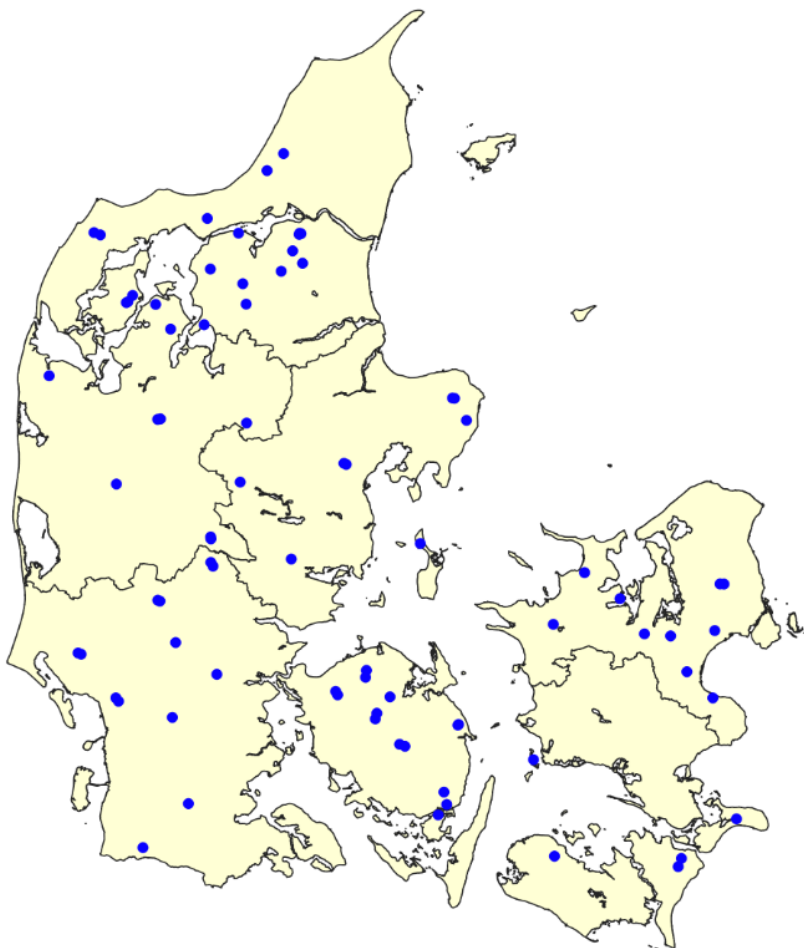
Udbud på Suspect screening af listens 1366 stoffer

Vurderingskriterierne var 100% kvalitative

Kategori	Emne (vægtning)	Formål
Metode	Study design (40%)	At sikre størst mulig dækning af listens stoffer og kvaliteten af projektet.
Metode	Dataindsamling (10%)	At sikre kvaliteten af dataopsamling
Metode	Dataanalyse (40%)	At sikre kvaliteten af databehandlingen for stof-identifikation og kvantificering
Resultater	QA/QC-målinger (10%)	Kvalitetssikring (brug af QC, blanke, interne standarder osv)

Suspect screening 2022

Aarhus Universitet – Institut for Miljøvidenskab



81 boringsindtag

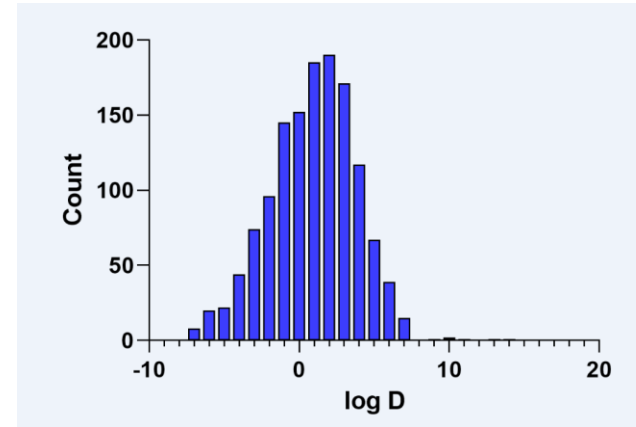
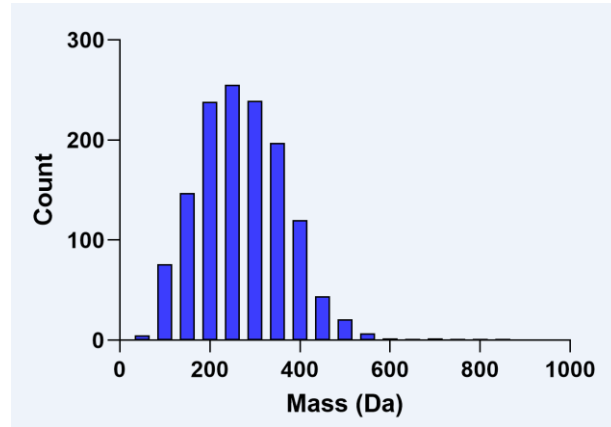
I deres udvælgelse blev der lagt vægt på sandsynligheden for at finde kendte pesticidstoffer (der er fundet mellem 1-5)

Mest fundne i Danmark
N, N-dimethylsulfamid (DMS – Sc 1655)
Desphenyl-chloridazon (Sc 1534)
2,6-Dichlorobenzamid (BAM – Sc 438)
1,2,4-triazol (Sc 748)
Desethyldeisopropyl-atrazin (DEIA - Sc 97)

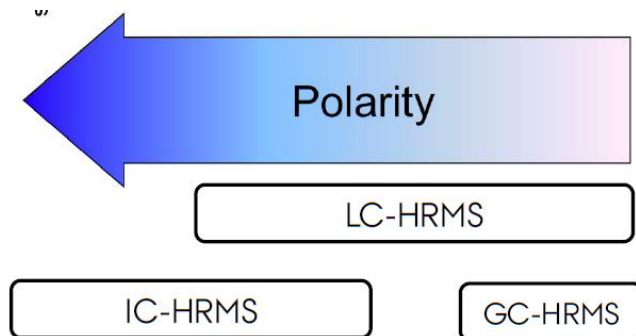


Rationale og tilgang

Suspect list: 1366 pesticider/metabolitter



Analyse platforme



Forventet inklusion i analysen:

Level 1: 670 (in house bibliotek)

Level 2: 278 (eksterne biblioteker)

Level 3: resterende baseret på in-silico MS2 database (CFM-ID)

Analyseplatforme

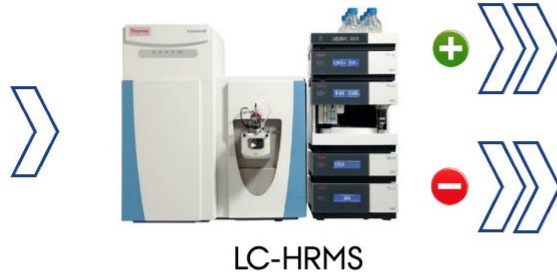
81 prøver + 25 triplikater

+ QC & blank

131 samples/platform



Groundwater
(Direct)



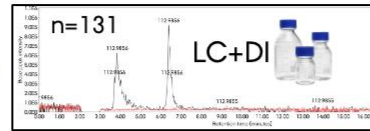
LC-HRMS



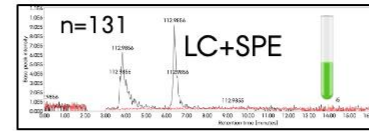
IC-HRMS



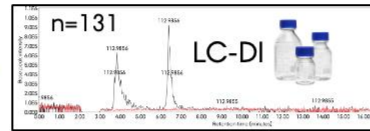
GC-HRMS



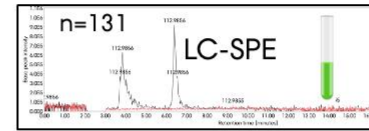
LC+DI



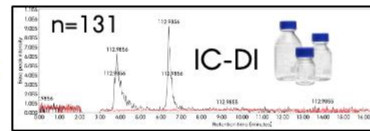
LC+SPE



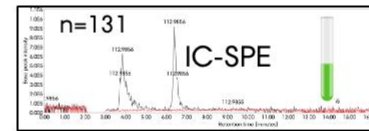
LC-DI



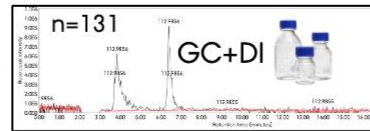
LC-SPE



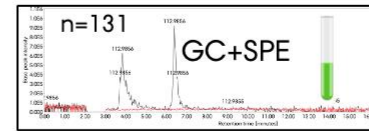
IC-DI



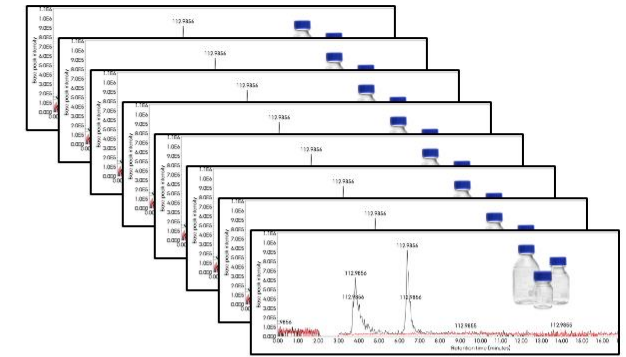
IC-SPE



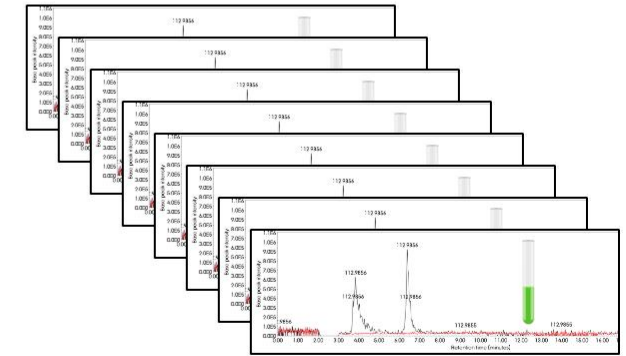
GC+DI



GC+SPE



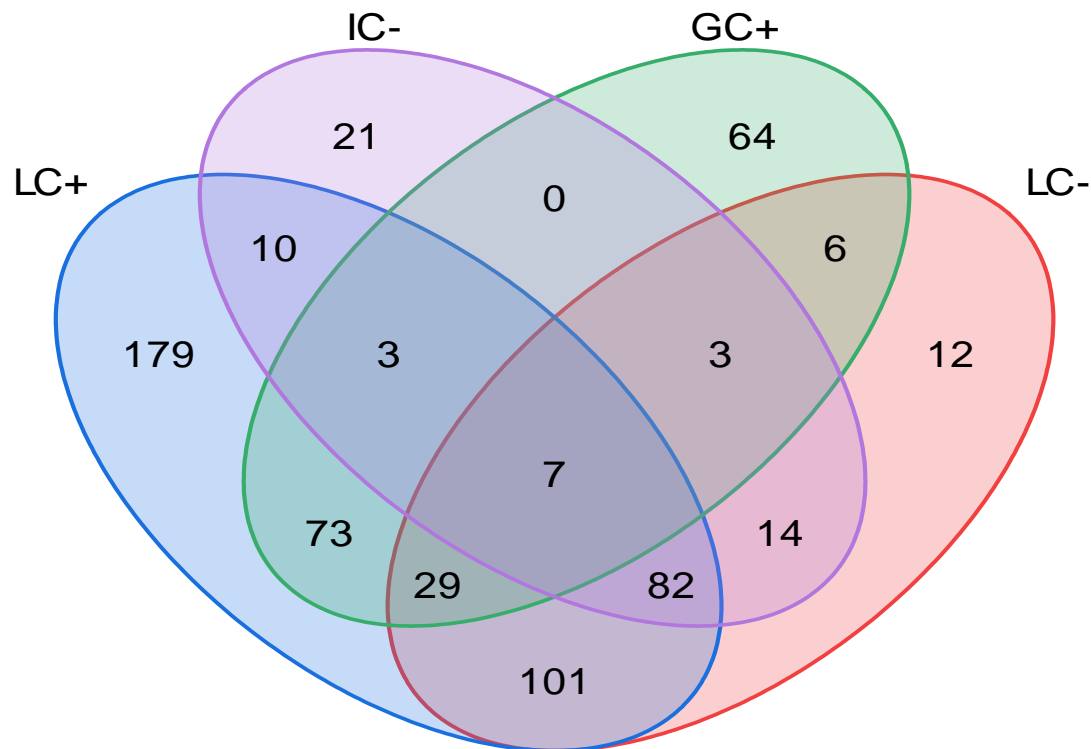
524 sample files



524 sample files

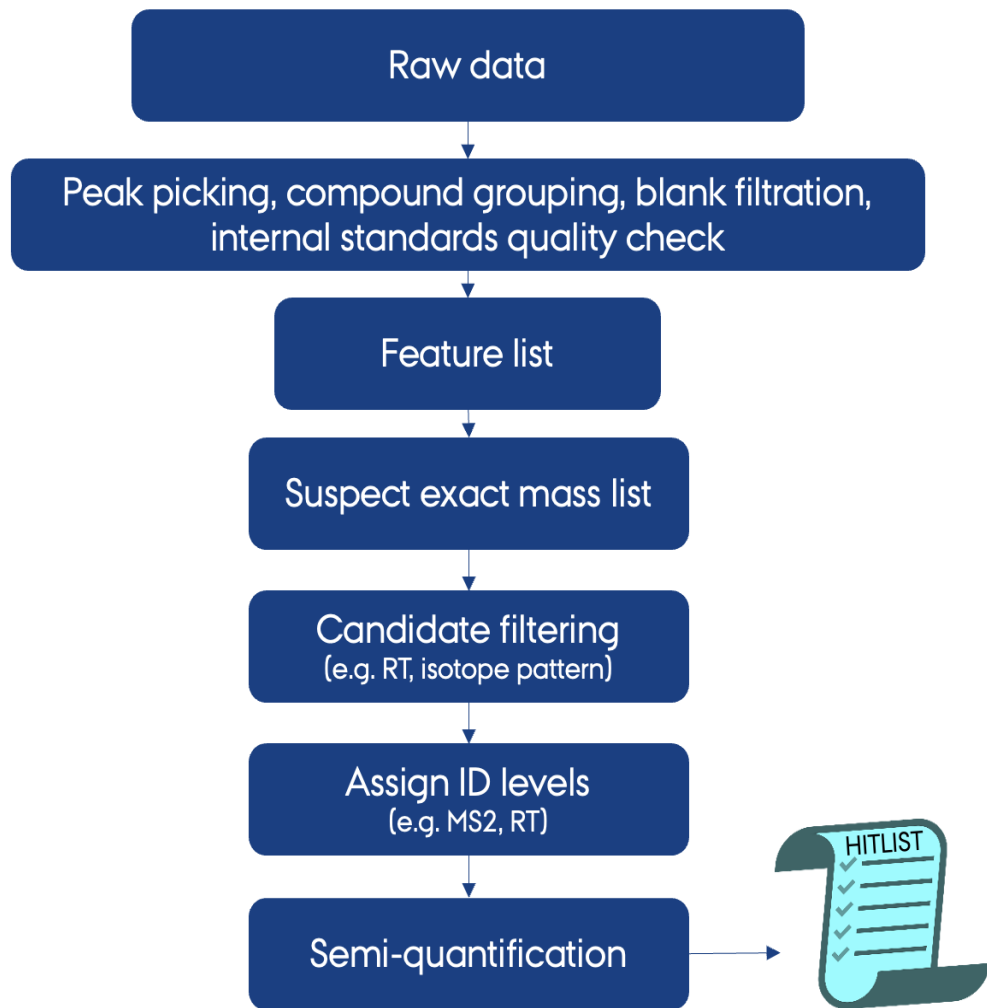


Hvad inkluderer metoderne?

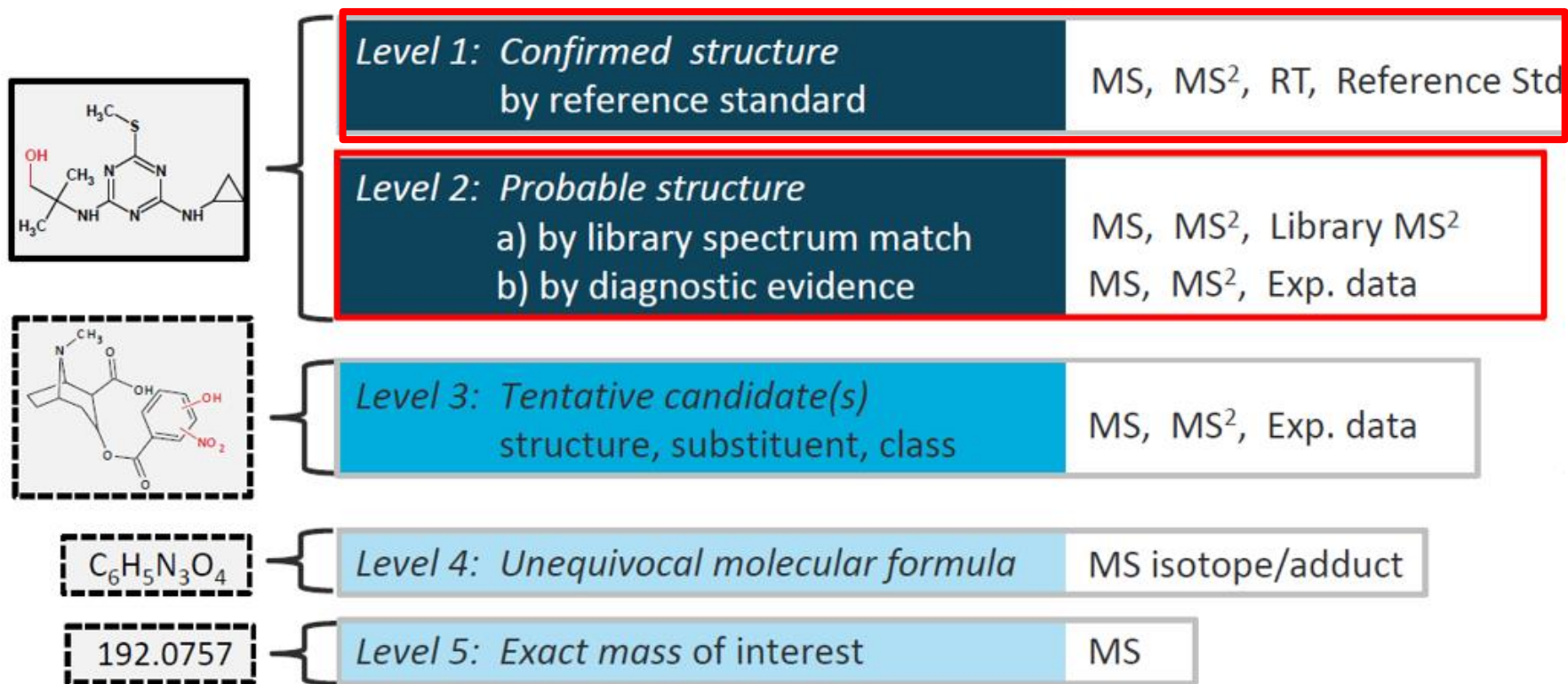


- Af de 670 kemiske standarder kunne 604 analyseres på de 8 analyseplatforme (90%).
- 73% af de tilgængelige standarder var inkluderet i metoderne inkl. prøveforberedelse.
- Da der kun findes standarder for 670 af de 1366 stoffer, vides det ikke om stofferne uden en kemisk standard reelt er inkluderet i metoden, da påvisning af disse vil afhænge af stoffernes reelle forekomst i prøverne.

Data behandling og søgning efter "suspects"



Identifikation



1. Identifikation ved brug af standarder i laboratoriet (670)

2. Identifikation fra eksisterende eksterne databaser

- Der må ikke være nogen tvetydighed mellem forbindelsen af interesse og isobariske forbindelser.
- I det tilfælde, hvor en sammensat top ikke kan defineres præcist på basis af både retentionstid og MS²-spektrum på grund af isobariske interferenser, nedgraderes stoffet til niveau 2.



Kvantificering

1. Lineær regression

Kvantificering af niveau 1-stoffer ved lineær regression af matrix-matched standardadditionskurver normaliseret mod de tilføjede isotop-mærkede interne standarder.

Hvis kalibreringskurvens $R^2 < 0,90$, blev den semikvant model anvendt.

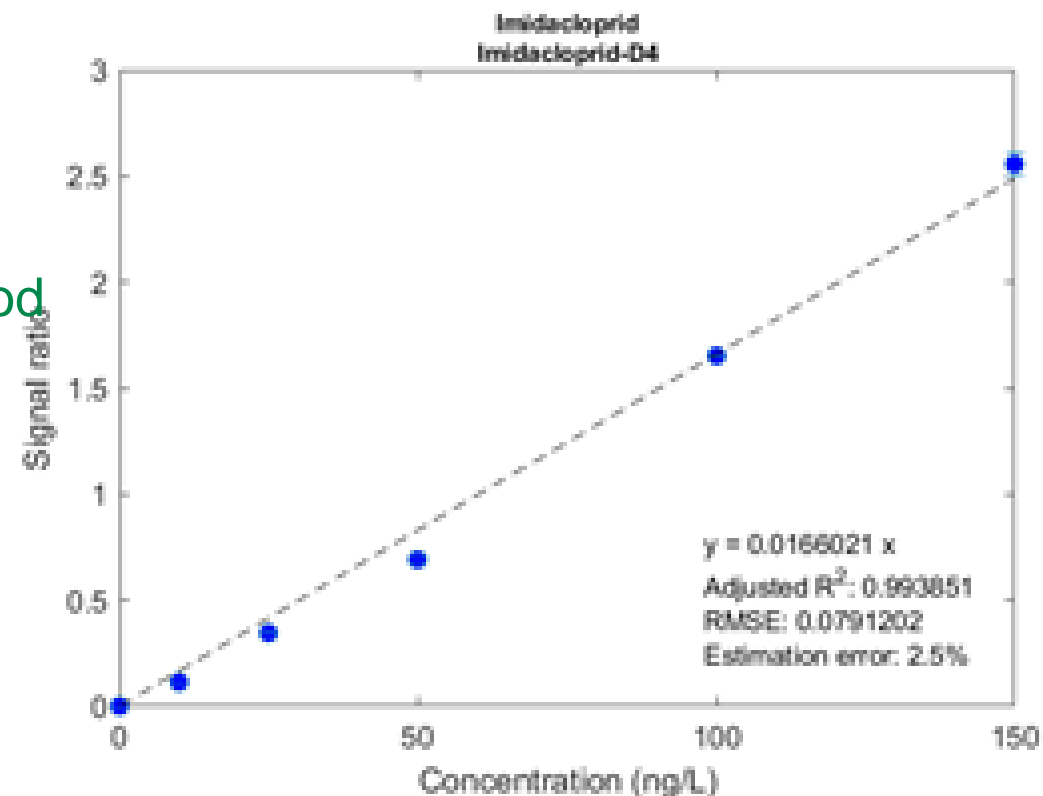
LOD = 0,1 – 64.245 ng/L
Usikkerhed op til 10%

2. Semi-kvantificering

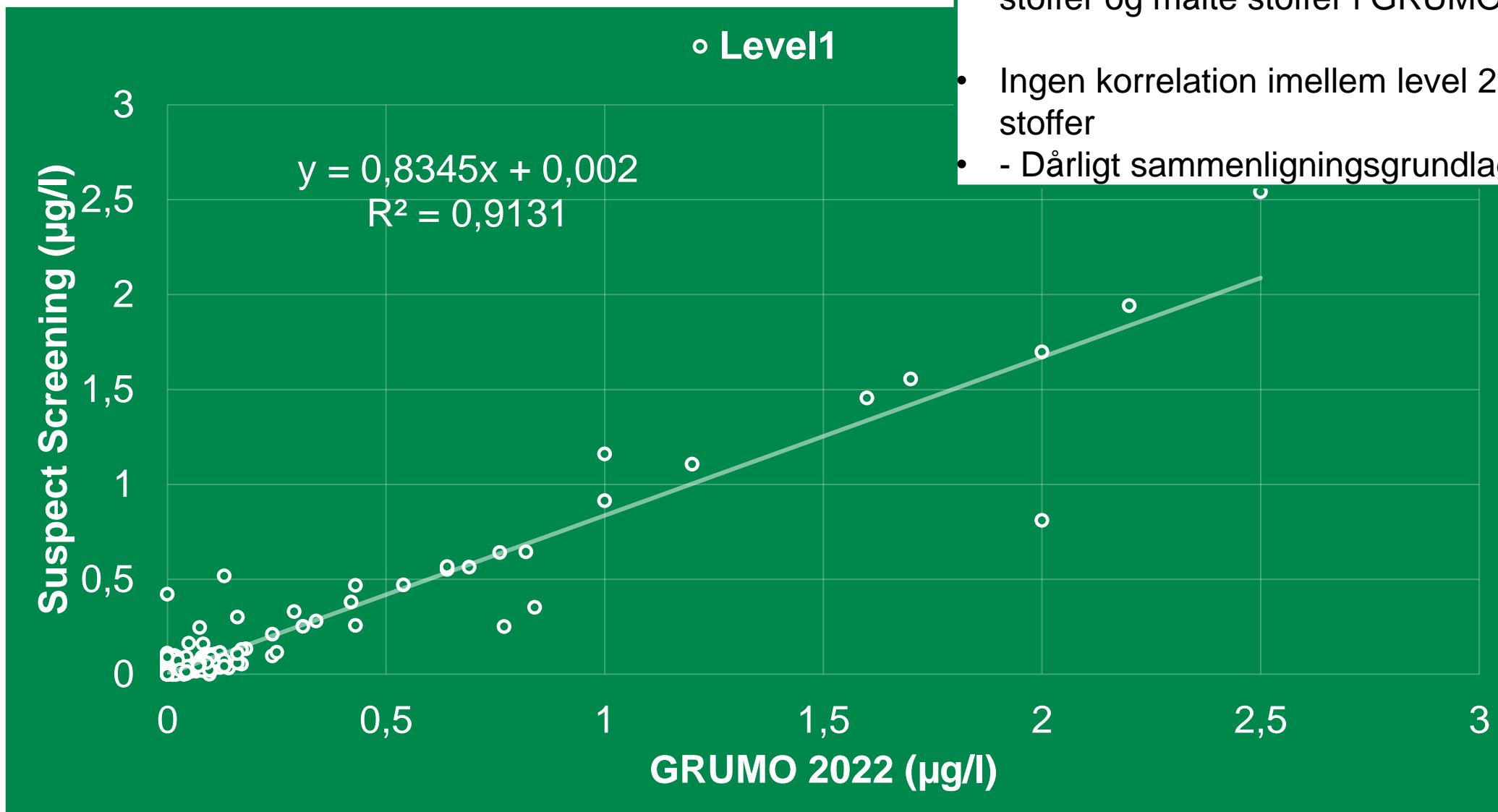
Prediction model fra Quantum Analytics (www.quantem.co)

Usikkerhed faktor 5,4.

Dvs. hvis koncentration er estimeret til 100, kan den være ml 19 og 540.

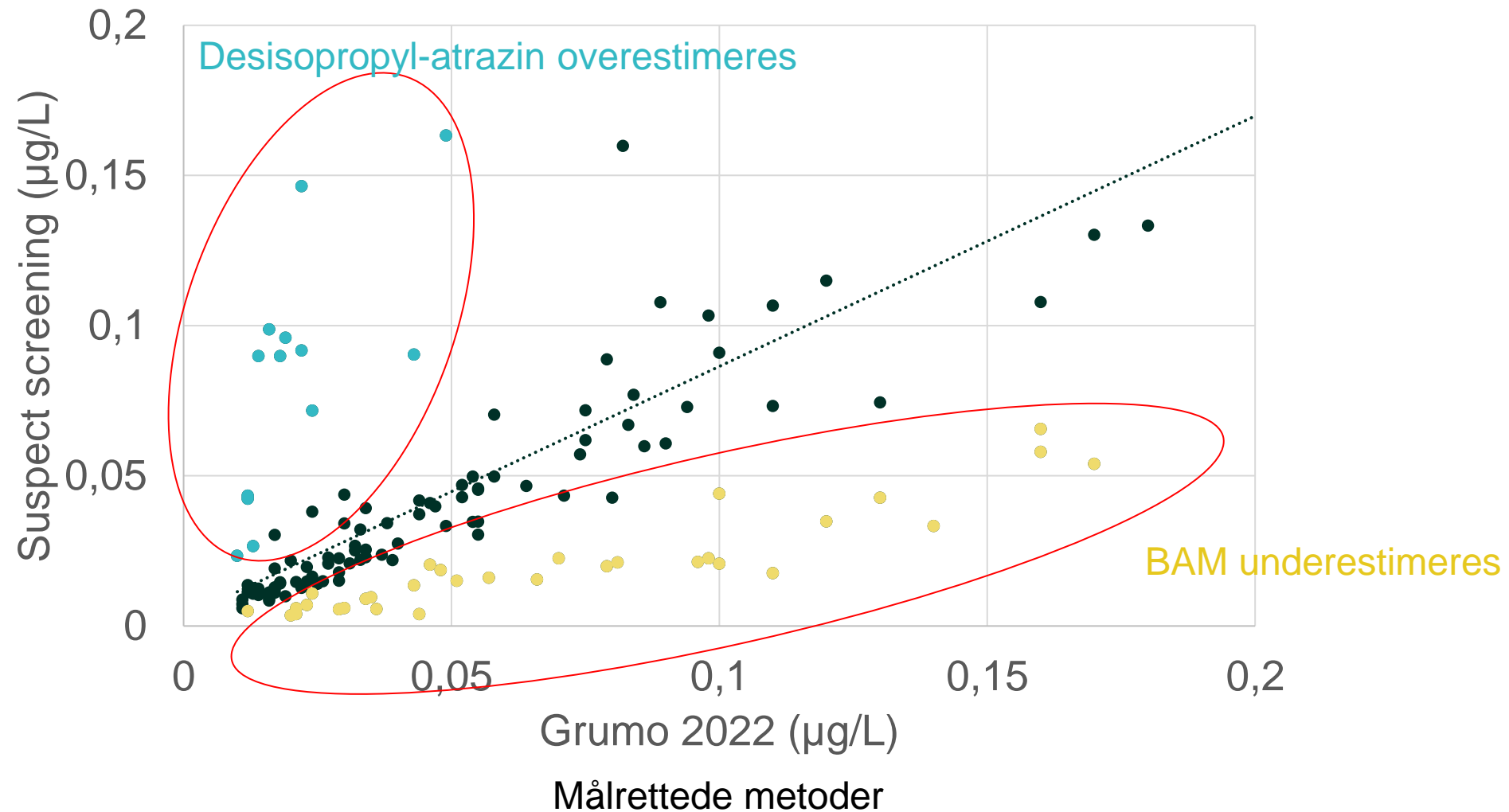


Kan metoden bruges til kvantificering?

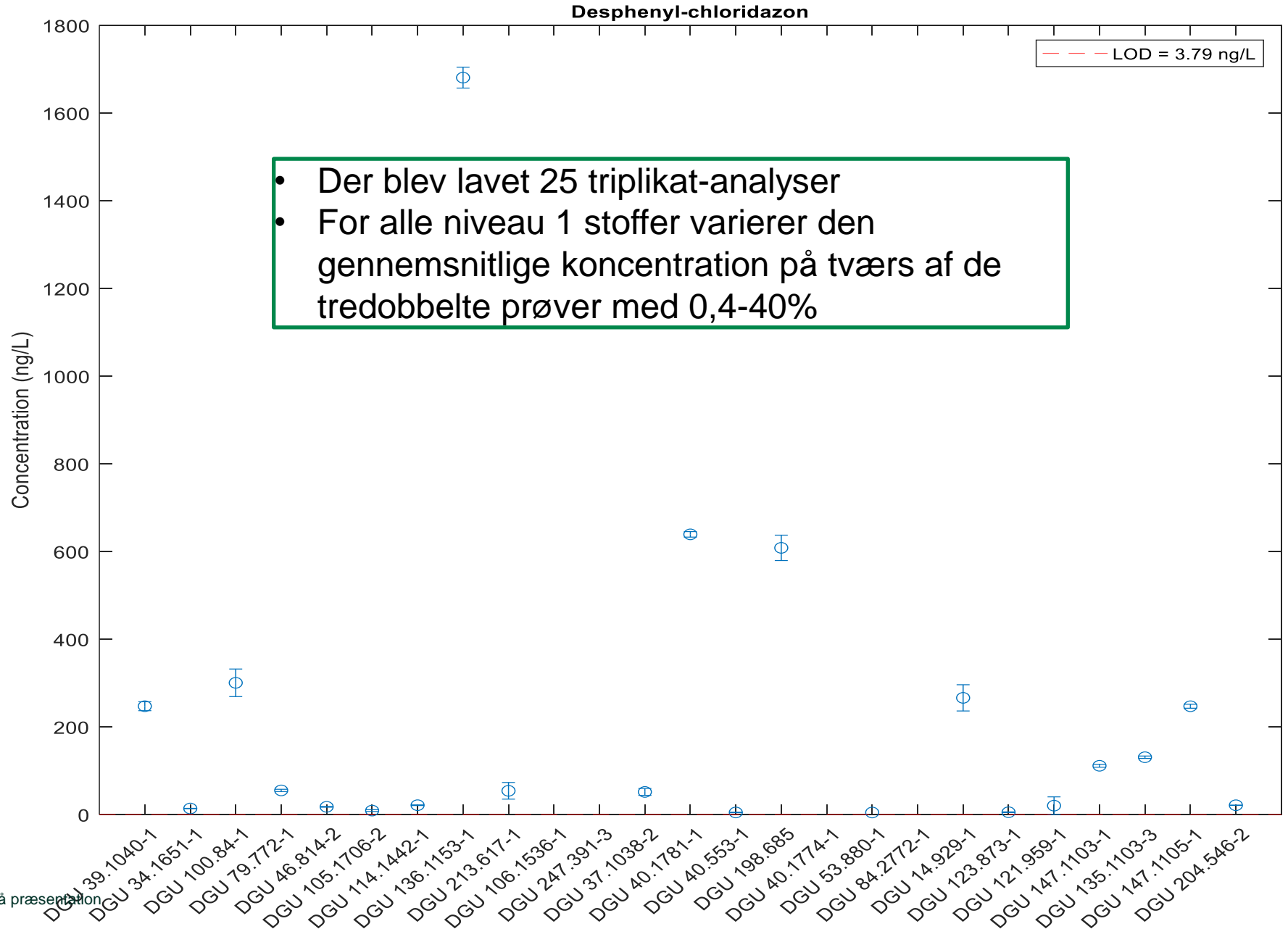


- Grafen viser korrelation ml. niveau 1 stoffer og målte stoffer i GRUMO
- Ingen korrelation imellem level 2 stoffer
- - Dårligt sammenligningsgrundlag

Korrelation ml. niveau 1 stoffer og målte stoffer i GRUMO (lavt område)



Reproducerbarhed



Foreløbig status for konklusion

- Kvalitetssikring og databehandling er igangværende....
- Metoderne har dækket et bredt spektrum af kemiske stoffer (73% af tilgængelige standarder),
 - men vi kan ikke sige noget om de stoffer, vi ikke har standarder for (medmindre der er fund i prøverne).

At ét stof ikke er fundet, betyder ikke nødvendigvis at det ikke er der !
- Supect screening (og NTS) har et højt potentiale i forhold til at finde ”nye” stoffer, som der ikke findes en målrettet metode for.
- **Niveau 1-stoffer**
 - Sammenlignelig identifikations-sikkerhed som med traditionel målrettet analyse
 - Sammenlignelige kvantitative data med traditionel målrettet analyse
- **Niveau 2-stoffer**
 - Kvalitative data
 - Kan ikke understøtte regulering direkte uden yderligere data.
 - Kan f.eks. bruges til at prioritere, til hvilke stoffer der ønskes udviklet kvantitative analysemetoder