



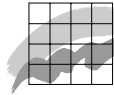
Danmarks Miljøundersøgelser  
Miljøministeriet

# Pesticider 2 i overfladevand

Metodeafprøvning

*Faglig rapport fra DMU, nr. 383*





Danmarks Miljøundersøgelser  
Miljøministeriet

---

# Pesticider 2 i overfladevand

Metodeafprøvning

*Faglig rapport fra DMU, nr. 383  
2001*

*Bente Nyeland  
Birte Lindholm Kvamm  
Afdeling for Miljøkemi*

# Datablad

Titel:	Pesticider 2 i overfladevand	
Undertitel:	Metodeafprøvning	
Forfatter:	Bente Nyeland & Birte Lindholm Kvamm	
Afdeling:	Afdeling for Miljøkemi	
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 383	
Udgiver:	Miljøministeriet Danmarks Miljøundersøgelser©	
URL:	<a href="http://www.dmu.dk">http://www.dmu.dk</a>	
Udgivelsestidspunkt:	December 2001	
Faglig kommentering:	Jytte Molin Christensen	
Layout:	Majbritt Pedersen-Ulrich	
Bedes citeret:	Nyeland, B. & Kvamm, B. 2001: Pesticider 2 i overfladevand. Metodeafprøvning. Danmarks Miljøundersøgelser. 48s. -Faglig rapport fra DMU, nr. 383	
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.	
Sammenfatning:	DMU har den 29. september 1999 afholdt en metodeafprøvning: Pesticider 2 i overfladevand. Der var tilmeldt 17 danske og udenlandske laboratorier i metodeafprøvningen. Prøvningen omfattede 32 pesticider i overfladevand fra en sjællandsk sø. Koncentrationsniveauet for hver komponent var på 0,025 – 0,205 µg/l. Resultaterne blev vurderet ud fra et statistisk program baseret på ISO Guide 5725.	
Frie emneord:	Pesticider 2, metodeafprøvning, overfladevand	
ISBN:	87-7772-650-2	
ISSN (trykt):	0905-815x	
ISSN (elektronisk):	1600-0048	
Papirkvalitet og tryk:	Cyclus Office, 100 % genbrugspapir. Grønagers Grafisk Produktion AS. Denne tryksag er mærket med det nordiske miljømærke Svanen.	
Sideantal:	48	
Oplag:	200	
Pris:	kr. 75,- (inkl. 25% moms, ekskl. forsendelse)	
Internetversion:	Rapporten kan også findes som PDF-fil på DMU's hjemmeside <a href="http://Faglige-rapporter.dmu.dk">http://Faglige-rapporter.dmu.dk</a>	
Købes i boghandelen eller hos:	Danmarks Miljøundersøgelser Postboks 358 Frederiksborgvej 399 DK-4000 Roskilde Tlf.: 46 30 12 00 Fax: 46 30 11 14	Miljøbutikken Information og Bøger Læderstræde 1 DK-1201 København K Tlf.: 33 95 40 00 Fax: 33 92 76 90 <a href="mailto:butik@mem.dk">butik@mem.dk</a> <a href="http://www.mem.dk/butik">www.mem.dk/butik</a>



# Indhold

Forord 5

1 Indledning 7

2 Tilrettelæggelse af metodeafprøvningen 9

3 Statistisk databehandling 11

4 Resultater og kommentarer 13

5 Referencer 15

6 Bilagsoversigt 17

Danmarks Miljøundersøgelser 47

Faglige rapporter 48



## Forord

Danmarks Miljøundersøgelser har som Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Miljøfremmede Stoffer afholdt en metodeafprøvning af pesticider: Pesticider 2 i overfladevand. Metodeafprøvningen blev afholdt for midler stillet til rådighed af Miljøstyrelsen (Pesticidafgiftsmidler).

De inviterede laboratorier har hver bidraget til projektet med egne ressourcer til brug ved analyse af prøver og afrapportering af resultaterne. De aktuelle pesticidkomponenter indgår alle i det reviderede overvågningsprogram NOVA 2003.





# 1 Indledning

Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Miljøkemi, har efter aftale med Miljøstyrelsen udført en metodeafprøvning: Pesticider 2 i overfladevand, den 29. september 1999. Afprøvningen omfattede 32 pesticider. Matricen var søvand, som var filtreret gennem udglødet glasuld. Matricen var ukonserveret, men tilsat metsulfuron-methyl og esfenvalerat. Laboratorierne skulle selv tilsætte de øvrige komponenter til matricen ved hjælp af en vandig stofblanding, som ledsagede den tilsendte matrice. Der blev udført en kontrol af indholdet af pesticider i matrice og i den vandige stofblanding.



## 2 Tilrettelæggelse af metodeafprøvningen

Der var tilmeldt 17 danske og udenlandske laboratorier, heraf afleverede 12 laboratorier resultater. De udsendte prøver blev analyseret med laboratoriernes egne analysemetoder.

Metodeafprøvningen blev tilrettelagt således at de væsentlige led i afprøvningen var i overensstemmelse med anvisningerne i ISO/TEC guide 43-1: 1997.

Der blev udsendt 6 prøver som tre prøvepar, i hvilke komponenterne var til stede i indbyrdes forskellige koncentrationsniveauer. Hver prøve bestod dels af en vandig matrice, som var ca. 3 liter filtreret søvand og dels et vandigt koncentrat indeholdende de relevante komponenter. Efter modtagelse af prøverne og før en oparbejdning af prøverne skulle laboratorierne spike søvandet med det medsendte, vandige koncentrat ved en kvantitativ overførsel af hele mængden af koncentrat til matricen. (Bilag 1).

**Tabel 1.**

<b>Prøve</b>	<b>Koncentrationsniveau efter spike (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>
E og F	0,025 – 0,051
A og C	0,026 – 0,082
B og D	0,027 – 0,205

Den gravimetriske koncentration af de enkelte komponenter i stamopløsningen til brug ved fremstilling af de vandige koncentrat fremgår af kopi af certifikater fra leverandørerne Promochem og Dr. Ehrenstorfer G.m.b.H. (Bilag 2). Ved brug af teori for usikkerhedsbudgetter (ref. 2) (Guide to Expression of Uncertainty of Measurement ISO Geneva 1995, 1. edition), er den kombinerede, relative standardusikkerhed på den nominelle værdi angivet.

Prøvefremstillingen på Referencelaboratoriet er beskrevet i Bilag 3.

Matricen blev testet for indhold af relevante komponenter af Referencelaboratoriet (Bilag 4).

Laboratoriernes foreløbige resultater (resultat ark) blev udsendt den 2. december 1999.

I resultat arkene indgik oplysninger om prøveparrenes gennemsnitlige værdi, nominel værdi, afvigelse fra nominel værdi samt relativ standard deviation (udtrykt som intermediær repeterbarhed) for hvert laboratorium og for hver komponent.

Endelig blev antallet af analyserede komponenter samt gennemsnitlig afstand fra nominel værdi og gennemsnitlig RSD% angivet for hvert labo-

ratorium. Laboratorierne havde desuden mulighed for at kommentere egne resultater (Bilag 5).

Den samlede databehandling af resultaterne blev foretaget ved anvendelse af DHI's statistiske program. Bilag 8.

### 3 Statistisk databehandling

Den samlede databehandling af resultaterne blev foretaget ved brug af den del af DHI's statistiske program, som er baseret på ISO Guide 5725 (*DS/ISO 5725, 1995 samt Spliid, 1994*). Databehandlingen fremgår af Bilag 8. I Bilag 6 findes en kort gennemgang af statistikken og i Bilag 7 findes en symbolforklaring over de anvendte forkortelser og symboler.

Der blev udført Cochran's og Grubb's outliertest på datamaterialet. Laboratorier, der er identificeret som outliers eller stragglers, er markeret i Youden plottene. Outliers er udelukket fra den videre databehandling.

Koncentrationen af hver komponent i hver prøve er tildelt en nominel værdi. Denne værdi er fremkommet ved brug af de gravimetriske værdier for hver komponent i hvert sæt koncentratet multipliceret med den relevante fortyndingsfaktor. Den nominelle værdi er kontrolleret ved Referencelaboratoriets homogenitetstest.



## 4 Resultater og kommentarer

Fristen for aflevering af analyseresultater var sat til den 29. oktober 1999. Resultaterne blev afrapporteret dels elektronisk på diskette og dels i en papirkopi.

Laboratoriernes resultater fremgår af Bilag 8. Heri indgår blandt andet en grafisk fremstilling af resultaterne som Youden plot.

Der har været anvendt forskellige analysemetoder til oparbejdning og analyse af prøverne. Størstedelen af laboratorierne har anvendt en form for fastfase ekstraktion til oparbejdning af prøverne. Desuden er der benyttet væske-væske ekstraktion til enkelte komponenter med efterfølgende brug af LC-MS og GC-MS metoder til kvantificering af stofferne.

Ud af de 12 deltagende laboratorier har 2 laboratorier udført analyse af alle 32 pesticid komponenter i de 6 prøver.

Samtlige laboratorier har udført analyserne med relative standard afvigelser RSD% (intermediær repeterbarhed) på 0 - 73% for prøvepar E/F , på 0 - 107% for prøvepar A/C og på 0 - 64 % for prøvepar B/D . Hvis de fundne relative standard afvigelser sammenlignes med de fundne relative standardafvigelser for identiske komponenter i samme koncentrationsniveau i drikkevand (*ref 4, ref 5*) ses en tydelig forskel med forhøjede standardafvigelser i overfladevand.

Med hensyn til procentvis afvigelse fra nominel værdi ses der for visse komponenter en afvigelse på mere end 500%. Der bør her tages hensyn til, at nogle pesticider er påvist at forekomme i den uspikede matrice, hvilket kan medføre en forskudt nominel værdi. Dette gælder overvejende for de komponenter, hvor forskydningen af den nominelle værdi er af samme størrelse i samtlige tre koncentrationsniveauer.

Den anvendte matrice var filtreret søvand, tilsat en kendt mængde metsulfuron-methyl og esfenvalerat. Matricen er særskilt kontrolleret for indhold af disse pesticider. Af kontrolanalyserne samt af placeringen af laboratorierne analyseresultater i Youden plottene ses ingen systematisk forøget tilstedeværelse af enkelt komponenter i prøverne. Derimod ses lavere værdier end svarende til den nominelle værdi for visse grupper af pesticider, tydeligst ses dette for 'drinerne'.

Matricens indhold af de relevante pesticider fremgår af Bilag 4, og det ses, at der blev påvist følgende pesticider i den uspikede matrice:

Bentazon  
DNOC  
Meklorprop  
MCPA  
p-Nitrophenol





## 5 Referencer

1. ISO/IEC guide 43-1:1997.
2. Guide to Expression of Uncertainty of Measurement ISO Geneva 1995, 1. edition.
3. *DS/ISO 5725*, 210.3.95
4. *Spliid, H. (1994): Procedures and Analyses of Data in Environmental Parallel Studies*. January 1994.
5. *Spliid, N.H., Nyeland, B.A. (1997): Pesticider i drikkevand 1, Faglig rapport fra DMU, nr. 206*
6. *Nyeland, B.A.(1999): Pesticider i drikkevand 2, Faglig rapport fra DMU, nr. 279*
7. *Vejrup, K.V. (1998): Udvidet pesticidmetode i forbindelse med grundvandsovervågning, Faglig rapport fra DMU, nr. 261.*



## **6 Bilagsoversigt**

Bilag 1	Prøvefremstilling, laboratorierne	19
Bilag 2	Certifikater	23
Bilag 3	Prøvefremstilling, Referencelaboratoriet	31
Bilag 4	Homogenitet og nominel værdi	33
Bilag 5	Laboratoriernes bemærkninger	39
Bilag 6	Statistisk databehandling	41
Bilag 7	Symbolforklaring	43
Bilag 8	Resultater	45



## **Bilag 1 Prøvefremstilling, laboratorierne**

Laboratorierne modtog i alt 6 vandige koncentrat (ca. 10 ml i hver vial) forsynet med alucap låg med teflonindlæg. Koncentraterne indeholdt de 32 pesticider, som fremgår af resultatskemaerne i Annex 1. Desuden modtog laboratorierne 6 prøver af filtreret overfladevand (3,3 liter i hver prøve) i DMU's prøveflasker. Laboratorierne skulle overføre indholdet i vials kvantitativt til det medsendte overfladevand, ifølge instruks (Bilag 1.1).

I forbindelse med angivelsen af den kombinerede relativ standard usikkerhed på komponenternes nominelle værdi, er usikkerheden på prøvefremstilling på laboratorierne ikke medtaget i beregningerne.



## Bilag 1.1

### Pesticider 2 i overfladevand

Metodeafprøvning, 29. september 99

#### Fremstilling af vandige opløsninger ud fra det tilsendte materiale.

Indholdet af de 6 vials fortyndes ud i tilhørende matricer, som i følgende eksempel for Prøve A:

- a. Vial og matrice tempereres til temperaturligevægt (20°C).
- b. En 1000 mL målekolbe fyldes med ca. 900 mL matrice fra en af flaskerne mærket "Prøve A".
- c. Vial'en mærket "Prøve A" åbnes. Umiddelbart herefter overføres indholdet kvantitativt til målekolben.  
Vial'en skylles med matrice der ligeledes overføres til målekolben. Dette gentages 3 gange.
- d. Der efterfyldes med matrice til 1000,00 mL.
- e. Målekolben vendes 20 gange.
- f. Indholdet af målekolben overføres til en 3 L's beholder, der mærkes "Prøve A".
- g. Målekolben fyldes efterfølgende 2 gange til mærket med matrice fra flaskerne mærket "Prøve A", og indholdet overføres til 3 L's beholderen. Dvs. vialens indhold er fortyndet ud i 3000 mL matrice.
- h. 3 L's beholderen vendes 20 gange.

Opløsningen i 3 L's beholderen er den vandige opløsning der skal oparbejdes efter de enkelte laboratoriers forskrifter.





## **Bilag 2 Certifikater**

Certifikaterne kan ses i den trykte rapport.



## Bilag 3 Prøvefremstilling, Referencelaboratoriet

Laboratorierne modtog matricen overfladevand som prøver mærket A, B, C, D, E og F. Hver prøve indeholdt ca. 3,3 liter overfladevand. Vandet var søvand oppumpet fra 1 meters dybde og grovfiltreret på stedet gennem udglødede glastragte forsynet med udglødet glasuld. Matricen var spiket med metsulfuron-methyl og esfenvalerat i koncentrationer på ca. 0.027 µg/l før overførsel til prøveflasker.

Desuden medsendtes 6 vials mærket A, B, C, D, E og F forsynet med alucap låg med teflonindlæg indeholdende ca. 10 mL koncentreret vandig opløsning af pesticider. De 6 vials var fremstillet som 3 ægte dobbeltprøver ved fortynding af stamopløsninger ud i taphanevand. Stamopløsningerne var leveret i ampuller fra Promochem og Dr. Ehrenstorfer GmbH. Koncentrationerne af pesticidkomponenterne i ampuller fremgår af de vedlagte certifikater (Bilag 2).

I følge instruks skulle laboratorierne fortynde koncentratene fra de 6 vials ud i matricen ved en kvantitativ overførsel (Bilag 1.1).

Komponenterne o,p'-DDE og o,p'-DDT indgik ikke i prøverne.



## Bilag 4 Homogenitet og nominel værdi

Referencelaboratoriet kontrollerede matricen for indhold af de relevante pesticider.

De nominelle værdier blev beregnet ud fra gravimetriske værdier. Den kombinerede relativ standardusikkerhed på de nominelle værdier er angivet i tabellerne.

Homogenitetsbestemmelsen af vials ved vejning viste relative standarddeviationer på 0,21 – 0,31 %. Alle komponenter var opløselige i det anvendte opløsningsmiddel.

Analysemetoden til bestemmelse af pesticider var de af DMU udviklede metoder til bestemmelse disse stoffer i vand (*Vejrup, 1998, samt in house metoder*).

Kombinerede relativ usikkerhed for pyrethroider, chlorerede pesticider og sure pesticider i koncentrat (vials):

Tabel 2 Prøvepar E/F

Tabel 3 Prøvepar A/C

Tabel 4 Prøvepar B/D

Tabel 5 Kontrol af overfladevandets indhold af pesticider

**Tabel 2. Homogenitet og nominal værdi, prøvepar E/F**

<b>Komponenter</b>	<b>Nominal værdi µg/l</b>	<b>RSD% certifikat</b>	<b>RSD% stamopl.</b>	<b>RSD% Vials</b>	<b>RSD% Nominel</b>	<b>Homogenitet gravimetriske RSD%</b>
Azinphos-methyl	0,025					
Azinphos-ethyl	0,025					Prøve E: ±0,28
Dimethoat	0,027					
Dichlorvos	0,025		±0,002			
Esfenvalerat	0,050	±0,5	±0,23	±0,23	±0,64	Prøve F: ±0,28
Fenitrothion	0,025		±0,23			
Malathion	0,025					
Mevinphos	0,051					
Parathion-methyl	0,025					
Parathion-ethyl	0,027					
Aldrin	0,025					
o,p'-DDE	-					
p,p'-DDE	0,025					
o,p'-DDE + p,p'-DDE	0,025		±0,002			
o,p'-DDT	-	±0,5	±0,23	±0,23	±0,64	
p,p'-DDT	0,025		±0,23			
o,p'-DDT + p,p'-DDT	0,025					
Dieldrin	0,025					
Endosulfan (α+β)	0,050					
Endrin	0,025					
Isodrin	0,025					
Lindan	0,025					
Bentazone	0,023					
Bromoxynil	0,023					
Chlorsulfuran	0,023					
2,4-D	0,023		±0,002			
Dichlorprop	0,023		±0,23	±0,23	±0,64	
Dinoseb	0,023		±0,23			
DNOC	0,023					
Ioxynil	0,023					
Mechlorprop	0,023					
MCPA	0,023					
Metsulfuron-methyl	0,027					
p-nitrophenol	0,023					

**Tabel 3. Homogenitet og nominal værdi, prøvepar A/C**

<b>Komponenter</b>	<b>Nominal værdi µg/l</b>	<b>RSD% certifikat</b>	<b>RSD% stamopl.</b>	<b>RSD% Vials</b>	<b>RSD% Nominel</b>	<b>Homogenitet gravimetriske RSD%</b>
Azinphos-methyl	0,040					
Azinphos-ethyl	0,039					
Dimethoat	0,042					Prøve A: ±0,21
Dichlorvos	0,041		±0,002			
Esfenvalerat	0,050	±0,5	±0,23	±0,23	±0,64	Prøve C: ±0,31
Fenitrothion	0,040		±0,23			
Malathion	0,040					
Mevinphos	0,082					
Parathion-methyl	0,040					
Parathion-ethyl	0,044					
Aldrin	0,039					
o,p'-DDE	-					
p,p'-DDE	0,040					
o,p'-DDE + p,p'-DDE	0,040		±0,002			
o,p'-DDT	-	±0,5	±0,23	±0,23	±0,64	
p,p'-DDT	0,040		±0,23			
o,p'-DDT + p,p'-DDT	0,040					
Dieldrin	0,040					
Endosulfan (α+β)	0,079					
Endrin	0,040					
Isodrin	0,040					
Lindan	0,040					
Bentazone	0,026					
Bromoxynil	0,026					
Chlorsulfuran	0,026					
2,4-D	0,026		±0,002			
Dichlorprop	0,026		±0,23	±0,23	±0,64	
Dinoseb	0,026	±0,5	±0,23			
DNOC	0,026					
Ioxynil	0,026					
Mechlorprop	0,026					
MCPA	0,026					
Metsulfuran-methyl	0,027					
p-nitrophenol	0,026					

**Tabel 4. Homogenitet og nominal værdi, prøvepar B/D**

<b>Komponenter</b>	<b>Nominal værdi µg/l</b>	<b>RSD% certifikat</b>	<b>RSD% stamopl.</b>	<b>RSD% Vials</b>	<b>RSD% Nominel</b>	<b>Homogenitet gravimetriske RSD%</b>
Azinphos-methyl	0,101					
Azinphos-ethyl	0,099					
Dimethoat	0,106		±0,002			Prøve B: ±0,24
Dichlorvos	0,103		±0,23	±0,23	±0,64	
Esfenvalerat	0,050	±0,5	±0,23			Prøve D: ±0,26
Fenitrothion	0,100		±0,23			
Malathion	0,100					
Mevinphos	0,205					
Parathion-methyl	0,101					
Parathion-ethyl	0,110					
Aldrin	0,099					
o,p'-DDE	-					
p,p'-DDE	0,100					
o,p'-DDE + p,p'-DDE	0,100		±0,002	±0,23	±0,64	
o,p'-DDT	-	±0,5	±0,23	±0,23		
p,p'-DDT	0,100					
o,p'-DDT + p,p'-DDT	0,100					
Dieldrin	0,101					
Endosulfan (α+β)	0,199					
Endrin	0,101					
Isodrin	0,100					
Lindan	0,100					
Bentazone	0,073					
Bromoxynil	0,073					
Chlorsulfuran	0,073					
2,4-D	0,073		±0,002			
Dichlorprop	0,073		±0,23	±0,23	±0,64	
Dinoseb	0,073	±0,5	±0,23			
DNOC	0,073					
Ioxynil	0,073					
Mechlorprop	0,073					
MCPA	0,073					
Metsulfuran-methyl	0,027					
p-nitrophenol	0,073					



**Tabel 5. Kontrol og matrice µg/l (DMU)**

<b>Komponenter</b>	<b>Junge 5</b>	<b>Junge 7</b>	<b>Junge 11</b>	<b>RSD% labs</b>	<b>Gf% lab</b>
Bentazone	0,005	0,004	0,006	1,7	20-40
DNOC	0,006	0,003	0,003	6,5	40-70
Mechlorprop	0,007	0,008	0,007	4,4	70-130
MCPA	0,029	0,013	0,017	2,1	40-70
p-nitrophenol	0,029	0,035	0,033	10,3	20-40



## Bilag 5 Laboratoriernes bemærkninger

Laboratorium 4: o,p'-DDT, p,p'-DDT og endosulfan er kun anført som en sum

Laboratorium 7: Endosulfan er bestemt som alfa- og beta-endosulfan

Laboratorium 8: Vandprøverne er bestemt ud fra kalibreringsopløsninger af spiket hanevand, der blev ekstraheret og målt på samme måde, som vandprøverne. Genfindelsesprocenterne blev ikke bestemt. Enkelte pesticider er korri-geret for forskelle i genfindelse i hanevand og i prøvematrix. Denne korrektion er foretaget ud fra standardaddition i prøve A. Endosulfan er bestemt som en sum.

Laboratorium 14: Resultaterne for endosulfan er summen af endosulfan I og II

Laboratorium 15: Ved analyse af komponenterne Aldrin, DDE, DDT, Dieldrin, Endosulfan, Endrin, Isodrin, Lindan er der sket en procedurefejl, som kan medføre forøget usikkerhed på resultaterne. Under normale omstændigheder ville prøverne være analyseret om.



## Bilag 6 Statistisk databehandling

Præstationsprøvningen er gennemført ved split-level teknik, også kaldet Youden prøvepar teknik. Prøverne er udsendt som prøvepar, i hvilket hver prøve har den samme matrix, men kan have en lille forskel (split) i koncentrationen af analyseparameteren. Analysen af de to prøver fra et par kan betragtes som en dobbeltbestemmelse af én prøve, idet split er elimineret inden databehandlingen.

Da hvert resultat betragtes som en del af en dobbeltbestemmelse er det meget vigtigt, at hvert modtaget resultat er resultatet fra en enkeltbestemmelse. Dette fremgår tydeligt af det informationsmateriale, der er udsendt til laboratorierne inden præstationsprøvningen. Denne metode anvendes for så godt som muligt at eliminere den indflydelse, som det første resultat af en dobbeltbestemmelse ubevidst har på resultat af den anden bestemmelse.

### Indledende databehandling

Resultaterne er først korrigeret for det split, som er tilført ved fremstillingen af prøverne.

Cochran's test gennemføres for at identificere par med usædvanlig stor spredning. Derefter gennemføres Grubb's test for at identificere par med et afvigende gennemsnit sammenlignet med resultaterne fra alle deltagerne. Signifikant afvigende resultater på 99%-niveau (outliers) i følge disse test udelukkes fra den fortsatte statistiske databehandling, mens resultater, som kun afviger på 95%-niveau (stragglers), bibeholdes.

### Overensstemmelse mellem datasættene og den statistiske model

Standardafvigelsen for resultaterne fra alle laboratorierne for hver prøve beregnes. Standardafvigelsen for hver prøve i et par sammenlignes ved anvendelse af en F-test på 95%-niveau. Hvis testen udviser en signifikant forskel mellem de to standardafvigelser, holder forventningen om, at de to bestemmelser inden for et prøvepar kan anses for en dobbeltbestemmelse, når split korrektionen er foretaget, ikke, og beregningerne af den generelle analysekvalitet (repetérbarhed og reproducerbarhed) foretages ikke.

Den gennemsnitlige forskel mellem de to resultater fra hvert prøvepar og fra hver deltager beregnes, og en t-test på 95%-niveau gennemføres for at teste, hvorvidt forskellen afviger signifikant fra den forventede værdi på nul.

I forbindelse med variansanalysen, som gennemføres for at beskrive den generelle analysekvalitet (se senere), gennemføres en test af, hvorvidt de to prøver inden for et par er ens.

Testen er en F-test på 95%-niveau af variansen mellem prøven og rest varians. Testen vurderes i forbindelse med testen for gennemsnitlig forskel, der er omtalt tidligere.

Den samlede gennemsnitsværdi for alle resultater fra alle deltagere for hvert prøvepar sammenlignes med den nominelle værdi under anvendelse af en t-test på 95%-niveau.

Hvis nogle af de to test af split og nominal værdi udviser signifikans, udføres en minutiøs gennemgang for at søge at opklare årsagen til forskellen, og det kommenteres i rapporten.

### **Generel kvalitet af analyser**

Den generelle analysekvalitet fremkommer fra variansanalyse af resultaterne fra hver prøvepar. Fra denne analyse stammer variansen mellem laboratorierne, mellem prøverne og rest varians.

$$\begin{aligned}s_r^2 &= \text{restvarians} \\ s_L^2 &= 1/2 \cdot (\text{laboratorievarians} - \text{restvarians}) \\ s_R^2 &= s_L^2 + s_r^2\end{aligned}$$

Fra variansen på repeterbarheden ( $s_r$ ) og reproducerbarheden ( $s_R$ ) kan repeterbarheds- og reproducerbarhedsgrænserne beregnes ved multiplikation af de respektive standardafvigelser med en faktor 2,8:

$$\begin{aligned}r &= 2,8 \cdot s_r \\ R &= 2,8 \cdot s_R\end{aligned}$$

Disse værdier er rapporteret i en tabel sammen med de nominelle værdier og det samlede gennemsnit for alle deltagende laboratorier.

## Bilag 7 Symbolforklaring

### Tabeller:

<	“Mindre end” er ikke medtaget i beregningerne
U, UL	Manuelt udelukkede resultater
UC	Cochran’s outlier. Resultaterne er ikke medtaget i den statistiske behandling
UG	Grubb’s outlier. Resultaterne er ikke medtaget i den statistiske behandling

### Youden Plot:

<	“Mindre end” er ikke medtaget i beregningerne
U, UL	Manuelt udelukkede resultater, ikke medtaget i plots
●	Nominal værdi

Hvert tal i plottet repræsenterer et laboratoriums resultater for det pågældende prøvepar.

Resultater, som er udelukket ved Cochran’s test eller ved Grubb’s test, er i selve plottet markeret med en ring omkring laboratorienummeret og med angivelse af outliertype.

I hvert plot er der indtegnet linien for ligningen  $y = x$ .

### Symboler:

$\mu$	Nominal værdi
$n$	Antal resultater
$y$	Gennemsnit
$d$	Den gennemsnitlige differens mellem resultater fra et prøvepar, korrigeret for split
$t$	Test størrelse ved Student’s t-test
$p$	Et sandsynlighedsniveau for en statistisk test
$s$	Standardafvigelse
$F$	Test størrelse for F-test
$s_r$	Standardafvigelse inden for ét laboratorium
$s_r^2$	Repeterbarhed
$s_L^2$	Laboratorievarians
$s_R$	Standardafvigelse på reproducerbarheden
$s_R^2$	Reproducerbarhed $s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$
$r$	Repeterbarhedsgrænse
$R$	Reproducerbarhedsgrænse
$CV_r$	Variationskoefficient inden for ét laboratorium $s_r \cdot \frac{100}{\mu}$
$CV_R$	Total variationskoefficient $s_R \cdot \frac{100}{\mu}$
$RS$	Resistent standardafvigelse $\frac{\text{Interkvartil range}}{1,349}$





## **Bilag 8 Resultater**

Laboratoriernes resultater fremgår af vedlagte Annex.



# Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser - DMU - er en forskningsinstitution i Miljøministeriet. DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning inden for natur og miljø.

Henvendelse kan rettes til:

URL: <http://www.dmu.dk>

Danmarks Miljøundersøgelser  
Frederiksborgvej 399  
Postboks 358  
4000 Roskilde  
Tel: 46 30 12 00  
Fax: 46 30 11 14

*Direktion  
Personale- og Økonomisekretariat  
Forsknings- og Udviklingssektion  
Afd. for Systemanalyse  
Afd. for Atmosfærisk Miljø  
Afd. for Miljøkemi  
Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi*

Danmarks Miljøundersøgelser  
Vejløvej 25  
Postboks 314  
8600 Silkeborg  
Tel: 89 20 14 00  
Fax: 89 20 14 14

*Afd. for Terrestrisk Økologi  
Afd. for Sø- og Fjordøkologi  
Afd. for Vandløbsøkologi*

Danmarks Miljøundersøgelser  
Grenåvej 12, Kalø  
8410 Rønne  
Tel: 89 20 17 00  
Fax: 89 20 15 14

*Afd. for Landskabsøkologi  
Afd. for Kystzoneøkologi*

Danmarks Miljøundersøgelser  
Tagensvej 135, 4.  
2200 København N  
Tel: 35 82 14 15  
Fax: 35 82 14 20

*Afd. for Arktisk Miljø*

## Publikationer:

DMU udgiver temarapporter, faglige rapporter, arbejdsrapporter, tekniske anvisninger, årsberetninger samt et kvartalsvis nyhedsbrev, DMU Nyt. Et katalog over DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter er tilgængeligt via World Wide Web.

I årsberetningen findes en oversigt over årets publikationer. Årsberetning og DMU Nyt fås gratis ved henvendelse på telefon 46 30 12 00.

# Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

## 2000

- Nr. 341: The Background Air Quality in Denmark 1978-1997. By Heidam, N.Z. 190 pp., 190,00 DKK.  
Nr. 342: Methyl t-Buthylether (MTBE) i spildevand. Metodeafprøvning. Af Nyeland, B. & Kvamm, B.L. 45s., 75,00 kr.  
Nr. 343: Vildtudbyttet i Danmark i jagtsæsonen 1999/2000. Af Asferg, T. 31 s., 40,00 kr.

## 2001

- Nr. 344: En model for godstransportens udvikling. Af Kveiborg, O. 246 s., 130,00 kr.  
Nr. 345: Important summer concentrations of seabirds in West Greenland. An input to oil spill sensitivity mapping. By Boertmann, D. & Mosbech, A. 48 pp. (elektronisk)  
Nr. 346: The Greenland Ramsar sites. A status report. By Egevang, C. & Boertmann, D. 96 pp., 100,00 DKK.  
Nr. 347: Nationale og internationale miljøindikatorsystemer. Metodeovervejelser. Af Christensen, N. & Møller, F. 161 s., 150,00 kr.  
Nr. 348: Adfærdsmodel for persontrafik. Modelkoncept. ALTRANS. Af Rich, J.H. & Christensen, L. 153 s., 100,00 kr.  
Nr. 349: Flora and fauna in Roundup tolerant fodder beet fields. By Elmegaard, N. & Bruus Pedersen, M. 37 pp., 50,00 DKK.  
Nr. 350: Overvågning af fugle, sæler og planter 1999-2000 med resultater fra feltstationerne. Af Laursen, K. (red.). 103 s., 80,00 kr.  
Nr. 351: PSSD – Planning System for Sustainable Development. A Methodical Report. By Hansen, H.S (ed.) 110 pp. (electronic)  
Nr. 352: Naturkvalitet på stenrev. Hvilke indikatorer kan vi bruge? Af Dahl, K. et al. 128 s., 140,00 kr.  
Nr. 353: Ammoniakemission fra landbruget siden midten af 80'erne. Af Andersen, J.M. et al. 45 s., 50,00 kr.  
Nr. 354: Phthalates, Nonylphenols and LAS in Roskilde Wastewater Treatment Plant. Fate Modelling Based on Measured Concentrations in Wastewater and Sludge. By Fauser, P. et al. 103 pp., 75,00 DKK.  
Nr. 355: Veststadil Fjord før og efter vandstandshævning. Af Søndergaard, M. et al. 54 s. (elektronisk)  
Nr. 356: Landsdækkende optælling af vandfugle, vinteren 1999/2000. Af Pihl, S., Petersen, I.K., Hounisen, J.P. & Laubek, B. 46 s., 60,00 kr.  
Nr. 357: The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual report for 1999. By Kemp, K. & Palmgren, F. 74 pp. (electronic)  
Nr. 358: Partikelfiltre på tunge køretøjer i Danmark. Luftkvalitets- og sundhedsvurdering. Af Palmgren, F. et al. (Foreløbig elektronisk udgave)  
Nr. 359: Forekomst af "afvigende" isbjørne i Østgrønland. En interviewundersøgelse 1999. Af Dietz, R., Sonne-Hansen, C., Born, E.W., Sandell, H.T. & Sandell, B. 50 s., 65,00 kr.  
Nr. 360: Theoretical Evaluation of the Sediment/Water Exchange Description in Generic Compartment Models (Simple Box). By Sørensen, P.B., Fauser, P., Carlsen, L. & Vikelsøe, J. 58 pp., 80,00 DKK.  
Nr. 361: Modelling Analysis of Sewage Sludge Amended Soil. By Sørensen, P., Carlsen, L., Vikelsøe, J. & Rasmussen, A.G. 38 pp., 75,00 DKK.  
Nr. 362: Aquatic Environment 2000. Status and Trends – Technical Summary. By Svendsen, L.M. et al. 66 pp., 75,00 DDK.  
Nr. 363: Regulering på jagt af vandfugle i kystzonen. Forsøg med døgnregulering i Østvendssyssel. Af Bregnballe, T. et al. 104 s., 100,00 kr.  
Nr. 364: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 2000/2001 i Danmark. Wing Survey from the 2000/2001 Hunting Season in Denmark. Af Clausager, I. 53 s., 45,00 kr.  
Nr. 365: Habitat and Species Covered by the EEC Habitats Directive. A Preliminary Assessment of Distribution and Conservation Status in Denmark. By Pihl, S. et al. 121 pp. (electronic)  
Nr. 366: On the Fate of Xenobiotics. The Roskilde Region as Case Story. By Carlsen, L. et al.  
Nr. 367: Anskydning af vildt. Status for undersøgelser 2001. Af Noer, H. et al. 43 s., 60,00 kr.  
Nr. 369: Typeinddeling og kvalitetselementer for marine områder i Danmark. Af Nielsen, K., Sømø, B. & Christiansen, T. 105 s. (elektronisk).  
Nr. 370: Offshore Seabird Distributions during Summer and Autumn at West Greenland. Ship Based Surveys 1977 and 1992-2000. By Boertmann, D. & Mosbech, A. 57 pp. (electronic)  
Nr. 371: Control of Pesticides 2000. Chemical Substances and Chemical Preparations. By Krongaard, T., Petersen, K.K. & Christoffersen, C.  
Nr. 372: Det lysåbne landskab. Af Ellemann, L., Ejrnæs, R., Reddersen, J. & Fredshavn, J. (i trykken)  
Nr. 373: Analytical Chemical Control of Phthalates in Toys. Analytical Chemical Control of Chemical Substances and Products. By Rastogi, S.C. & Worsøe, I.M.

DMU har den 29. september 1999 afholdt en metodeafprøvning: Pesticider 2 i overfladevand. Der var tilmeldt 17 danske og udenlandske laboratorier i metodeafprøvningen. Prøvningen omfattede 32 pesticider i overfladevand fra en sjællandsk sø. Koncentrationsniveauet for hver komponent var på 0,025–0,205 µg/l. Resultaterne blev vurderet ud fra et statistisk program baseret på ISO Guide 5725.

Danmarks Miljøundersøgelser  
Miljøministeriet

ISBN 87-7772-650-2  
ISSN 0905-815x  
ISSN (electronic) 1600-0048