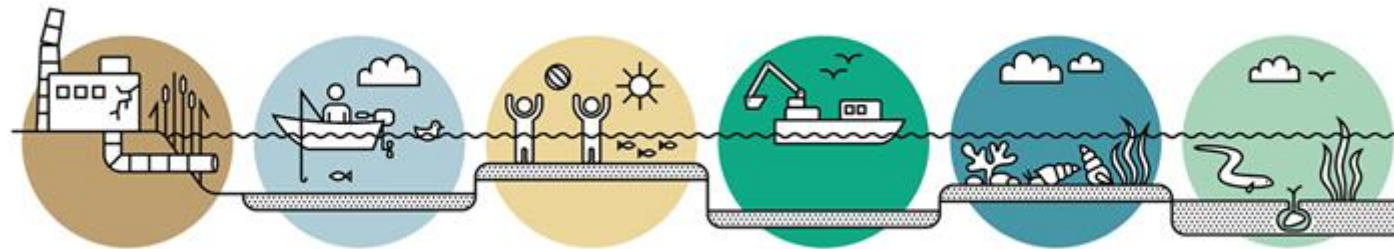


Tolkning av uppmätta halter av PFAS i vatten och biota inom miljöövervakningen utifrån provningsjämförelser

Håkan Johansson

15:e Nätverksmötet
kring högfluorerade
ämnen

2021-11-17



PFAS-mätningar i vatten



Insamling av vatten för analys av PFAS utfördes vid 76 platser i anslutning till sjöar och vattendrag i Stockholms län.

Syftet var att:

- Verifiera en påverkansanalys som hade utförts för PFAS inom vattenförvaltningsarbetet.
- Ta fram underlag för att statusklassificera PFOS i dessa vattendrag och sjöar.

PFAS-mätningar i fisk



Utvärdera länsstyrelsernas gemensamma delprogram för provbankning och analys av miljögifter i fisk under perioden 2013–2019.

Syftet med delprogrammet var:
Att bland annat leverera underlag för att statusklassificera olika miljögifter inom vattenförvaltningsarbetet.

Krav på underlag inom miljöövervakningen

Ett grundläggande krav är att haltanalyser av miljögifter i vatten, biota eller sediment ska om möjligt utföras vid ackrediterade analyslaboratorier och med ackrediterade analysmetoder.

QA/QC-direktivet:

L 201/36	SV	Europeiska unionens officiella tidning	1.8.2009
KOMMISSIONENS DIREKTIV 2009/90/EG			
av den 31 juli 2009			
om bestämmelser, i enlighet med Europaparlamentets och rådets direktiv 2000/60/EG, om tekniska specifikationer och standardmetoder för kemisk analys och övervakning av vattenstatus			
(Text av betydelse för EES)			
EUROPEISKA GEMENSKAPERNAS KOMMISSION HAR ANTAGIT DETTA DIREKTIV		av metoder på gemenskapsnivå bör kvalifikationsprövningsprogrammen baseras på relevanta internationella standarder. ISO/IEC guide 43-1, Proficiency testing by interlaboratory comparisons – Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes (kvalifikations-	
med beaktande av fördraget om upprättandet av Europeiska			

QA/QC-direktivet förenklat:

Artikel 4

Minimikriterier för analysmetoder

1. Medlemsstaterna ska säkerställa att minimikriterierna för analysmetoder säkerställer att mätosäkerhet för miljöprover inte överstiger 50% av den miljökvalitetsstandard som gäller för de analyserade ämnen.

Mätosäkerhet högst 50%

**Rapporteringsgräns (LOQ)
= $0,3 \times \text{MKN}$ (miljökvalitetsnorm)**

Artikel 6

Kvalitetssäkring och kvalitetskontroll

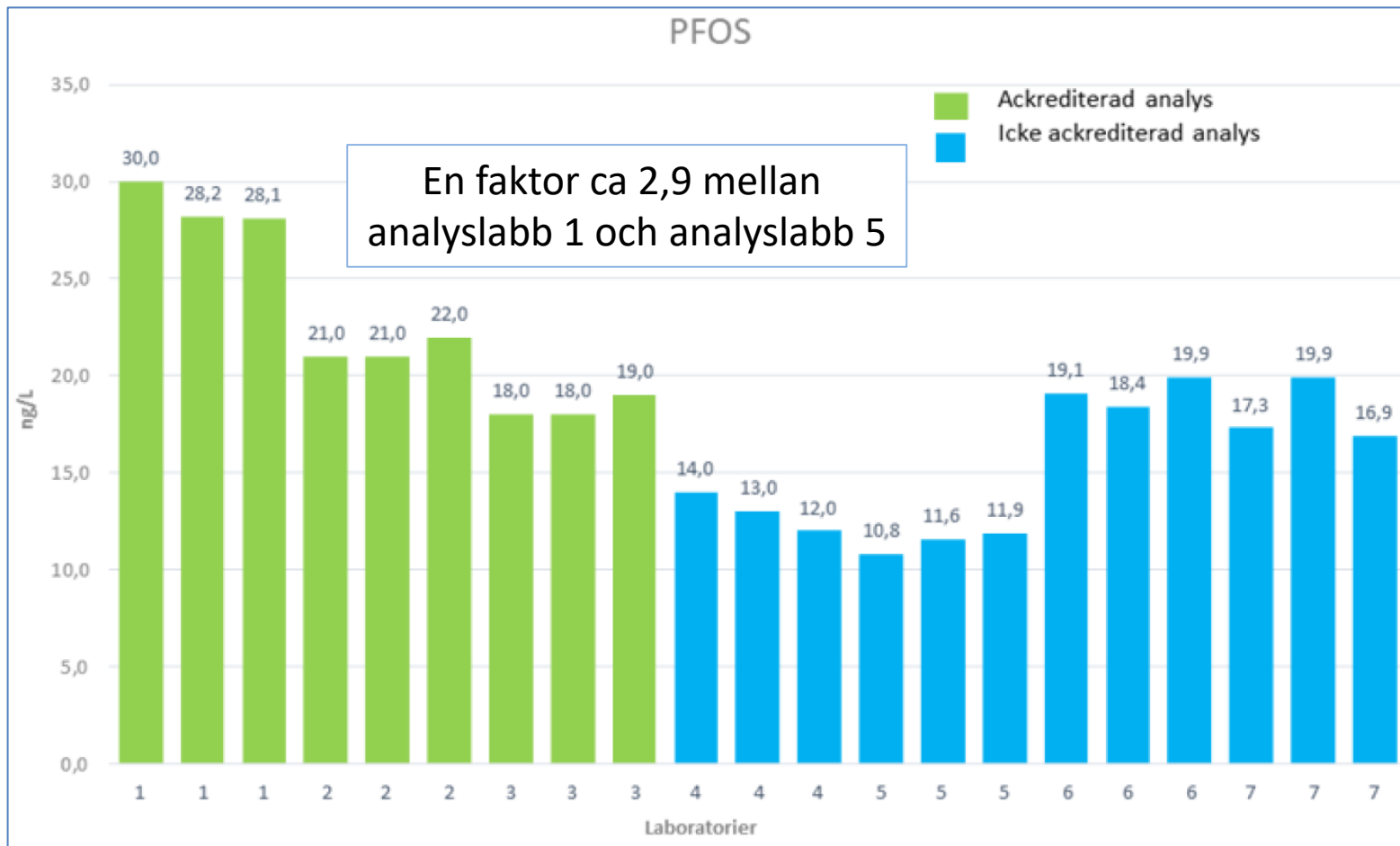
1. Medlemsstaterna ska se till att laboratorier eller parter som kontrakteras av laboratorier tillämpar kvalitetsstyrningssystem i enlighet med EN ISO/IEC-17025 eller annan motsvarande standard som är internationellt accepterad.

a) deltagande i kvalifikationsprövningsprogram som omfattar de analysmetoder som avses i artikel 3 i det här direktivet och i vilka laboratorier vid koncentrationsnivåer som är representerade i de relevanta miljökvalitetsstandarderna.

**Krav på ackrediterade analyser,
ackreditering erhålls genom analys
av referensmaterial &
provning jämförelser**

för insamlade prover som jämföras med relevanta miljökvalitetsstandarder enligt artikel 4.1.

Provningsjämförelse av PFAS i vatten

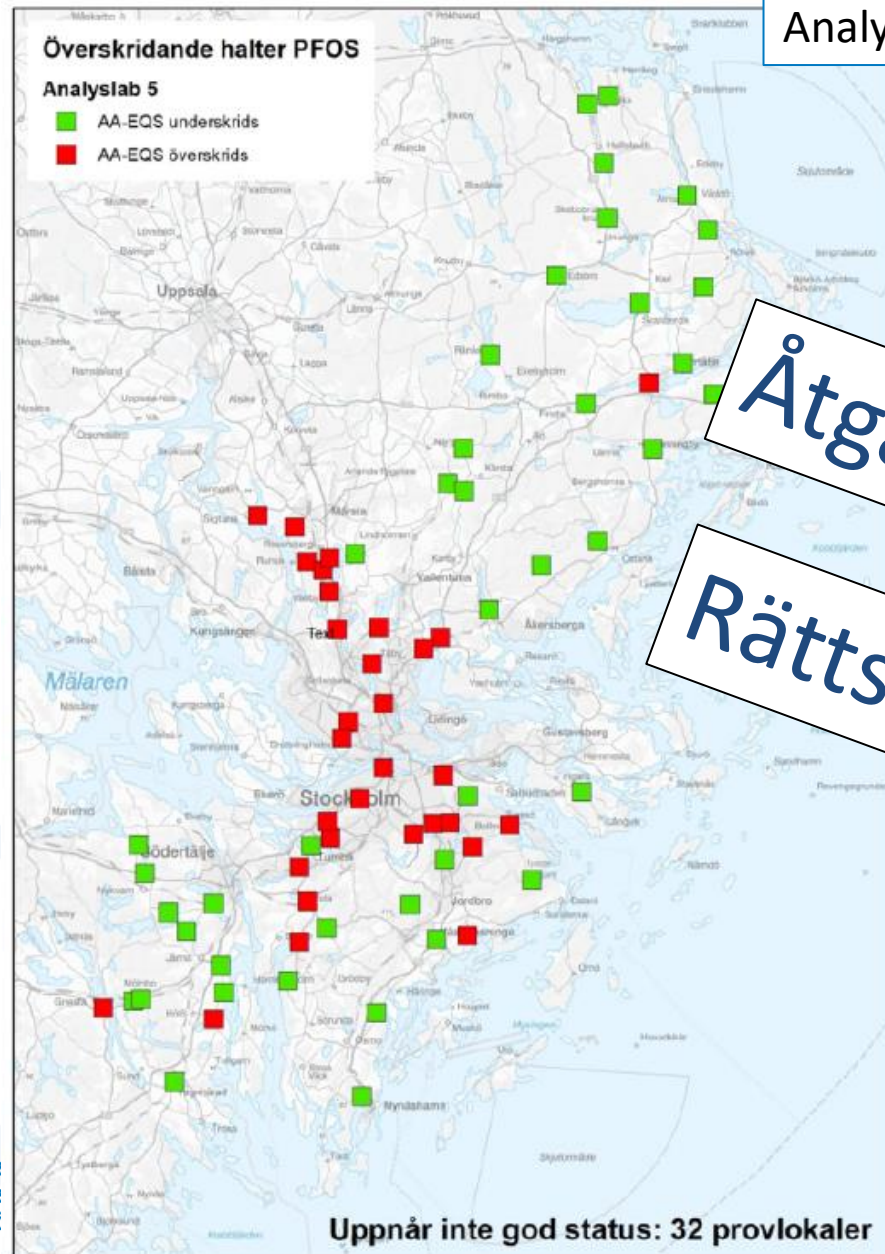


Sju stycken olika analyslabb

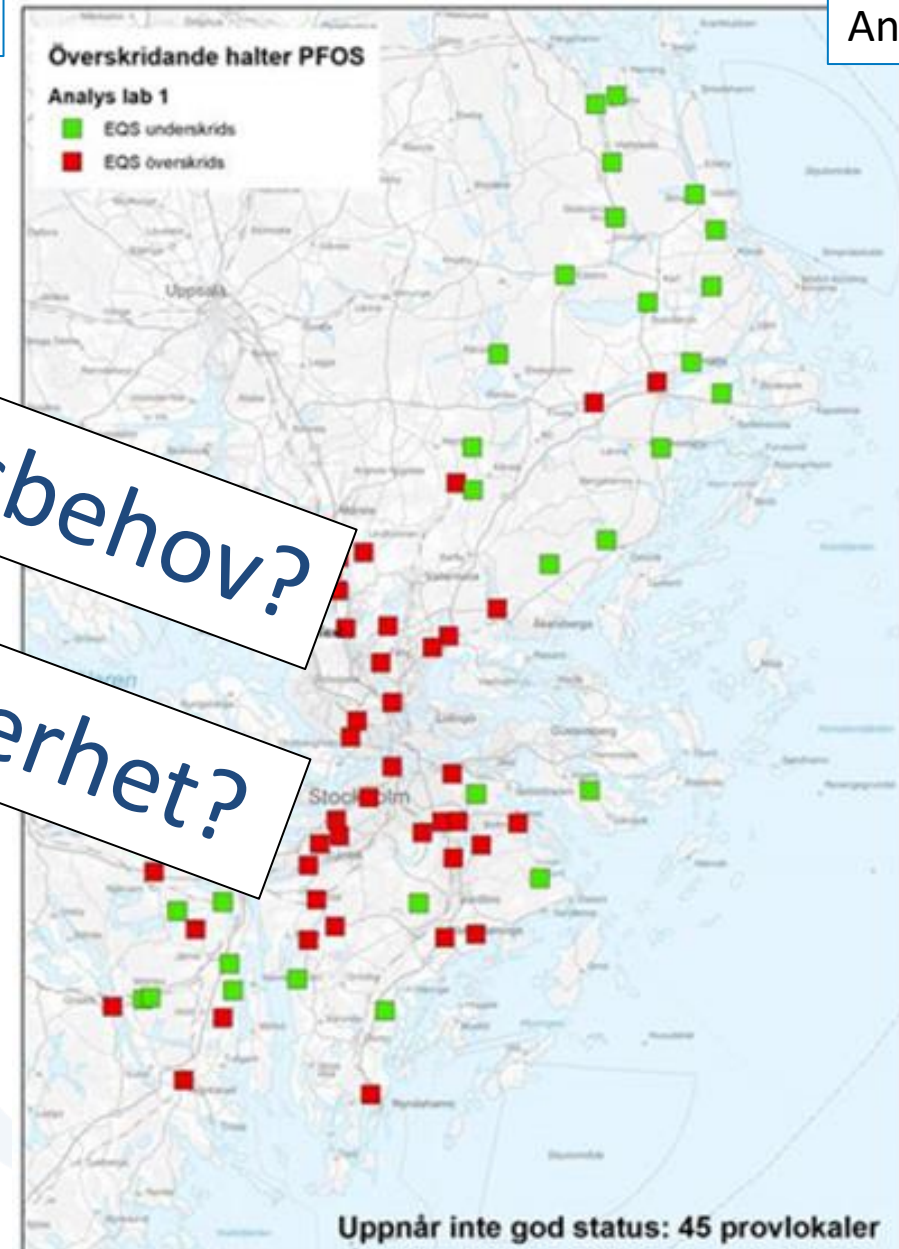
Miljökvalitetsnorm PFOS i ytvatten:
Årsmedelvärde: 0,65 ng PFOS/liter
Max: 36 µg/PFOS/liter

Uppmätta halter av PFOS i 76 provlokaler i Stockholms län

Analyslabb 5

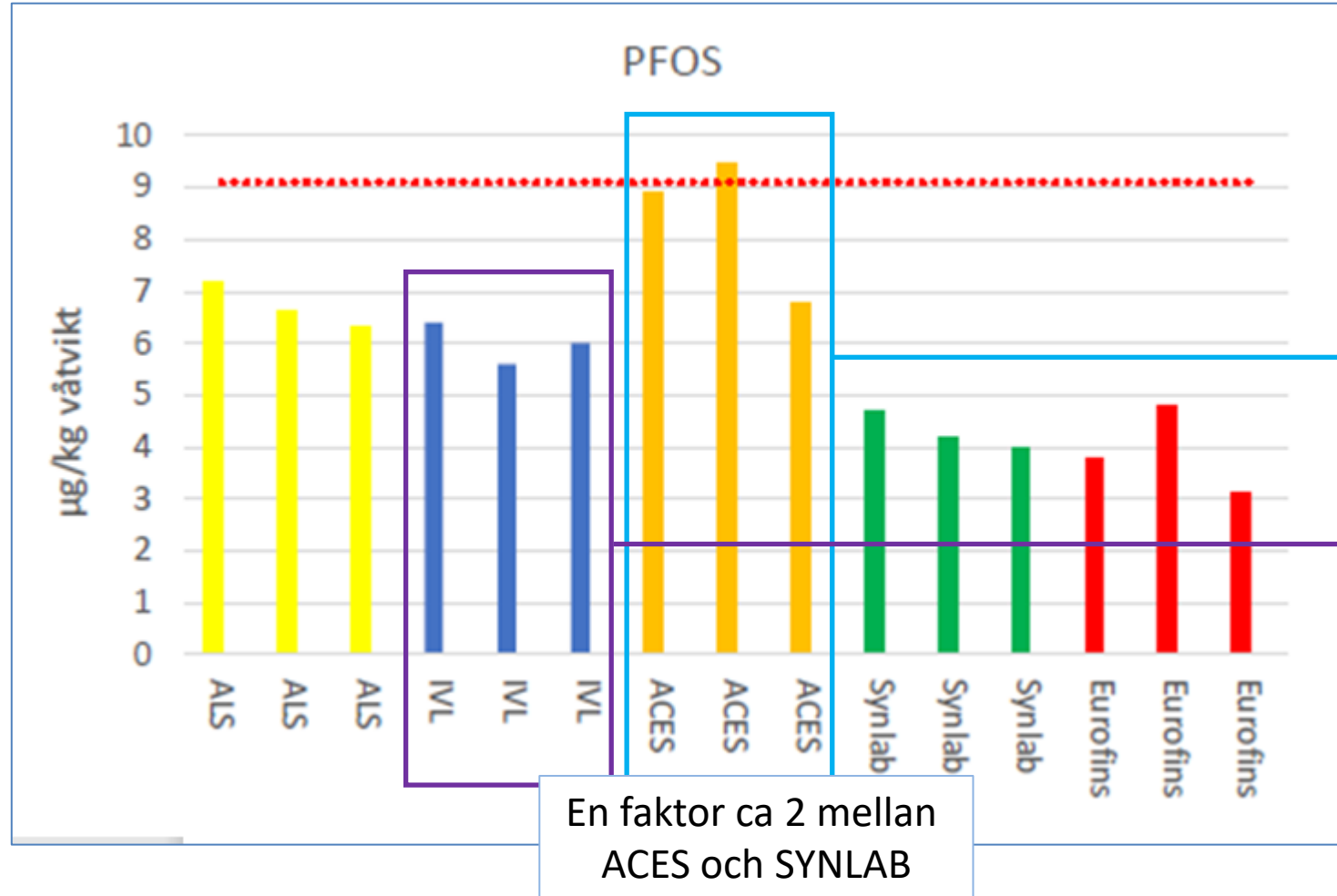


Analyslabb 1



Åtgärdsbehov?
Rättssäkerhet?

Provningsjämförelse av PFAS i fisk



Fem stycken olika analyslabb

Miljö kvalitetsnorm PFOS i fisk:
9,1 µg/PFOS/kg våtvikt muskelvävnad

Labb som använts inom den nationella miljöövervakningen

Uppmätta halter av PFOS vid ACES, Synlab och Eurofins är de som statistiskt sett skiljer sig åt jämfört uppmätt halt vid det analyslabb (IVL) som anlitas i gemensamma delprogrammet (Student's t-test, $p < 0,05$).

Ackrediterade analyslabb = ALS, Eurofins, SYNLAB. Övriga analyslabb icke-ackrediterade analyslabb

Går haltvariationerna mellan analyslabb att förklara på något sätt?



Och påverkar det hur vi bör tolka dessa data?

Kriterier för ackrediterade analyser, z-score

För att analyslabbs ska bli ackrediterat för en analys av ett ämne och få behålla sin ackreditering ska analyslabbet delta i provningsjämförelser.

Det egna analysresultatet ska utvärderas gentemot andra analyslabbs med hjälp av z-score.

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma}, \text{ där}$$

x = laboratoriets resultat i provningsjämförelsen

μ = det nominella värdet

σ = standardavvikelsen som används till utvärdering av resultaten

Sigma (σ) sätts som $1.3 \cdot \text{stmax}$ eller $1.3 \cdot \text{CVtmax}$, den formel som ger lägst z-score används.

För att behålla sin ackreditering måste det egna analyslabbets analysresultat hamna inom $|z| \leq 2$.

En $|z| < 3$ anses som ett tvivelaktigt resultat – två på varandra följande resultat mellan 2 och 3 tolkas som inte godkänt. $|z| \geq 3$ betyder att resultatet inte är godkänt.

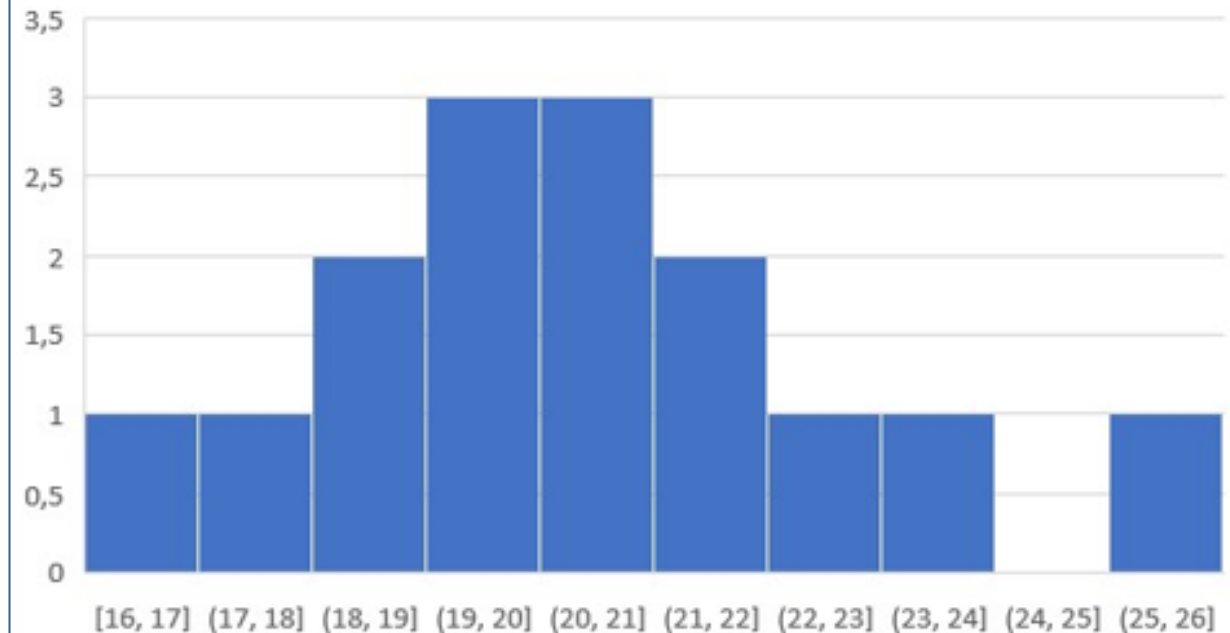
Exempel 1 - provningsjämförelser

Ämne 1

Krav på ackrediterade analyser att Z-score ska ligga mellan +/- 2

Medelvärde:		20,0	
Standavvikelse:		2,0	
Analyslabb	Analysresultat	Z-score	Relativ skillnad
1	24	2,0	120,0%
2	16	-2,0	80,0%
3	22,5	1,2	112,5%
4	17,5	-1,3	87,5%
5	18,5	-0,8	92,5%
6	21,5	0,7	107,5%
7	21,1	0,5	105,5%
8	19	-0,5	95,0%
9	20,5	0,2	102,5%
10	19,5	-0,3	97,5%
11	20,1	0,0	100,5%
12	19,9	-0,1	99,5%
13	20,3	0,1	101,5%
14	19,7	-0,2	98,5%
15	25,5	2,7	127,5%

Histogram över analysresultat: Ämne 1



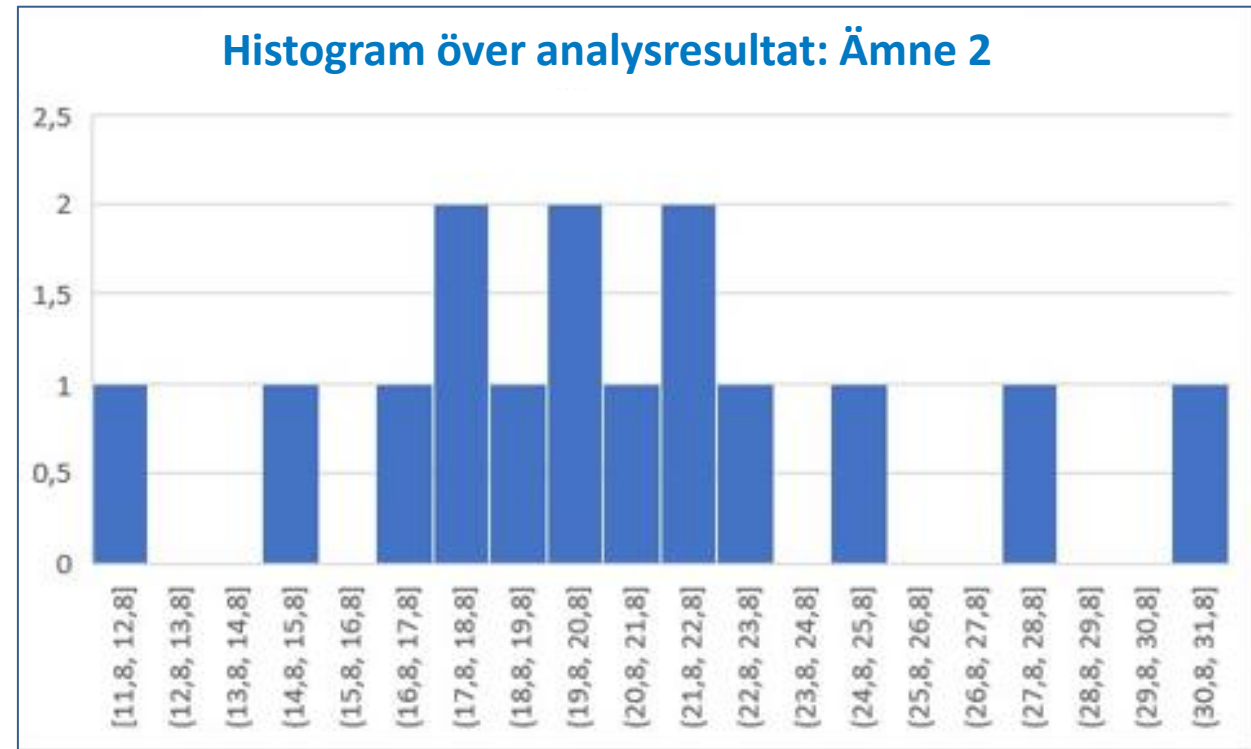
Haltvariation för analyslabb med Z-score mellan +2 och -2:
16 – 24 enheter

Exempel 2 - provningsjämförelser

Ämne 2

Krav på ackrediterade analyser att Z-score ska ligga mellan +/- 2

Medelvärde:		20,0	
Standavvikelse:		4,1	
Analyslabb	Analysresultat	Z-score	Relativ skillnad
1	28,2	2,0	141,0%
2	11,8	-2,0	59,0%
3	15	-1,2	75,0%
4	25	1,2	125,0%
5	22	0,5	110,0%
6	18	-0,5	90,0%
7	20,9	0,2	104,5%
8	19,1	-0,2	95,5%
9	18	-0,5	90,0%
10	22	0,5	110,0%
11	23	0,7	115,0%
12	17	-0,7	85,0%
13	20,1	0,0	100,5%
14	19,9	0,0	99,5%
15	31	2,7	155,0%



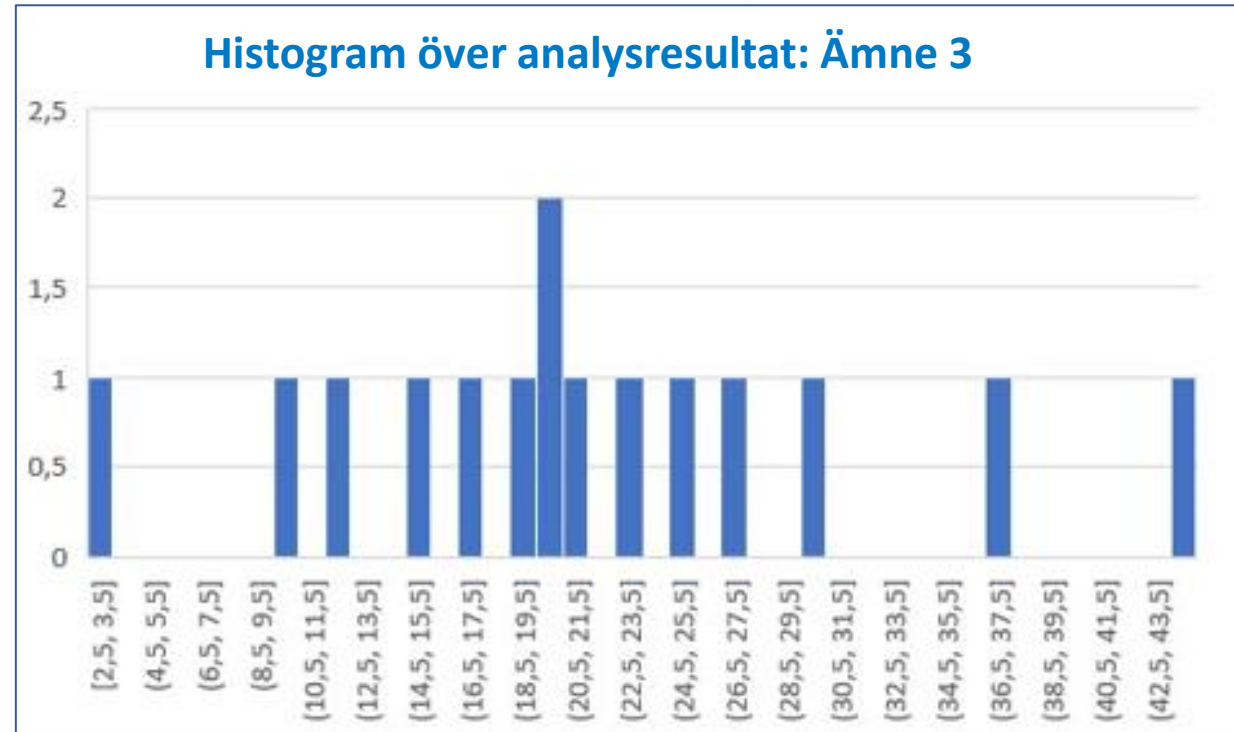
**Haltvariation för analyslabb med Z-score mellan +2 och -2:
11,8 – 28,2 enheter**

Exempel 3 - provningsjämförelser

Ämne 3

Krav på ackrediterade analyser att Z-score ska ligga mellan +/- 2

Medelvärde:	21,6		
Standavvikelse:	10,5		
Analyslabb	Analysresultat	Z-score	Relativ skillnad
6	37,5	2,0	187,5%
4	2,5	-2,0	12,5%
15	25	0,6	125,0%
7	15	-0,6	75,0%
2	30	1,1	150,0%
13	10	-1,1	50,0%
3	12,5	-0,9	62,5%
12	27,5	0,9	137,5%
9	17	-0,3	85,0%
5	23	0,3	115,0%
0	19	-0,1	95,0%
8	21	0,1	105,0%
11	20,1	0,0	100,5%
1	19,9	0,0	99,5%
10	44	2,7	220,0%



**Haltvariation för analyslabb med Z-score mellan +2 och -2:
2,5 – 37,5 enheter**

För att summera:

Alla analysresultat från ackrediterade analyser är lika sanna.

Egentligen är det spridningen i analysresultat från ackrediterade analyslabb som bör vara intressant att utvärdera gentemot miljökvalitetsnormer.

Tack för mig!



Kontaktinformation: hakan.johansson@sgu.se