



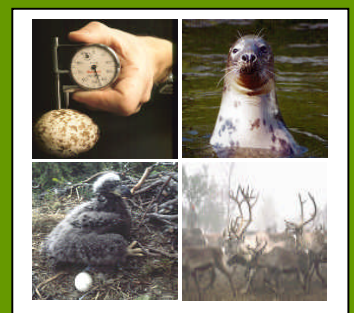
Naturhistoriska
riksmuseet

Interkallibrering av metallanalyser SLU/ITM

Överenskommelse 212 0917, dnr 235-2280-09Mm

Report nr 18:2011

Swedish Museum of Natural History
Department of Contaminant Research
P.O.Box 50 007
SE-104 05 Stockholm
Sweden



Jämförelse av metallanalyser utförda av SLU och ITM

Sara Danielsson, Elisabeth Nyberg, Anders Bignert, Enheten för Miljögiftsforskning, Naturhistoriska riksmuseet

Bakgrund

Inom det marina miljöövervakningsprogrammet för miljögifter analyseras årligen en mängd biologiskt material i form av fisk, musslor och sillgrissleägg för metallkoncentrationer. Från början av 1980-talet fram till och med 2006 års material har dessa analyser utförts av Sveriges Lantbruks Universitet (SLU), Institutionen för miljöanalys (IMA). Från och med 2007 års prover utförs metallanalyserna av Stockholms Universitet, Institutionen för tillämpad miljövetenskap (ITM). För att kunna göra en bra utvärdering av metallresultaten mellan olika tidsperioder med olika analyslabbs krävs information om hur analysresultaten förhåller sig till varandra. Med kunskap om systematiska skillnader kan resultaten korrigeras för att bli jämförbara. En jämförande studie av analysresultat av metaller analyserade vid IMA/SLU respektive ITM/SU har därför utförts.

Metod/Material

Material

Till följd av att analysverksamheten av metaller i biota vid SLU lagts ner har jämförelserna baserats på tidigare utförda analyser från SLU med nya analyser som utförts på ITM. I så stor utsträckning som möjligt har material från samma individer använts men för vissa arter har det inte funnits material kvar i miljöprovbanken. I de fallen har istället individer som är insamlade vid samma tillfälle som individerna som analyserats vid SLU använts.

Det material som använts i jämförelsen finns angivet i tabell 1. Analyserna som utförts av SLU har gjorts på individuella prover medan alla analyser som gjorts inom jämförelse (utförd 2010) hos ITM har utförts på poolade prov à 12 individer för strömming och abborre, à 15 individer för musslor, à 10 individer för torsk. Undantaget sillgrissla där en individ per år, som tidigare analyserats av SLU, har valts ut och analyserats på ITM.

Jämförelser mellan dessa två laboratorier har tidigare utförts med material insamlat under 1999. Detta material har även inkluderats i denna utvärdering då resultaten från analysjämförelsen kan anses vara jämförbara med analysmetoden som använts under den senare interkalibreringen.

Abborre från Holmöarna analyserades år 2007 för Hg av både ITM och SLU och dessa resultat är också inkluderade i jämförelsen.

Tabell 1. Materialet som använts i jämförelsen mellan ITM och SLU.

| Lokal | art | individer | år | Analysjämförelse utförd |
|--------------|-------------|-----------|---------------------------------|-------------------------|
| Fladen | mussla | nya | 1992-1994, 1996-1997, 1999-2003 | 2010 |
| Gotland | torsk | samma | 1994-2003 | 2010 |
| Landsort | strömming | nya | 1993-1998, 2000-2003 | 2010 |
| Kvädöfjärden | abborre | nya | 1995-2003 | 2010 |
| Holmöarna* | abborre | samma | 2007 | 2010 |
| St Karlsö | sillgrissla | samma | 1996-2005 | 2010 |
| Utlängan | sill | samma | 1999 | 1999-2000 |
| Väderöarna | sill | samma | 1999 | 1999-2000 |
| Fladen | sill | samma | 1999 | 1999-2000 |
| Fladen | torsk | samma | 1999 | 1999-2000 |

* Resultat finns endast för Hg.

I de fall där metallhalterna har bedöms vara för låga för att kunna kvantifieras av det ena eller båda laboratorierna har de parvisa resultaten uteslutits från jämförelsen.

Provberedning och analysmetod

Metod - SLU

Allt material levererades färdigt dissekerat av Naturhistoriska Riksmuseet i fruset skick, med undantag för musslor, vilka dissekerades där.

SLU:s metod för provhantering och bestämningar har varit ackrediterade sedan 1992. Uppslutningen skedde enligt Metodbilaga till kvalitetshandbok för kemiska analyslaboratoriet vid Institutionen för miljöanalys, SLU, Uppsala. Version 5 06-10-26 (sista beskrivning för atomabsorptionspektrofotometer Version 4; 02-05-07). Prover torkades i frystork (Edwards) och förvarades i exciccator över silikagel. Uppslutning av 0,05–0,35 g material skedde i öppet rör efter tillsats av 3 ml HNO₃. Vid uppslutning av musslor tillsattes ytterligare 5 ml syra. Temperaturen i värmeblock ökades i steg från 50-55° till slutligen 115–120°. Lösningen indunstades till ca 0,5 ml och 1 ml H₂O₂ tillsattes och efter ytterligare en indunstning tillsattes ytterligare 1 ml H₂O₂. Återstoden surgjordes med HNO₃ och späddes till känd volym med Milli-Q vatten med dispenser. För varje analysserie uppslötts också ett nollprov (enbart med HNO₃ och H₂O₂) och ett referensprov (nu Dolt-3; Dogfish liver).

Bestämningarna utfördes med en Philips PU 9200 Atomic Absorption Spectrophotometer och med en Philips PU 9390 Electrothermal atomiser och autosampler.

Matrismodifierare innehållande ammoniumfosfat och magnesiumnitrat har använts. Metodiken för bestämningarna var enligt Borg m.fl. (1981).

Metod - ITM

Allt material levereras färdigdissekerat av Naturhistoriska riksmuseet i fryst skick.

ITM fick ackreditering för 6 metaller i biota 1997. Ytterligare 3 element har tillkommit sedan dess. Kvicksilver med nuvarande metod ackrediterades 2006.

Proverna frystorkas och förvaras därefter i ett konstantrum med låg luftfuktighet. Där sker även provinvägningen. Cirka 100 mg torrt prov vägs in, varefter 2 ml HNO₃ och 200 µl H₂O₂

tillsätts. Uppslutningen sker i mikrovågsugn vid 180°C och späds till slutvolym med Milli-Q vatten. För varje analysserie uppsluts också minst 3 nollprov (enbart med HNO₃ och H₂O₂) samt några internkontrollprov, bl.a. en del certifierade referensmaterial.

Bestämningarna utförs med ett ICPMS-instrument med kollisionscell (Thermo Xseries 2). Internstandard innehållande Sc, Rh och Re tillsätts till uppslutningarna och till kalibreringslösningarna (SS-EN 13805, SS-EN ISO 17294-2).

Bestämning av kvicksilver görs med direktanalys. Cirka 50 mg torrt prov vägs in. Katalytisk förbränning av provet sker i instrumentet, därefter amalgamerings av Hg och mätning med atomabsorption (US EPA Method 7473).

CRMs (certified reference material) använda för kvicksilver:

DORM-2 and DORM-3 (dogfish muscle)

IAEA-407 (fish tissue)

För övriga metaller:

DOLT-2 and DOLT-3 (dogfish liver)

NIST 1566 (oyster tissue).

Statistisk utvärdering

Analysresultaten har utvärderats uppdelade på ämne och matris. En sammanslagen utvärdering av alla fiskar har även utförts för att kunna applicera resultaten på tånglake som inte ingick i jämförelsen.

Analysresultaten har utvärderats genom linjär regressionsanalys.

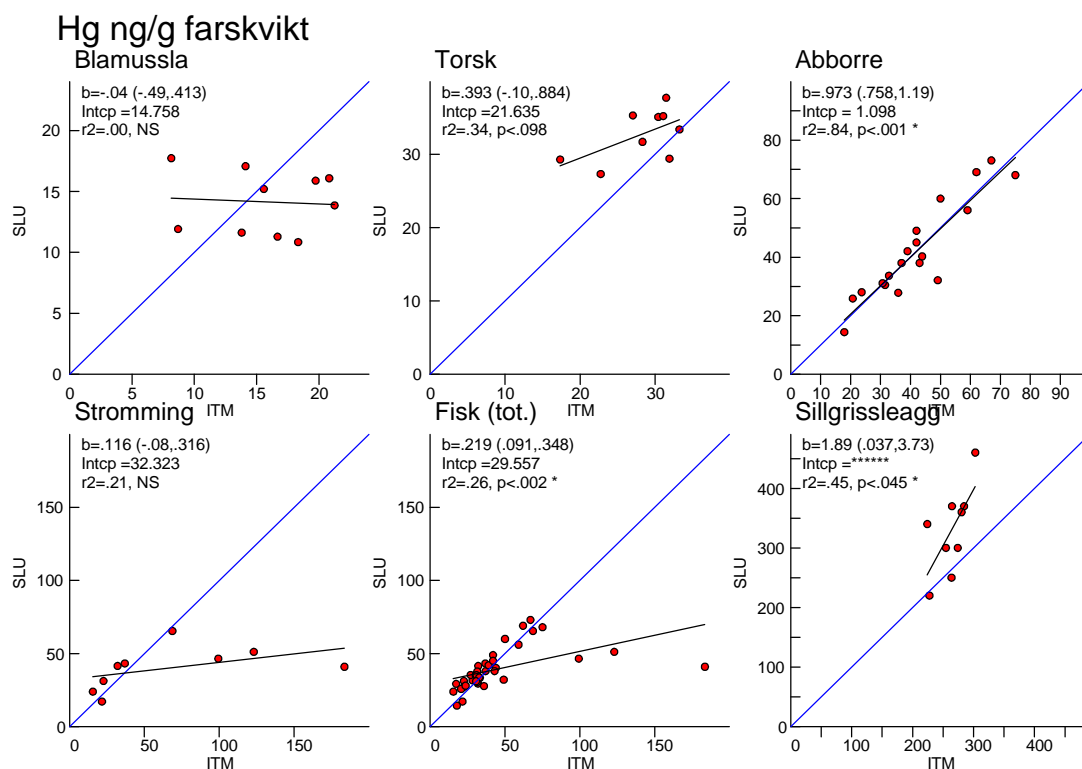
Systematiska skillnader har utvärderats genom att testa om medelvärdet för parvisa kvoter mellan de två labben skiljer sig från 1, genom ett t-test.

Resultat

I tabellerna (2- 8) och figurerna nedan presenteras resultaten från den statistiska utvärderingen (regressions- och t-test) av jämförelsen uppdelat ämnesvis.

Tabell 2. Jämförelser av resultat från Hg analyser där lutning, intercept, r^2 och p-värde anges för linjär regression och medelkvot, standardavvikelse och p-värde anges för t-test för att se om kvoten skiljer från 1. I de fall där metallhalterna har bedöms vara för låga för att kunna kvantifieras av det ena eller båda laboratorierna har de parvisa resultaten uteslutits från jämförelsen.

| Hg | | | | | | | | | | |
|--------------|----------------|-------|--------|---------|-----------|-------|--------------|-------------------|---------|----------------|
| Lokal | Art | n(år) | n(obs) | lutning | intercept | r^2 | Reg. p-värde | medelkvot SLU/ITM | Std.Av. | t-test p-värde |
| Fladen | mussla | 10 | 10 | -0.04 | 14.76 | 0.00 | NS | 1.01 | 0.48 | NS |
| Stora Karlsö | Sillgrissleägg | 9 | 9 | 1.89 | -167.7 | 0.45 | 0.05 | 1.25 | 0.22 | 0.01 |
| Kvädöfjärden | abborre | 9 | 9 | 0.52 | 13.01 | 0.57 | 0.02 | 0.95 | 0.19 | NS |
| Kvädö+Holm | abborre | 9 | 19 | 0.97 | 1.10 | 0.84 | 0.00 | 1.00 | 0.16 | NS |
| Landsort | strömring | 9 | 9 | 0.12 | 32.32 | 0.21 | NS | 0.92 | 0.47 | NS |
| Utlängan | strömring | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Väderöarna | strömring | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Fladen | strömring | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| SO Gotland | torsk | 10 | 10 | 0.39 | 21.64 | 0.34 | NS | 1.19 | 0.22 | 0.03 |
| Fladen | torsk | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| fisk tot | fisk | 10 | 37 | 0.22 | 29.56 | 0.26 | 0.00 | 1.03 | 0.29 | NS |



pia - 11.06.22 16:55, Hg

Generellt sett ligger medelkvoten av analysresultaten för Hg mellan de två laboratorierna nära 1 vilket tyder på att ingen större systematisk skillnad i koncentrationshalt tycks finnas. Medelkvoten för sillgrissla (1.25) och torsk från Gotland (1.19) är dock signifikant skilda från 1 vilket tyder på en systematiskt något högre koncentrationshalt för dessa arter rapporterade av SLU jämfört med ITM.

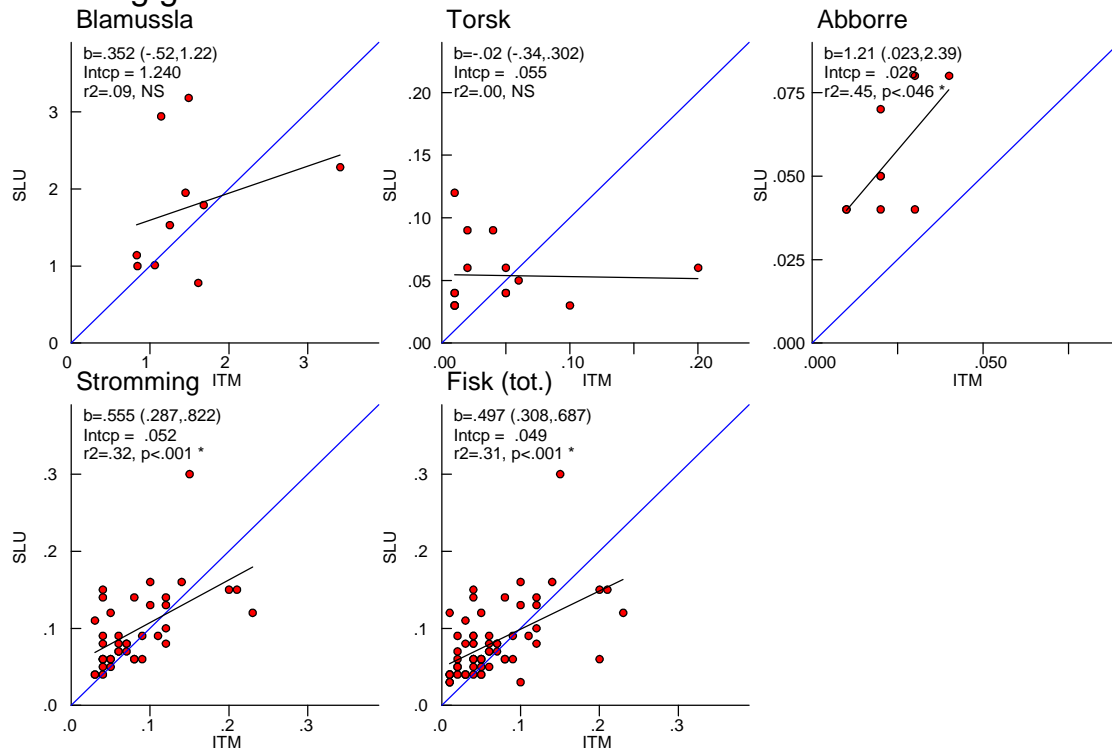
Korrelationsanalysen mellan resultaten för Hg rapporterade av de två laboratorierna visar på god samstämmighet i analysresultaten för abborre med en lutning på 0.97 och r^2 -värde på 84%. För torsk och strömming är resultaten mellan de två laboratorierna lika överensstämmande. För strömming är det framförallt tre individer som avviker från den förväntade bilden med mycket högre värden rapporterade från ITM (det bör påpekas att dessa analyser ej är gjorda på samma individer vilket är en trolig bidragande orsak till avvikande värden). I regressionsanalysen baserad på det totala antalet analyser av fisk bidrar dessa tre individer till att förklaringsgraden (r^2) blir låg och lutningen långt ifrån 1 som förväntas av en perfekt korrelation. Om dessa tre strömmingsindivider utesluts från analysen blir förklaringsgraden drastiskt förbättrad med en förklaringsgrad på 84% och en lutning på 0.87.

För blåmussla ses inget samband mellan analyserna utförda av de två laboratorierna. En svårighet i preparering av mussla är homogeniseringssteget pga att musslan är mer trådig. Det är svårt att få materialet helt igenom homogeniserat vilket skulle kunna vara en bidragande orsak till skillnader i analysresultat då jämförelsen är utförd på olika prover med homogenisering utförd av olika labb.

Tabell 3. Jämförelser av resultat från Pb analyser där lutning, intercept, r^2 och p-värde anges för linjär regression och medelkvot, standardavvikelse och p-värde anges för t-test för att se om kvoten skiljer från 1. I de fall där metallhalterna har bedöms vara för låga för att kunna kvantifieras av det ena eller båda laboratorierna har de parvisa resultaten uteslutits från jämförelsen.

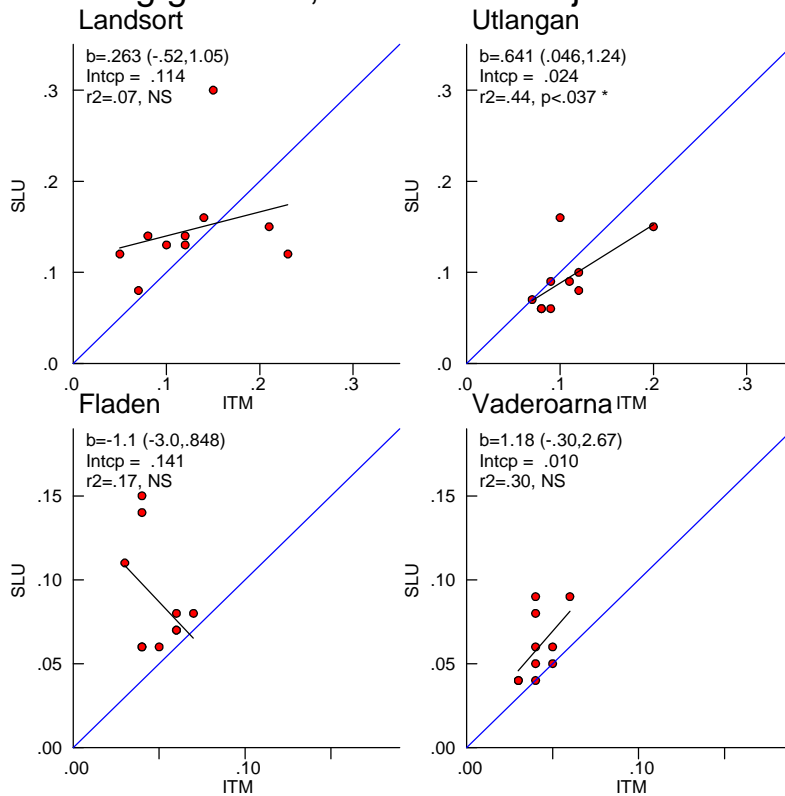
| Pb | | | | | | | | | | |
|---------------|----------------|-------|--------|---------|-----------|----------------|--------------|-------------------|---------|----------------|
| Lokal | Art | n(år) | n(obs) | lutning | intercept | r ² | Reg. p-värde | medelkvot SLU/ITM | Std.Av. | t-test p-värde |
| Fladen | mussla | 10 | 10 | 0.35 | 1.24 | 0.09 | NS | 1.30 | 0.63 | NS |
| Stora Karlsö | Sillgrissleägg | 0 | 0 | - | - | - | - | - | - | - |
| Kvädöfjärden | abborre | 9 | 9 | 1.21 | 0.03 | 0.45 | 0.05 | 2.31 | 0.57 | 0.00 |
| Landsort | strömming | 10 | 10 | 0.26 | 0.11 | 0.07 | NS | 1.29 | 0.53 | NS |
| Utlängan | strömming | 1 | 10 | 0.64 | 0.02 | 0.44 | 0.04 | 0.88 | 0.28 | NS |
| Väderöarna | strömming | 1 | 10 | 1.18 | 0.01 | 0.30 | NS | 1.44 | 0.41 | 0.01 |
| Fladen | strömming | 1 | 10 | -1.10 | 0.14 | 0.17 | NS | 1.99 | 1.14 | 0.02 |
| strömming tot | strömming | 10 | 40 | 0.56 | 0.05 | 0.32 | 0.00 | 1.40 | 0.76 | 0.00 |
| SO Gotland | torsk | 6 | 6 | 2.83 | 0.01 | 0.27 | NS | 3.98 | 0.59 | 0.00 |
| Fladen | torsk | 1 | 10 | -0.20 | 0.08 | 0.16 | NS | 2.60 | 3.57 | NS |
| torsk tot | torsk | 6 | 15 | -0.02 | 0.06 | 0.00 | NS | 3.06 | 2.95 | 0.02 |
| fisk tot | fisk | 10 | 64 | 0.50 | 0.05 | 0.31 | 0.00 | 1.92 | 1.69 | 0.00 |

Pb ug/g torrsvikt



pia - 11.06.22 16:55, Pb

Pb ug/g torrsvikt, koncentrationssj mforelser mellan SLU och ITM



pia - 11.06.22 08:06, Pb_clup

Medelkvoten för blykoncentrationerna är genomgående högre än 1 med undantag för strömning från Utlängan. Detta resultat innebär att SLUs rapporterade värden för Pb generellt sett ligger högre än värden rapporterade av ITM.

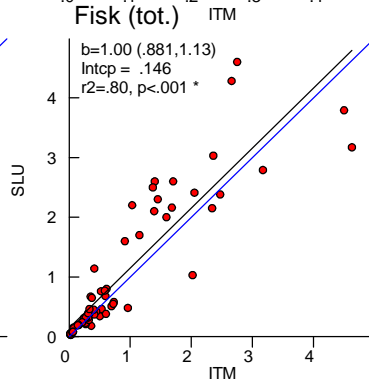
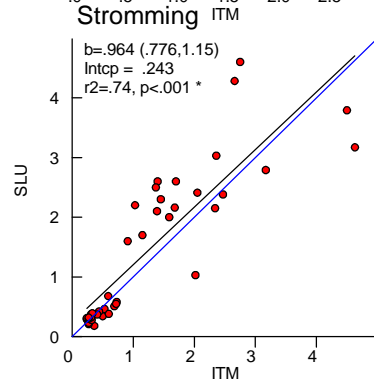
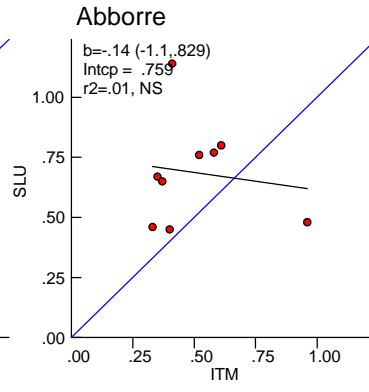
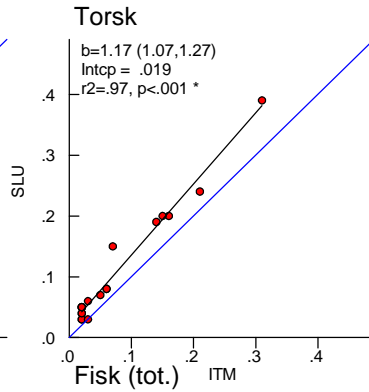
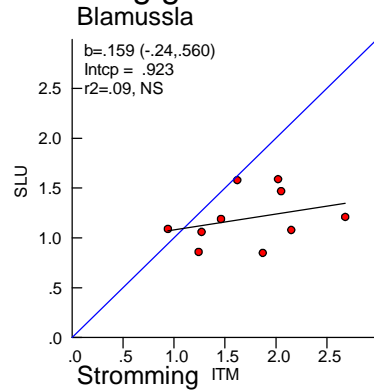
Korrelationsanalyserna av blykoncentration rapporterade från de två laboratorierna visar på en relativt låg överensstämmelse dem emellan. Abborre och strömning visar signifikanta korrelationer mellan resultaten men r^2 uppnår som mest 45 % (för Pb i abborre).

För blåmussla och torsk kan inga signifikanta korrelationer mellan resultaten från de två laboratorierna påvisas.

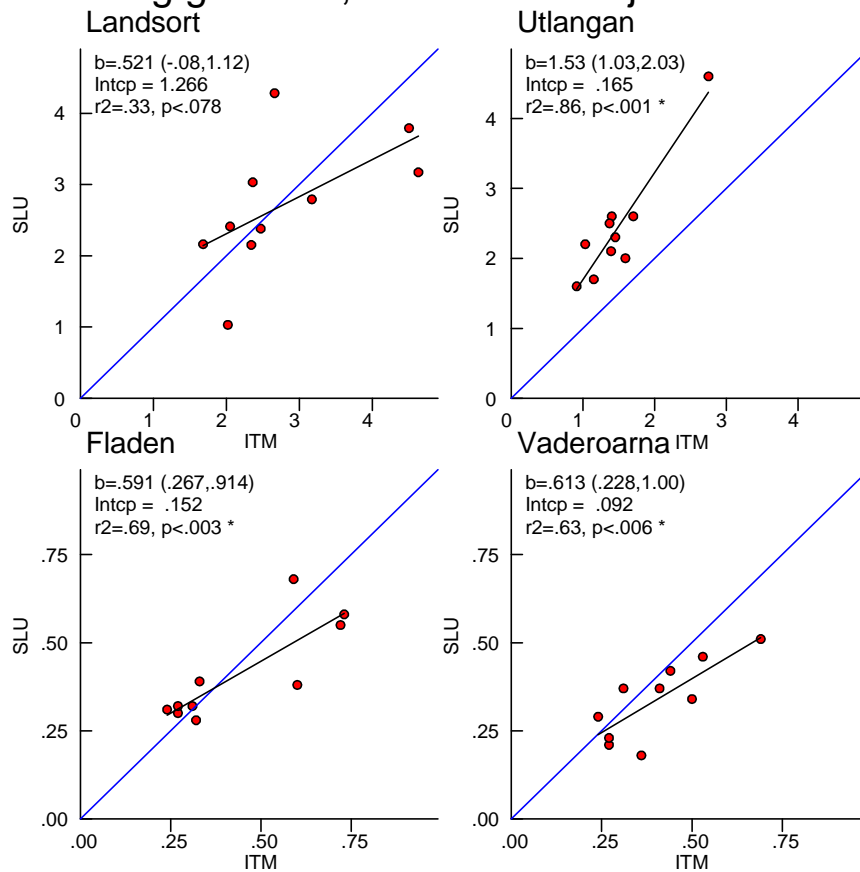
Tabell 4. Jämförelser av resultat från Cd analyser där lutning, intercept, r^2 och p-värde anges för linjär regression och medelkvot, standardavvikelse och p-värde anges för t-test för att se om kvoten skiljer från 1. I de fall där metallhalterna har bedöms vara för låga för att kunna kvantifieras av det ena eller båda laboratorierna har de parvisa resultaten uteslutits från jämförelsen.

| Cd | | | | | | | | | | |
|---------------|----------------|-------|--------|---------|-----------|------|--------------|-------------------|---------|----------------|
| Lokal | Art | n(år) | n(obs) | lutning | intercept | r2 | Reg. p-värde | medelkvot SLU/ITM | Std.Av. | t-test p-värde |
| Fladen | mussla | 10 | 10 | 0.16 | 0.92 | 0.09 | NS | 0.74 | 0.23 | 0.01 |
| Stora Karlsö | Sillgrissleägg | 0 | 0 | - | - | - | | - | - | - |
| Kvädöfjärden | abborre | 9 | 9 | -0.14 | 0.76 | 0.01 | NS | 1.50 | 0.62 | 0.04 |
| Landsort | strömning | 10 | 10 | 0.52 | 1.27 | 0.33 | NS | 1.02 | 0.32 | NS |
| Utlängan | strömning | 1 | 10 | 1.53 | 0.17 | 0.86 | 0.00 | 1.66 | 0.25 | 0.00 |
| Väderöarna | strömning | 1 | 10 | 0.61 | 0.09 | 0.63 | 0.01 | 0.87 | 0.22 | NS |
| Fladen | strömning | 1 | 10 | 0.59 | 0.15 | 0.69 | 0.00 | 1.00 | 0.22 | NS |
| strömning tot | strömning | 10 | 40 | 0.96 | 0.24 | 0.74 | 0.00 | 1.14 | 0.40 | 0.04 |
| SO Gotland | torsk | 10 | 10 | 0.36 | 0.04 | 0.02 | NS | 2.23 | 0.88 | 0.00 |
| Fladen | torsk | 1 | 10 | 1.14 | 0.03 | 0.96 | 0.00 | 1.51 | 0.44 | 0.01 |
| torsk tot | torsk | 10 | 19 | 1.17 | 0.02 | 0.97 | 0.00 | 1.85 | 0.76 | 0.00 |
| fisk tot | fisk | 10 | 68 | 1.00 | 0.15 | 0.80 | 0.00 | 1.38 | 0.63 | 0.00 |

Cd ug/g torrvtikt



Cd ug/g torrvikt, koncentrationsjämförelser mellan SLU och ITM



pia - 11.06.22 08:04, Cd_clup

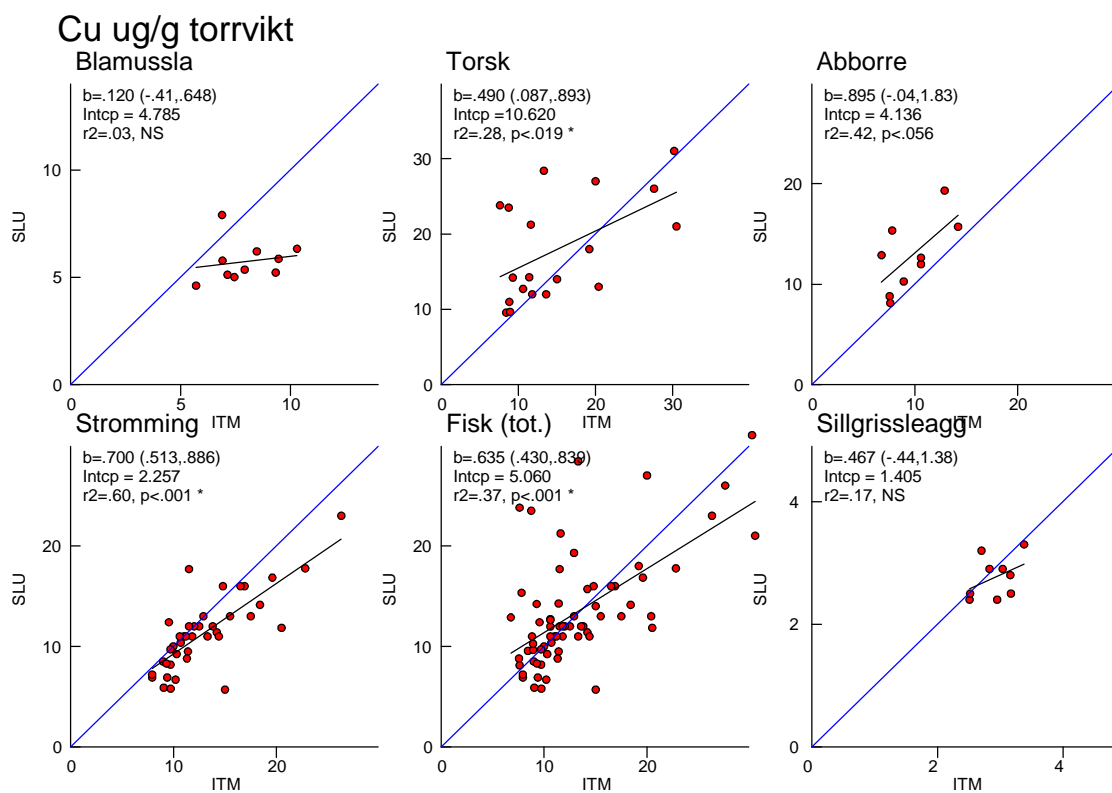
Medelkvoten för kadmiumkoncentrationerna mellan de två laboratorierna ligger för de flesta matriser signifikant högre än 1 vilket innebär att halterna rapporterade från SLU systematiskt är något högre. Detta gäller dock ej för mussla där kvoten SLU/ITM är signifikant lägre än 1 vilket innebär att resultaten rapporterade från ITM ligger högre.

Signifikanta korrelationer mellan resultaten från de två laboratorierna återfinns för torsk och strömming, samt även i regressionsanalysen där det totala antalet fiskar inkluderats. Regressionsanalyserna visar god samstämmighet mellan resultaten för de två laboratorierna för torsk och strömming med lutningar nära 1 (1,2 respektive 0,96) och en förklaringsgrad på 97 och 74% för torsk respektive strömming.

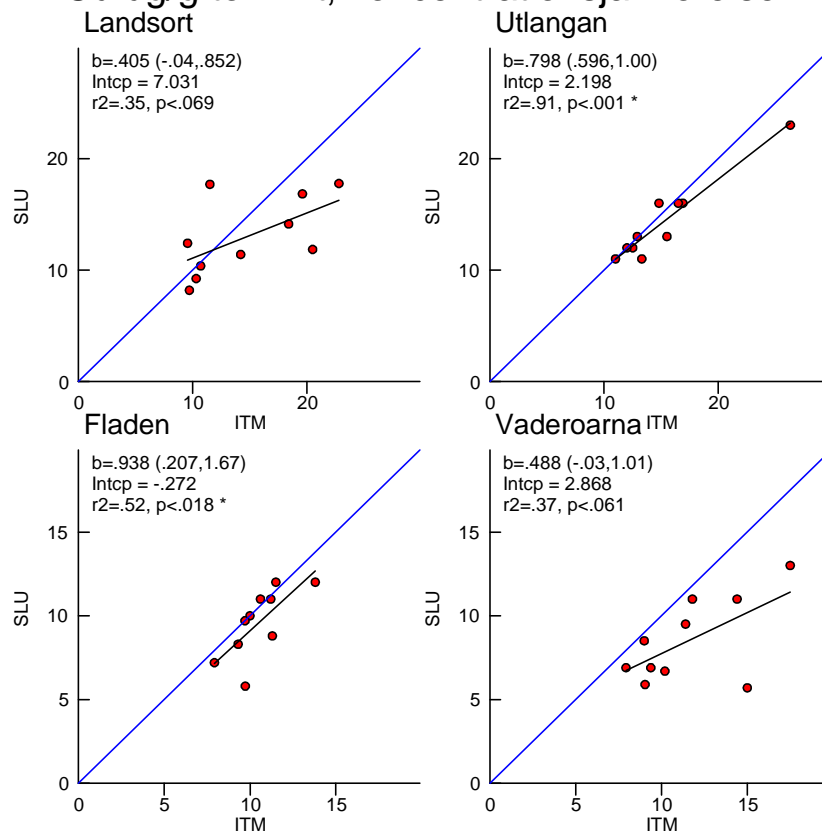
För blåmussla och abborre kunde inga signifikanta korrelationer mellan resultaten från de två laboratorierna påvisas.

Tabell 5. Jämförelser av resultat från Cu analyser där lutning, intercept, r^2 och p-värde anges för linjär regression och medelkvot, standardavvikelse och p-värde anges för t-test för att se om kvoten skiljer från 1. I de fall där metallhalterna har bedöms vara för låga för att kunna kvantifieras av det ena eller båda laboratorierna har de parvisa resultaten uteslutits från jämförelsen.

| Cu | | | | | | | | | | |
|---------------|----------------|-------|--------|---------|-----------|------|--------------|-------------------|---------|----------------|
| Lokal | Art | n(år) | n(obs) | lutning | intercept | r2 | Reg. p-värde | medelkvot SLU/ITM | Std.Av. | t-test p-värde |
| Fladen | mussla | 10 | 10 | 0.12 | 4.79 | 0.03 | NS | 0.74 | 0.17 | 0.00 |
| Stora Karlsö | Sillgrissleägg | 9 | 9 | 0.47 | 1.41 | 0.17 | NS | 0.95 | 0.12 | NS |
| Kväddfjärden | abborre | 9 | 9 | 0.90 | 4.14 | 0.42 | NS | 1.35 | 0.35 | 0.02 |
| Landsort | strömring | 10 | 10 | 0.41 | 7.03 | 0.35 | NS | 0.93 | 0.28 | NS |
| Utlängan | strömring | 1 | 10 | 0.80 | 2.20 | 0.91 | 0.00 | 0.95 | 0.08 | NS |
| Väderöarna | strömring | 1 | 10 | 0.49 | 2.87 | 0.37 | NS | 0.75 | 0.17 | 0.00 |
| Fladen | strömring | 1 | 10 | 0.94 | -0.27 | 0.52 | 0.02 | 0.91 | 0.14 | NS |
| strömring tot | strömring | 10 | 40 | 0.70 | 2.26 | 0.60 | 0.00 | 0.89 | 0.19 | 0.00 |
| SO Gotland | torsk | 10 | 10 | 0.13 | 4.57 | 0.12 | NS | 1.78 | 0.74 | 0.01 |
| Fladen | torsk | 1 | 10 | 0.77 | 0.33 | 0.66 | 0.00 | 0.97 | 0.22 | NS |
| torsk tot | torsk | 10 | 19 | 0.49 | 10.62 | 0.28 | 0.02 | 1.35 | 0.66 | 0.03 |
| fisk tot | fisk | 10 | 68 | 0.63 | 5.06 | 0.37 | 0.00 | 1.08 | 0.45 | NS |



Cu ug/g torrvikt, koncentrationsjämförelser mellan SLU och ITM



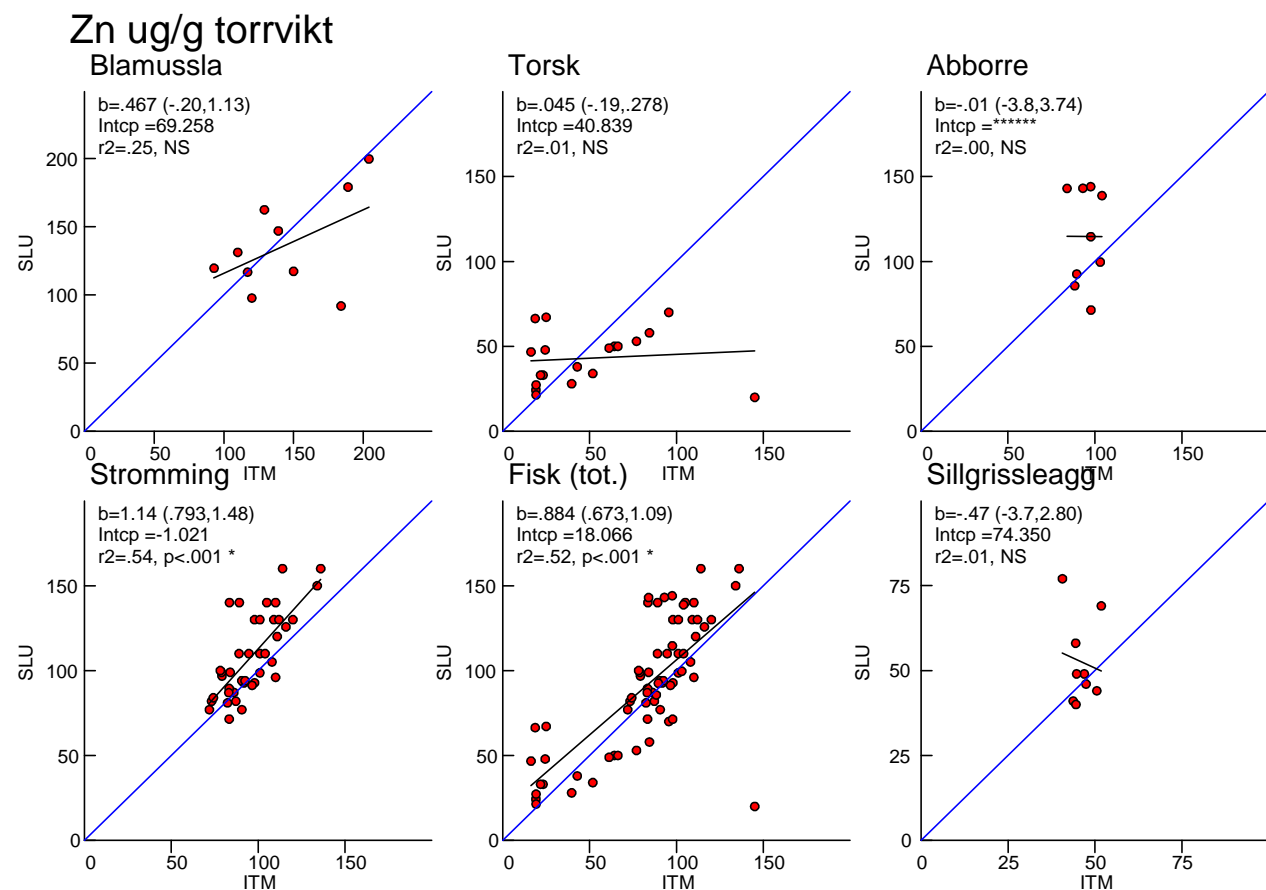
pia - 11.06.22 08:05, Cu_clup

Medelkvoten för kopparkoncentrationerna (SLU/ITM) visar resultat både signifikant högre än 1 och lägre än 1 beroende på art. Blåmussla och strömming har kvoter som signifikant ligger lägre än 1 vilket innebär att resultaten rapporterade från ITM systematiskt ligger på högre koncentrationer än resultaten från SLU. För abborre och torsk är istället resultaten rapporterade från SLU högre med en kvot signifikant högre än 1. En medelkvot av resultaten från SLU/ITM för det totala antalet fiskar skiljer sig därmed inte signifikant från 1.

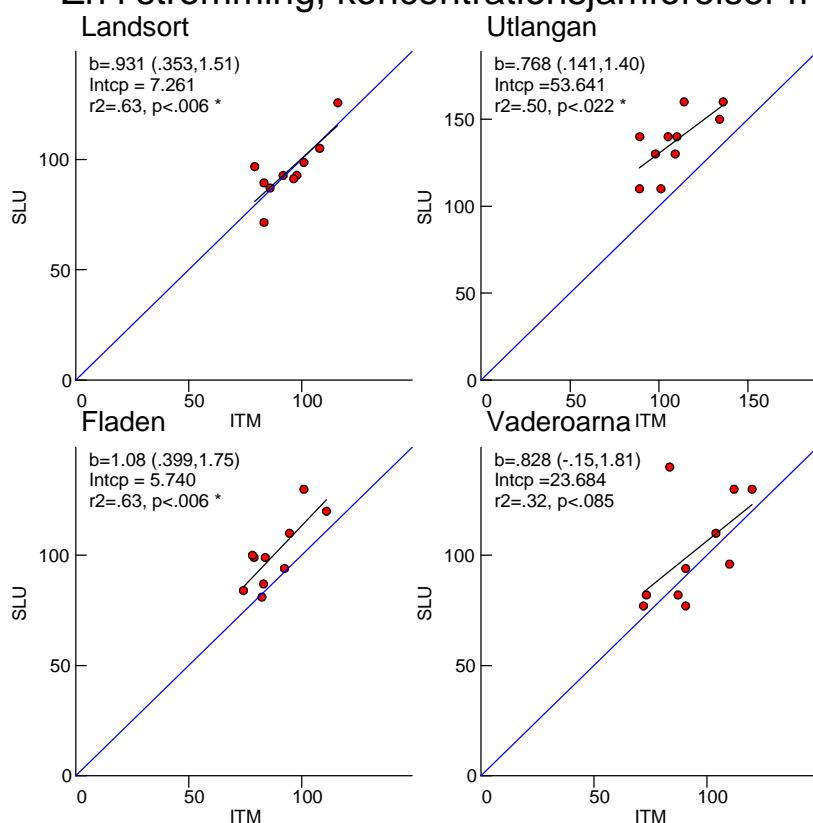
Regressionsanalyserna visar på liknande samband mellan analysresultaten från de två laboratorierna för alla arter. Däremot kan det endast påvisas signifikanta korrelationer för torsk och strömming.

Tabell 6. Jämförelser av resultat från Zn analyser där lutning, intercept, r^2 och p-värde anges för linjär regression och medelkvot, standardavvikelse och p-värde anges för t-test för att se om kvoten skiljer från 1. I de fall där metallhalterna har bedöms vara för låga för att kunna kvantifieras av det ena eller båda laboratorierna har de parvisa resultaten uteslutits från jämförelsen.

| Zn | | | | | | | | | | |
|---------------|----------------|-------|--------|---------|-----------|------|--------------|-------------------|---------|----------------|
| Lokal | Art | n(år) | n(obs) | lutning | intercept | r2 | Reg. p-värde | medelkvot SLU/ITM | Std.Av. | t-test p-värde |
| Fladen | mussla | 10 | 10 | 0.47 | 69.26 | 0.25 | NS | 0.98 | 0.24 | NS |
| Stora Karlsö | Sillgrissleägg | 9 | 9 | -0.47 | 74.35 | 0.01 | NS | 1.15 | 0.33 | NS |
| Kväddöfjärden | abborre | 9 | 9 | -0.01 | 115.7 | 0.00 | NS | 1.21 | 0.32 | NS |
| Landsort | strömring | 10 | 10 | 0.93 | 7.26 | 0.63 | 0.01 | 1.01 | 0.10 | NS |
| Utlängan | strömring | 1 | 10 | 0.77 | 53.64 | 0.50 | 0.02 | 1.27 | 0.14 | 0.00 |
| Väderöarna | strömring | 1 | 10 | 0.83 | 23.68 | 0.32 | NS | 1.09 | 0.23 | NS |
| Fladen | strömring | 1 | 10 | 1.08 | 5.74 | 0.63 | 0.01 | 1.14 | 0.11 | 0.00 |
| strömring tot | strömring | 10 | 40 | 1.14 | -1.02 | 0.54 | 0.00 | 1.13 | 0.18 | 0.00 |
| SO Gotland | torsk | 10 | 10 | 1.55 | 8.82 | 0.07 | NS | 1.99 | 0.86 | 0.01 |
| Fladen | torsk | 1 | 10 | 0.02 | 45.5 | 0.00 | NS | 0.68 | 0.20 | 0.00 |
| torsk tot | torsk | 10 | 19 | 0.05 | 40.84 | 0.01 | NS | 1.30 | 0.89 | NS |
| fisk tot | fisk | 10 | 68 | 0.88 | 18.07 | 0.52 | 0.00 | 1.19 | 1.13 | 0.00 |



Zn i strömming, koncentrationsjämförelser mellan SLU och ITM



pia - 11.06.22 08:07, Zn_clup

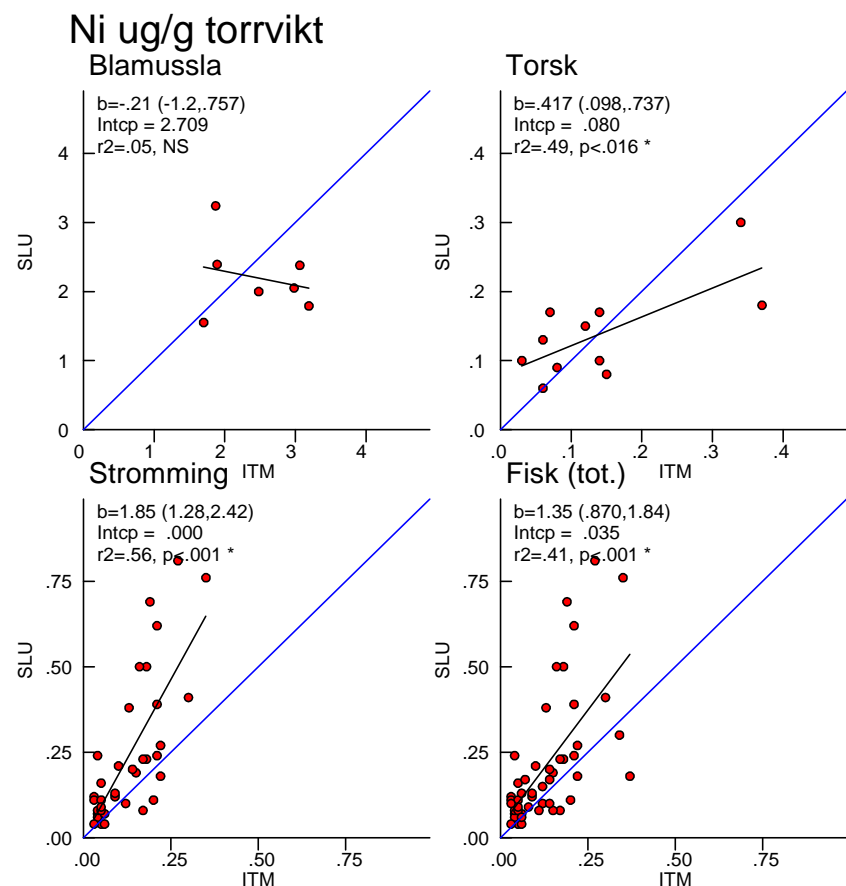
Medelkvoterna för de rapporterade analysresultaten av zink från de SLU och ITM visar signifikanta systematiska haltskillnader för strömming. Kvoten för Zn halter i strömming är signifikant högre än 1 vilket innebär att halterna rapporterade av SLU systematiskt är högre jämfört med de rapporterade av ITM. Även medelkvoten baserad på det totala antalet fiskar är signifikant skiljd från 1 med högre värden rapporterade från SLU.

Regressionsanalyser av zinkkoncentrationerna visar signifikanta korrelationer mellan resultaten rapporterade från de olika labben för strömming och analysen baserad på det totala antalet fiskar. En perfekt korrelation mellan analysresultaten skulle medföra en lutning på 1 och ett r^2 -värde på 100% (vilket dock inte är rimligt att förvänta sig), i dessa fall ligger lutningen på 1,1 respektive 0,89 och r^2 på 54 respektive 52% för strömming och det totala antalet fiskar.

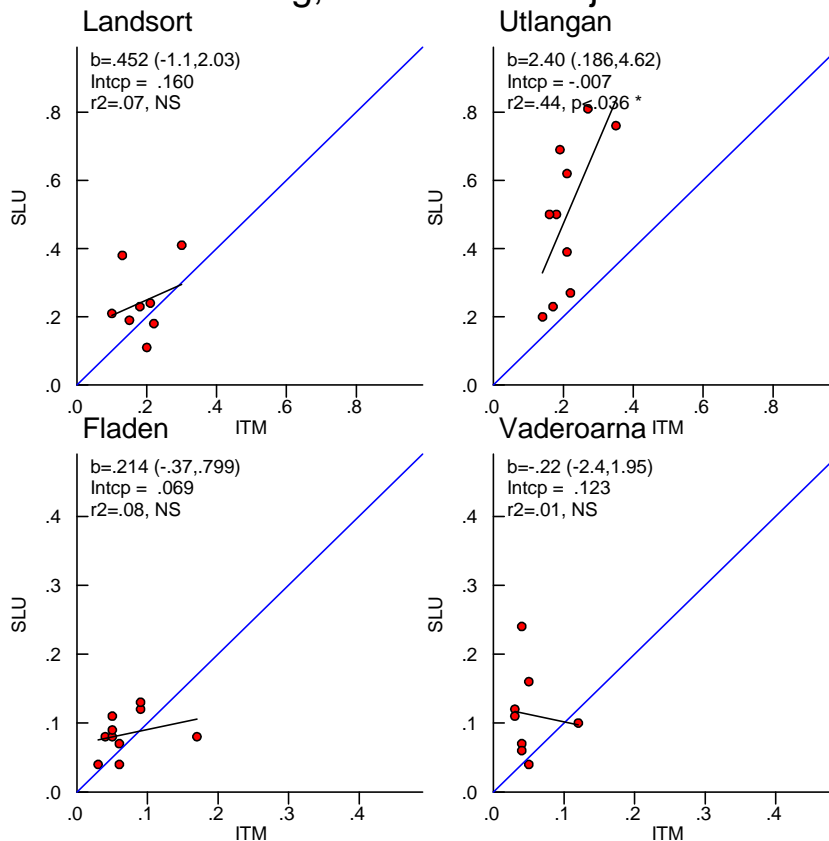
För övriga arter kan inga signifikanta korrelationer påvisas. För abborre och sillgrissla är det rapporterade koncentrationsspannet av zink mycket högre av SLU jämfört mot resultat rapporterade av ITM.

Tabell 7. Jämförelser av resultat från Ni analyser där lutning, intercept, r^2 och p-värde anges för linjär regression och medelkvot, standardavvikelse och p-värde anges för t-test för att se om kvoten skiljer från 1. I de fall där metallhalterna har bedöms vara för låga för att kunna kvantifieras av det ena eller båda laboratorierna har de parvisa resultaten uteslutits från jämförelsen.

| Ni | | | | | | | | | | |
|---------------|----------------|-------|--------|---------|-----------|------|--------------|-------------------|---------|----------------|
| Lokal | Art | n(år) | n(obs) | lutning | intercept | r2 | Reg. p-värde | medelkvot SLU/ITM | Std.Av. | t-test p-värde |
| Fladen | mussla | 7 | 7 | -0.21 | 2.71 | 0.05 | NS | 0.96 | 0.40 | NS |
| Stora Karlsö | Sillgrissleägg | 0 | 0 | - | - | - | - | - | - | - |
| Kväddöfjärden | abborre | 1 | 1 | - | - | - | - | 0.76 | - | - |
| Landsort | strömring | 8 | 8 | 0.45 | 0.16 | 0.07 | NS | 1.43 | 0.76 | NS |
| Utlängan | strömring | 1 | 10 | 2.40 | -0.01 | 0.44 | 0.04 | 2.35 | 0.86 | 0.00 |
| Väderöarna | strömring | 1 | 8 | -0.22 | 0.12 | 0.01 | NS | 2.72 | 1.82 | 0.03 |
| Fladen | strömring | 1 | 10 | 0.21 | 0.07 | 0.08 | NS | 1.40 | 0.54 | 0.04 |
| strömring tot | strömring | 8 | 36 | 1.85 | 0.00 | 0.56 | 0.00 | 1.97 | 1.17 | 0.00 |
| SO Gotland | torsk | 1 | 1 | - | - | - | - | 0.24 | - | - |
| Fladen | torsk | 1 | 10 | 0.42 | 0.09 | 0.55 | 0.01 | 1.46 | 0.90 | NS |
| torsk tot | torsk | 2 | 11 | 0.42 | 0.08 | 0.49 | 0.02 | 1.38 | 0.89 | NS |
| fisk tot | fisk | 10 | 48 | 1.35 | 0.04 | 0.41 | 0.00 | 1.81 | 1.13 | 0.00 |



Ni i strömning, koncentrationsjämförelser mellan SLU och ITM



pia - 11.06.22 08:06, Ni_clup

Resultaten för medelkvoterna mellan de rapporterade analysresultaten av nickel från de två laboratorierna (SLU/ITM) visar haltskillnader för strömning. Kvoten för Ni koncentrationer i strömning är signifikant högre än 1 vilket innebär att halterna rapporterade av SLU generellt sett ligger högre än de rapporterade av ITM.

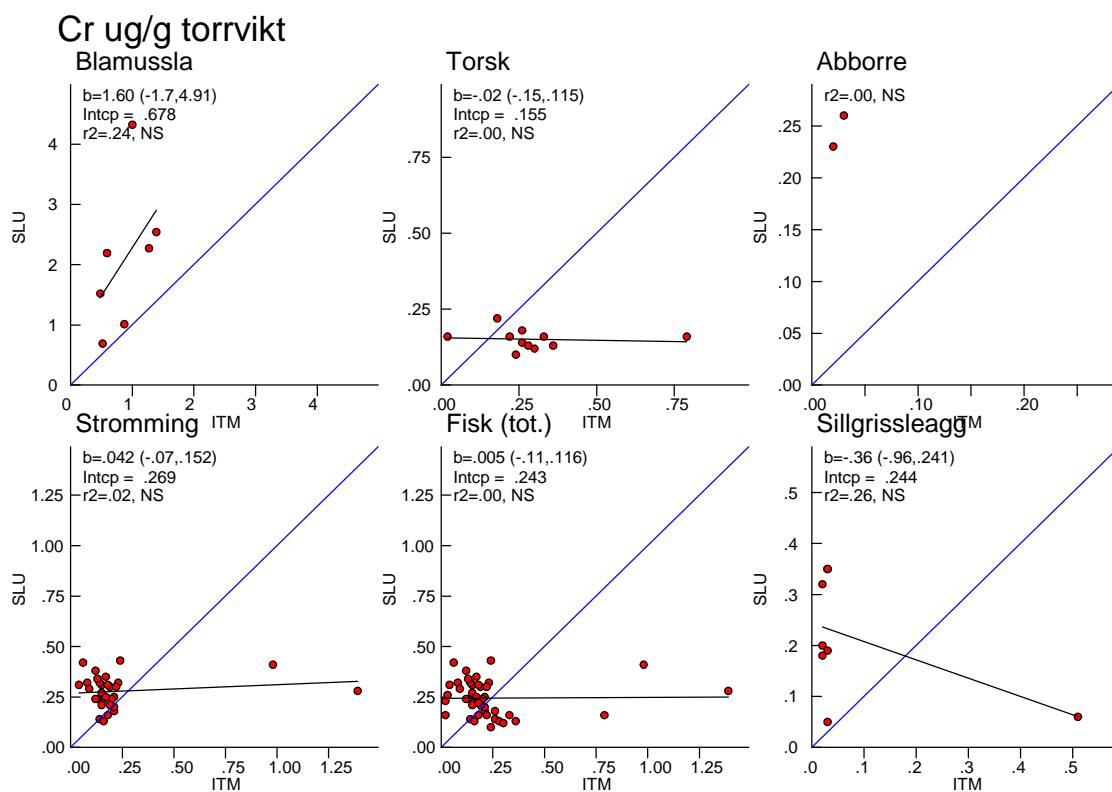
Regressionsanalyserna visar signifikanta korrelationer mellan de rapporterade analysresultaten från de två laboratorierna för torsk, strömning och analysen utförd på det totala antalet fiskar. Lutningarna skiljer sig mellan strömning och torsk med en lutning större än 1 (1,85) för strömning och mindre än 1 (0,42) för torsk.

Det rapporterade koncentrationsspannet för Ni rapporterat av SLU är för större än motsvarande rapporterat av ITM. Vilka av analyserna som ger en mer korrekt bild är svårt att avgöra.

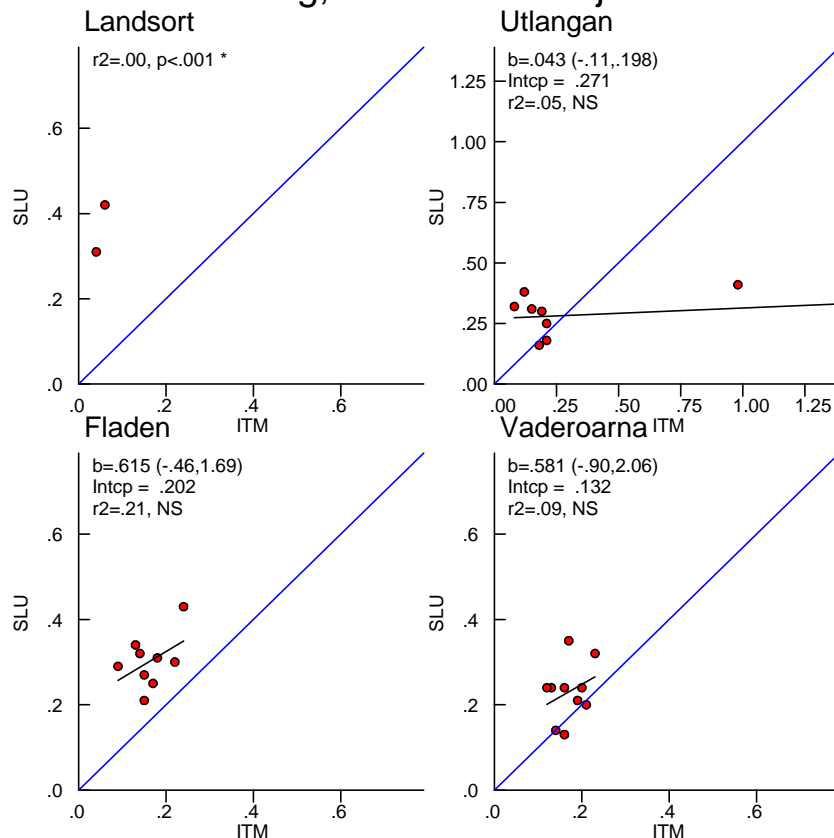
Bortfall av analysresultat från de undersökta proverna beror i många fall på att värdena är låga och ligger under kvantifieringsgränsen. För nickel har ITM generellt sett en högre rapporteringsgräns än SLU.

Tabell 8. Jämförelser av resultat från Cr analyser där lutning, intercept, r^2 och p-värde anges för linjär regression och medelkvot, standardavvikelse och p-värde anges för t-test för att se om kvoten skiljer från 1. I de fall där metallhalterna har bedöms vara för låga för att kunna kvantifieras av det ena eller båda laboratorierna har de parvisa resultaten uteslutits från jämförelsen.

| Cr | | | | | | | | | | |
|---------------|----------------|-------|--------|---------|-----------|------|--------------|-------------------|---------|----------------|
| Lokal | Art | n(år) | n(obs) | lutning | intercept | r2 | Reg. p-värde | medelkvot SLU/ITM | Std.Av. | t-test p-värde |
| Fladen | mussla | 7 | 7 | 1.60 | 0.68 | 0.24 | NS | 2.48 | 1.26 | 0.02 |
| Stora Karlsö | Sillgrissleägg | 8 | 8 | -0.36 | 0.24 | 0.26 | NS | 5.18 | 5.81 | 0.01 |
| Kväddfjärden | abborre | 2 | 2 | - | - | - | - | 8.95 | - | - |
| Landsort | strömring | 2 | 2 | - | - | - | - | 1.40 | - | - |
| Utlängan | strömring | 1 | 9 | 0.04 | 0.27 | 0.05 | NS | 1.60 | 1.28 | NS |
| Väderöarna | strömring | 1 | 10 | 0.58 | 0.13 | 0.09 | NS | 1.39 | 0.45 | 0.02 |
| Fladen | strömring | 1 | 10 | 0.62 | 0.20 | 0.21 | NS | 0.92 | 0.63 | 0.00 |
| strömring tot | strömring | 2 | 30 | 0.04 | 0.27 | 0.02 | NS | 2.01 | 1.64 | 0.00 |
| SO Gotland | torsk | 1 | 1 | - | - | - | - | 2.22 | - | - |
| Fladen | torsk | 1 | 10 | -0.01 | 0.15 | 0.00 | NS | 0.55 | 0.28 | 0.00 |
| torsk tot | torsk | 2 | 11 | -0.02 | 0.16 | 0.00 | NS | 1.42 | 2.88 | NS |
| fisk tot | fisk | 10 | 43 | 0.01 | 0.24 | 0.00 | NS | 2.18 | 2.50 | 0.00 |



Cr i strömning, koncentrationsjämförelser mellan SLU och ITM



pia - 11.06.22 08:05, Cr_clup

Generellt sett ligger medelkvoten för kromkoncentrationerna mellan laboratorierna över 1, vilket innebär att halterna rapporterade av SLU ligger på en högre nivå än de rapporterade från ITM. En delförklaring till detta skulle kunna bero på metodskillnader för de olika tidsperioder då analyserna utfördes.

Analyserna som utfördes 1999 på båda labben (strömning från Utlängan, Väderöarna och Fladen samt torsk från Fladen) stämmer bättre överens än för de prov som insamlats under 1992-2003 och som analyserats aktuell tid hos SLU och retrospektivt (2009-2010) hos ITM. Ingen signifikant korrelation mellan värdena analyserade 1999 från de olika labben kan dock påvisas men halterna ligger generellt sett på liknande koncentrationsnivå. För resultat som analyserats under olika tidsperioder av SLU och ITM är skillnaderna i kromkoncentration ofta mycket större. Resultaten från ITM ligger lägre än resultat från SLU i (blåmussla, torsk Gotland, sillgrissleägg, abborre Kvädöfjärden och strömning Landsort) och många gånger under kvantifieringsnivån

Skillnader i analysmetod skulle kunna vara en förklaring till skillnader i resultat beroende på vid vilken tidpunkt analyserna utfördes. I tidsserieanalyser för kromkoncentrationer (Bignert m. fl. 2011) ses ett tydligt "hopp" / tydlig brytpunkt där koncentrationerna för strömning, torsk och sillgrissla från och med 2003 ligger på en lägre nivå jämfört med tidigare. Uppgifter om metodbyte för analys av krom hos SLU vid denna tidpunkt saknas. ITM uppger att deras metod för analys av krom i dagsläget inte heller är helt tillförlitlig vid analys av de aktuella

matriser och vid koncentrationer på den nivå som finns i materialet som ingår i den marina miljöövervakningen.

Resultaten för mussla stämmer bättre överens mellan laboratorierna. En orsak till detta kan vara att de koncentrationerna ligger på en högre nivå än för övriga arter. Spridningen på värdena för krom är dock mycket större i resultaten rapporterade från SLU jämfört med ITM för mussla. Samma sak gäller för sillgrissla där detta förhållande är ännu tydligare.

Slutsatser/Utvärdering

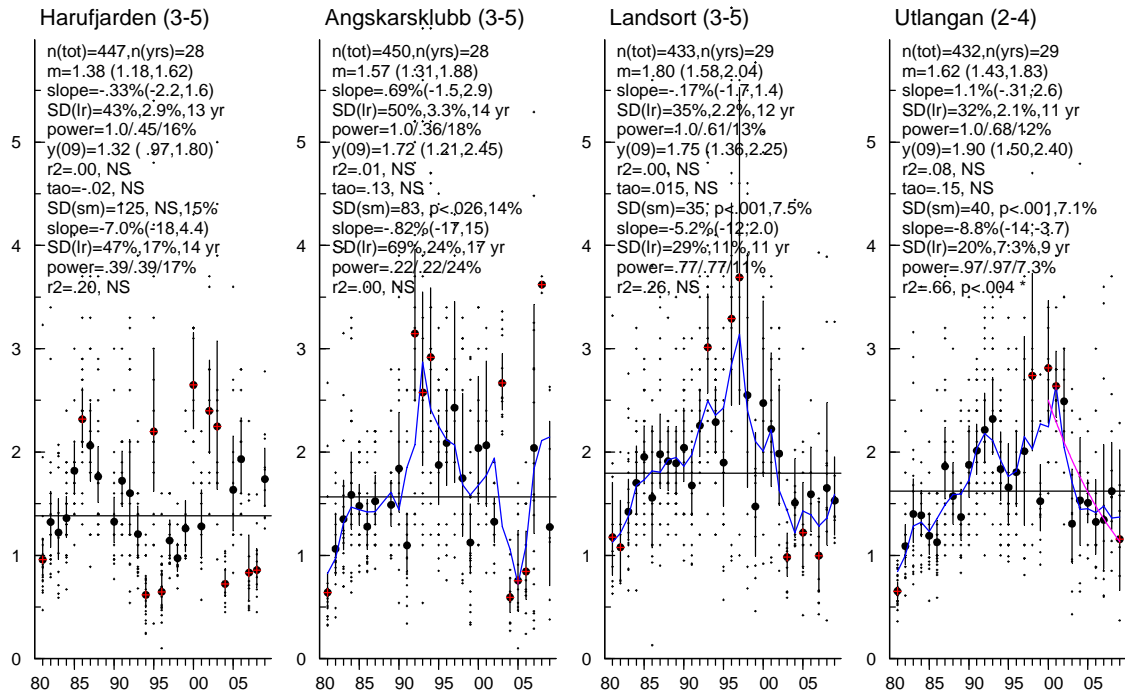
Generellt sett ligger värdena analyserade av de olika laboratorierna på liknande nivåer. De ämnen som utmärker sig genom att ha sämst överensstämmande resultat är Ni och Cr. Det skulle kunna förklaras av att dessa två ämnen förekommer i låga halter i miljön och därför är svåra att analysera. Resultaten för dessa ämnen är systematiskt lägre från ITM jämfört med SLU. Resultaten för Ni och Cr stämmer bättre överens i det materialet som analyserats av båda laboratorierna åren 1999-2000. Denna skillnad beror sannolikt på att ITM sedan dess förändrat analysmetoden för dessa två ämnen.

Korrelationer mellan resultaten från ITM jämfört med SLU har varit svårare att visa för blåmussla, abborre och sillgrissla inom den här studien. Förklaringsgraden (r^2) är generellt sett lägre än för strömming och torsk. Det kan bero på att dessa matriser kommer från endast en lokal vilket innebär att det är få individer som ingår i regressionsanalysen samt att koncentrationsspannet blir mindre vilket gör det svårare att få signifikanta resultat. För abborre och mussla är det heller inte samma individer som har analyserats av de olika laboratorierna utan det är medelvärden från samma fångstillfälle som har jämförts, vilket skulle kunna leda till en sämre överensstämmelse mellan analysresultaten. Det syns dock ingen tydlig skillnad i överensstämmelse mellan laboratorierna då man jämför strömming från Landsort där det inte är samma individer som analyserats mot de övriga tre strömmingslokaler där samma individer analyserats.

I och med att ITM har tagit över analys av metaller inom det marina övervakningsprogrammet från SLU är det viktigt att dessa resultat kan anses jämförbara i tidsserieanalyserna. Den temporala utvecklingen av koncentrationer av metaller i den svenska marina miljön ska kunna beskrivas utan att påverkas för mycket av analyskillnader mellan laboratorierna. För att minimera denna påverkan har resultaten från de linjära regressionsanalyserna samt t-test för kvoter mellan de två laboratorierna applicerats på tidsserieanalyserna för att undersöka vilken justering av resultat som ger bäst resultat. I fallet för Cd i strömming ger en korrigering för ett signifikant resultat från regressionsanalysen en förbättring (minskning) av variationskoefficienten, från 43% till 38%, 50% till 41%, 35% till 32%, 32% till 29% för respektive lokal (Fig. 1 och 2). Korrigering med kvoten mellan SLU och ITM, signifikant skild från 1, ger en liten förbättring av variationskoefficienten, ($SD(Ir)$), för Landsort och Utlängan från 35% till 34%, 32% till 31% för respektive lokal (Fig. 1 och 3).

Utifrån tester med att applicera de olika resultatjusteringarna på tidsseriedata visar det sig att det bästa alternativet är att räkna om resultaten från SLU med resultaten från signifikanta regressionsanalyser. Vid icke-signifikanta resultat för regressionsanalysen ger en korrigering för kvoten; om den är signifikant skild från 1, i de flesta fall bättre resultat i tidsserieanalysen, än om ingen korrigering görs. I de fall där inga tillförlitliga resultat erhållits lämnas data ojusterade. För justering av tånglake som ej ingått i jämförelsen används resultat där alla fiskarter behandlats tillsammans i analyserna

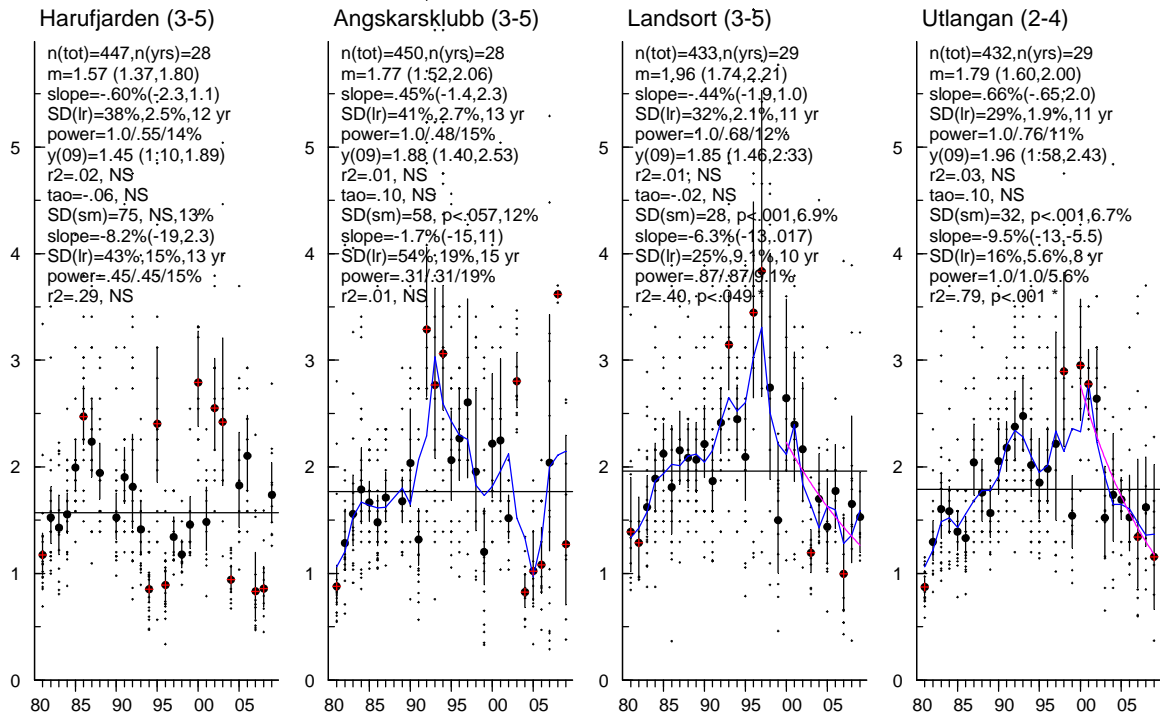
Cd, ug/g dry w., herring liver



pja - 11.06.27 12:29, Cdc_ejkor

Figur 1. Tidsserier för Cd i strömming (Harufjärden, Ängskärsklubb, Landsort och Utlängan). Analyserna under 1980-2006 är utförda av SLU medan ITM har analyserat åren 2007-2009. Ingen korrigering har gjorts.

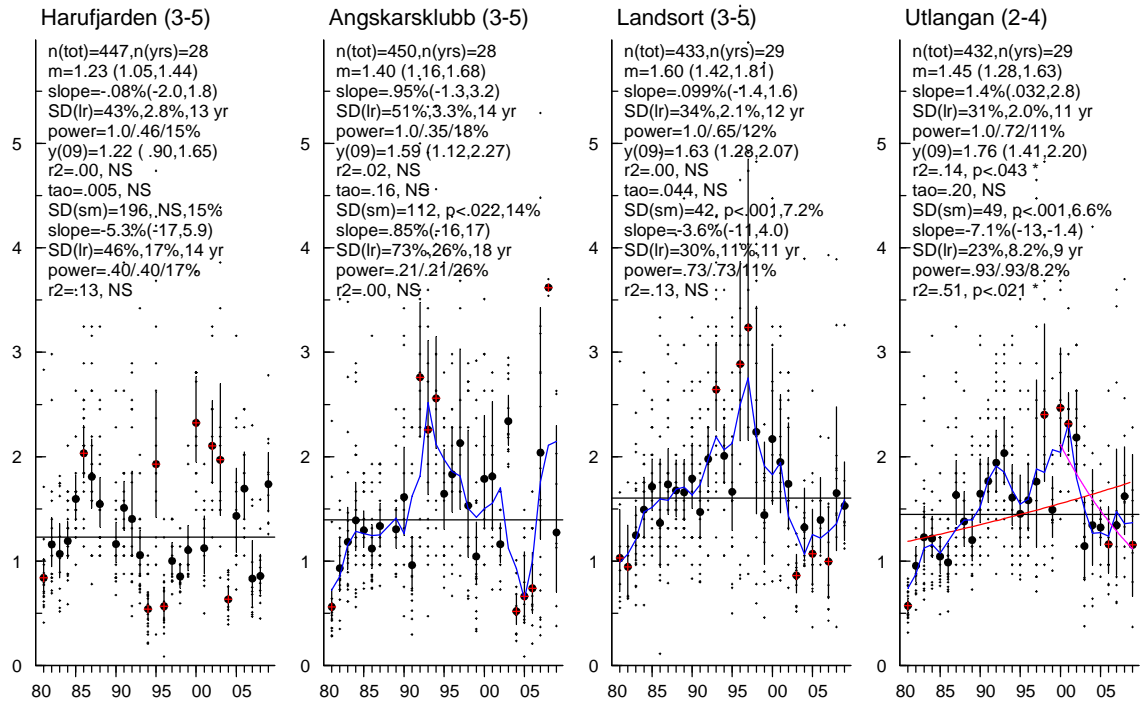
Cd, ug/g dry w., herring liver



pia - 11.06.27 12:26, Cdc_reg

Figur 2. Tidsserier för Cd i strömning (Harufjärden, Ångskärsklubb, Landsort och Utlängan) där resultaten från analyser utförda på SLU (1980-2006) har korrigerats mot signifikant resultat från regressionsanalysen för strömning mellan ITM och SLU.

Cd, ug/g dry w., herring liver



pia - 11.06.27 12:30, Cdc_utangrans

Figur 3. Tidsserier för Cd i strömning (Harufjärden, Ångskärsklubb, Landsort och Utlängan) där resultaten från analyser utförda på SLU (1980-2006) har korrigerats mot kvoten av analysresultaten mellan SLU och ITM som signifikant skiljer sig från ett.

Referenser

Bignert, A., Berger, U., Boalt, E., Borg, H., Danielsson S., Eriksson, U., Haglund, P., Hedman, J., Holm, K., Johansson, A-K., Miller, A., Nyberg, E., Nylund, K..2011. Comments Concerning the National Swedish Contaminant Monitoring Programme in Marine Biota. Report to the Swedish Environmental Protection Agency, 2011. 224 pp.

Borg, H. Edin, A, Sköld E. 1981. Determination of metals in fish livers by flameless atomic absorption spectroscopy. *Water Res.* 15:1291-1295

SS-EN 13805 (Foodstuffs – Determination of trace elements – Pressure digestion)

SS-EN ISO 17294-2 (Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: Determination of 62 elements)

US EPA Method 7473 (mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrophotometry).