

Programområde: **Jordbruksmark**

Undersökningstyp: **Pesticider, år**

Författare: Se avsnittet ”Författare och andra kontaktpersoner”.

Bakgrund och syfte med undersökningstypen

Undersökningstypen kan användas för:

- att studera halter av bekämpningsmedel i ytvatten, samt att följa den långsiktiga förändringen över tiden,
- att bedöma fastläggningen av bekämpningsmedel i sedimenten,
- att utgöra ett underlag för myndigheternas åtgärder och rekommendationer, i syfte att minska läckaget av bekämpningsmedel till vattenmiljön,

Undersökningstypen är av betydelse för övervakningen av hur det nationella miljö kvalitetsmålet *Giffri miljö* uppfylls.

Samordning

Undersökningstypen samordnas med fördel med andra undersökningar inom delprogrammet *Typområden på jordbruksmark*, som ”Pesticider, typområden”, främst vad gäller urval av studerade substanser.

Strategi

Ytvattenkvaliteten i ett vattendrag studeras genom regelbundna vattenprovtagningar. Dessa provtagningar sker i vattendraget vid områdets utloppspunkt och eventuellt också längre upp i vattendraget. Genom att registrera vattenföringens storlek och variation över året kan t.ex. transporten av bekämpningsmedel i vattendraget beräknas. I stora drag kan denna undersökningstyp utföras enligt samma principer som gäller för undersökningstypen ”Ytvattenkemi, typområden”.

Bekämpningsmedel har skilda egenskaper och uppträder också olika i miljön. Vissa kommer att befinna sig i vattenfasen och därmed kunna analyseras i vattenproverna, medan andra, som binds till ler- och humuspartiklar, kommer att lagras in i sedimenten. Sedimentprovtagning är därför ett komplement till vattenprovtagningen när man vill studera exponeringen av bekämpningsmedel i vattenmiljön. Sedimenten avspeglar belastningen av adsorberande bekämpningsmedel.

Variabler som analyseras är aktiva substanser i bekämpningsmedel och inkluderar flertalet av de substanser som används inom undersökningsområdena i delprogrammet *Typområden på jordbruksmark*. De olika analysmetoder som ingår fångar sålunda upp en stor del av bekämpningsmedelsanvändningen i Sverige (f.n. ca 90 %), samt även vissa substanser som tidigare varit registrerade för försäljning (men som fortfarande återfinns i vattenmiljön) eller ingår som prioriterade i EG:s ramdirektiv för vatten (2000/60/EG). Sammanlagt ingår ett 70-tal substanser, samt några nedbrytningsprodukter, i metoderna (se bilaga 1 & 2).

Statistiska aspekter

Ifall syftet är att studera jordbrukets påverkan på vattenkvaliteten är det viktigt att välja vattendrag med avrinningsområde med hög andel jordbruksmark uppströms provtagningspunkten.

För att välja lämplig statistisk bearbetning eller metoder rekommenderas den handledning i Dataanalys och hypotesprövning för statistikanvändare, som finns under miljöövervakning på Naturvårdsverkets webbplats.

http://www.naturvardsverket.se/upload/02_tillstandet_i_miljon/Miljoovervakning/handledning/utformn/dataanalys_hypotesprovn.pdf

Plats/stationsval

Provtagningsplatsen väljs så att provet blir representativt för området som ska övervakas. Möjlighet att anlägga en vattenföringsstation ska finnas om sådan ej redan är etablerad. Denna placeras vid en bestämmande sektion (där strömmande vatten övergår till stråkande) eller så anläggs ett mätöverfall. Provtagsplats för vattenprovtagning samt vattenföringsstation ska noggrant kunna identifieras, helst med koordinater i Rikets Nät.

Mätprogram

Variabler

Tabell 1: Översiktstabell över variabler

Område	Företeelse	Determinand (Mätvariabel)	Enhet	Statistisk värdetyp	Frekvens och tidpunkter	Referens till provtagningsmetodik	Referens till analysmetod
Provtagningsplats	Vattendrag	Vattenföring	l/s	dygnsmedelvärde	kontinuerligt	1	
	Avrinningsområde	Area	km ²				
		Avrinning	l/s.km ²				
	Ytvatten	Halter aktiva substanser av pesticider (se bilaga 1)	µg/l	momentanvärde	9 ggr/år	2, 3	2, 3
	Sediment	Halter aktiva substanser av pesticider (se bilaga 2)	µg/kg TS	momentanvärde	1 prov/år		3
Torrsubstanshalt		% (mass%)				4	

		TOC-halt (halt totalt organiskt kol)	% på torrviktsbasis				4
--	--	--------------------------------------	---------------------	--	--	--	---

Vattenföringen bestäms för de mindre bäckarna, se handledningen ”Vattenföringsbestämningar inom miljöövervakningen”,

Frekvens och tidpunkter

Vattenståndsmätning för beräkning av flöde ska ske kontinuerligt.

De ekologiska effekterna av bekämpningsmedel i vattenmiljön beror dels på koncentrationen och dels på varaktigheten av exponeringen. Provtagningsfrekvensen är därför en kompromiss mellan skilda önskemål som att studera akuta effekter kontra en mer långvarig exponering, samt givetvis kostnaderna för att analysera proverna. Provtagningsfrekvensen är månadsprover under odlingsäsongen.

Sedimentprovtagning sker i åarna en gång under den senare delen av odlingsäsongen, under slutet av augusti, eller början av september. Avsikten är att spegla belastningen i vattendraget under sommarmånaderna då den biologiska aktiviteten är som högst. Tidpunkten är också vald med tanke på provtagning innan höstregnen gör att vattennivån stiger för mycket, vilket kan leda till svårigheter att komma ut i vattendragen.

Observations/provtagningsmetodik

Vid provtagningen får vattenföringen inte vara för liten, utan vattnet ska vara i rörelse.

Vattenproverna samlas in som momentanprov en gång i månaden med ett provtagningskärl som är avpassat till de substanser som ska analyseras. Provet samlas därefter parallellt i både glas- och plastflaskor då olika analysmetoder föreskriver olika material för provtagningskärlet.

Vattenståndsmätning för beräkning av vattenföring och senare också avrinning ska utföras kontinuerligt med mekaniskt skrivande pegel eller med givare och flödesmätare.

Med sedimenthämtare tas några sedimentkärnor nära provtagningsstationen för att man ska få ett representativt samlingsprov av tillräcklig mängd. Vid svårigheter att få upp prover med hjälp av hämtare (t.ex. vid otillräcklig fasthet eller djup på sedimenten) kan sedimentprov försiktigt hämtas upp med hjälp av en skopa.

Utrustningslista

För ytvattenprovtagning behövs vattenhämtare, glasflaskor, plastflaskor.

För vattenföringsmätning krävs en mekanisk skrivande pegel eller givare och flödesmätare, se även ”Vattenföringsbestämningar inom miljöövervakningen”.

För sedimentprovtagning behövs sedimenthämtare, glas- och plastburk.

Tillvaratagande av de prov, analysmetodik

Flaskor med insamlade prover placeras i lämpliga transportlådor, t.ex. frigitisolerade kartonger tillsammans med kylklampar eller andra lådor utprovade för ändamålet, och skickas så att de når laboratorium så fort som möjligt.

Analys ska genomföras på av SWEDAC ackrediterade laboratorier. Det måste klart framgå av analysprotokollen från laboratoriet vilka substanser som har inkluderats i analyserna, samt vilken detektionsgräns som har uppnåtts för respektive substans. Uppgifter om använd

analysmetod ska rapporteras och lagras tillsammans med analysdata. Valet av analysmetod beror på vilka substanser som ingår i programmet.

Vilka substanser som ska analyseras bestäms genom årlig kontakt med Naturvårdsverket, Kemikalieinspektionen och Jordbruksverket. Genomförda analyser kan variera något från år till år beroende på att vissa substanser försvinner från marknaden medan andra tillkommer. Av tabellen i bilaga 1 framgår vilka bekämpningsmedel som för närvarande ingår i programmet. För aktuella uppgifter om undersökta substanser kontakta datavärd eller Naturvårdsverket.

Fältprotokoll

Provtagaren ska fylla i ett svarsmeddelande, bilaga 3, där information kring provtagningen samt speciella händelser kan noteras. Detta svarsmeddelande skickas till analyslaboratorium för märkning med analysnummer och sedan skickas det vidare till utföraren.

Bakgrundsinformation

Information om avrinningsområdets storlek med andelen åkermark uppströms provtagningspunkten är nödvändig.

Kvalitetssäkring

För kvalitetssäkringen är det viktigt att provtagningen sker enligt framarbetade skriftliga instruktioner. Vid uppsättning av en ny mätstation ska provtagningspersonal ges utbildning i provtagning och provhantering. Utrustning som används för vatten- och sedimentprovtagning ska vara av inerta material som teflon, glas och rostfritt stål.

S.k. blankprov bör emellanåt tas för kontroll av att provtagningsrutiner fungerar och för studier av eventuella kontamineringsrisker från hantering eller utrustning.

Märkning av provflaskor ska ske på sådant sätt att det klart framgår var och när provet är taget. Detta bör ske efter överenskommelse med datavärd för att undvika förväxlingar.

De analysmetoder för bekämpningsmedel som används ska så långt det är möjligt överensstämma mellan olika laboratorier för att minimera systematisk variation. Laboratorier ansvariga för analyser av vatten- och sedimentprov ska vara ackrediterade av SWEDAC för bekämpningsmedelsanalyser i berörd matris (företeelse). Alla resultat ska kvalitetskontrolleras i enlighet med de överenskommelser som gäller för ackrediteringen/godkännandet av SWEDAC. Analyslaboratoriet ska delta i nationell eller internationell interkalibrering minst en gång per år. När laboratoriet modifierar en analysmetod (exempelvis en ny extraktionsmetod eller andra genomgripande förändringar), bör den nya metoden under en övergångsperiod användas parallellt med den gamla metoden för att säkra eventuella systematiska skillnader mellan metoderna. Likaså om helt nya analysmetoder införs, exempelvis vid byte av laboratorium, måste prover analyseras parallellt med både den gamla och den nya metoden under en längre period (som inkluderar olika provtagningsåsar, provtagare, transportmetoder etc.) för dokumentation av eventuella systematiska skillnader av betydelse för tolkning av tidsserierna.

Kemiska analysdata bör granskas fortlöpande för att avvikande värden ska kunna kontrolleras.

För att kunna uppfylla kravet om spårbarhet av enskilda prover är det viktigt att när prover anländer till laboratorium ska svarsmeddelandet kompletteras med ankomstdatum, provmärk-

ning och mottagarens signatur (se bilaga 3). Detta svarsmeddelande medföljer sedan provresultatet till datavärd.

Resultaten av samtliga bekämpningsmedelsanalyser ska på överenskommet vis lämnas till datavärden. Information om använda provtagnings- och analysmetoder ska medfölja. Kontroll av datamaterialets kvalitet ska vara gjord före leveransen.

Databehandling, datavärd

Resultaten av samtliga bekämpningsmedelsanalyser ska årligen på överenskommet vis lämnas till datavärd. Information om använda provtagnings- och analysmetoder ska medfölja. Det ska framgå vilka substanser som analyserats, t.ex. om isomerer eller derivat har skiljts ut i analysen. Före inrapportering till datavärd ska en genomgång av data göras. Detta för att möjliggöra upptäckter av felaktiga värden. Uppenbart felaktiga värden bör strykas, och kan fel ej styrkas bör data medföljas av en kommentar.

En förteckning över datavärddar finns att hitta på Naturvårdsverkets webbplats under adressen

<http://www.naturvardsverket.se/sv/Start/Tillstandet-i-miljon/Miljoovervakning/Miljoovervakningsdata/>

Vid oklarheter angående datavärddar kan Anders Foureaux på Naturvårdsverket kontaktas.

Rapportering, utvärdering

Sammanställning, utvärdering och rapportering av de insamlade resultaten från mätningarna ska ske i enlighet med de riktlinjer som finns beskrivna i delprogrammet *Typområden, jordbruksmark*, eventuellt tillsammans med de resultat som erhålls enligt undersökningstypen ”Pesticider, typområden”.

Redovisning av påvisade substanser bör ske i form av fynd av aktiva substanser över bestämningsgränsen och detektionsgränsen, dels som uppmätta halter, dels som antal fynd och fyndfrekvens av enskild substans. Fyndfrekvensen beräknas enligt:

$$\text{Fyndfrekvens (\%)} = \left(\frac{\text{antal fynd}}{\text{antal analyser}} \right) * 100$$

Sammanställning av analysresultaten görs både av enskilda substanser och sammanlagda halter vid de olika provtillfällena. Även högsta koncentration av enskild substans bör redovisas.

Uppmätta halter i ytvatten bör också jämföras med befintliga riktvärden av enskilda substanser, se <http://www.kemi.se>.

Kostnadsuppskattning

Fasta kostnader

Eventuella kostnader för anläggning av vattenföringsstation. Löpande kostnader för att driva programmet såsom datahantering, validering och rapportering tillkommer också. Dessa är beroende av omfattning och eventuella samordningsvinster inom mätprogrammet.

Analyskostnader

Analyskostnader är beroende på vilka substanser som inkluderas.

Tidsåtgång

Provtagning i fält tar mellan 15 och 25 minuter per prov, exklusive restid, tid för förberedelser samt efterarbete. Till detta kommer ev. underhåll av utrustning.

Författare och övriga kontaktpersoner

Ansvarig för denna undersökningstyp, Naturvårdsverket:

Anna Hellström

Enheten för farliga ämnen och avfall

Avdelningen för analys och forskning

Naturvårdsverket

106 48 Stockholm

Telefon: 010-698 11 39,

E-post: Anna.Hellstrom@Naturvardsverket.se

Författare:

Mirja Törnquist (har slutat på SLU)

Expert:

Jenny Kreuger

Sveriges lantbruksuniversitet (SLU)

Institutionen för mark och miljö

Box 7072

750 07 Uppsala

Tel: 018-673124, 0705-672462

E-post: jenny.kreuger@slu.se

Expert:

Henrik Kylin (har slutat på SLU)

Referenser

Metodreferenslista

1. Naturvårdsverket 2005. Vattenföringsbestämningar inom miljöövervakningen.
2. Kreuger, J. 2002. Övervakning av bekämpningsmedel i vatten från ett avrinningsområde i Skåne. Årsredovisning för Vemmenhögprojektet 2001. Ekohydrologi 69. Sveriges lantbruksuniversitet, Avdelningen för vattenvårdslära, Uppsala.
3. Kreuger, J., Törnquist, M. & Kylin, H. 2004. Bekämpningsmedel i vatten och sediment från typområden och åar samt i nederbörd under 2003. Ekohydrologi 81. Sveriges lantbruksuniversitet, Avdelningen för vattenvårdslära, Uppsala.

4. SS 028113, 1981. Vattenundersökningar - Bestämning av torrsbstans och glödgingsrest i vatten, slam och sediment. SIS. Svensk standard.

Rekommenderad litteratur

Kreuger, J. 1999. Pesticides in the Environment - Atmospheric Deposition and Transport to Surface Waters. Acta Universitatis Agriculturae Sueciae, Agraria 162. Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala.

Uppdateringar, versionshantering

Version 1:0, 2006-03-21 Ny undersökningstyp.

Metoden har 2011-12-02 enligt Anna Hellström bedömts som aktuell. Vissa mindre kompletteringar och förändringar planeras att genomföras under 2012. Kontaktpersoner och länkar har uppdaterats. (Ändringar har genomfört av Susanna Schröder.)

Bilaga 1. Variabler i vattenprover

Tabell 1. Bekämpningsmedel som analyserades i vatten 2004, samt detektionsgräns, exakta antalet substanser varierar något mellan åren

Substans#	Det. gräns ^o (µg/l)	Substans#	Det. gräns ^o (µg/l)
aklonifen (H)	0,01	iprodition (F)	0,01
alaklor (H)	0,01	isoproturon (H)	0,006
alfacypermetrin (I)	0,01	karbosulfan (I)	0,01
atrazin (H)	0,005	karbofuran (I, N)	0,01
DEA (N)	0,006	karfentrazonetyl (H)	0,01
DIPA (N)	0,02	klopyralid (H)	0,01
azoxystrobin (F)	0,02	klorfenvinfos (I)	0,005
BAM (N)	0,008	kloridazon (H)	0,02
benazolin (H)	0,005	klorpyrifos (I)	0,005
bentazon (H)	0,005	kvinmerak (H)	0,006
betacyflutrin (I)	0,02	lambda-cyhalotrin (I)	0,01
bitertanol (F)	0,02	lindan (γ-HCH) (I)	0,005
cinidonetyl (H)	0,02	α-HCH (B)	0,005
cyanazin (H)	0,01	MCPA (H)	0,005
cyflutrin (I)	0,02	mekoprop (H)	0,005
cypermetrin (I)	0,02	metabenstiazuron (H)	0,02
2,4-D (H)	0,005	metalaxyl (F)	0,01
deltametrin (I)	0,01	metamitron (H)	0,02
diflufenikan (H)	0,003	metazaklor (H)	0,006
dikamba (H)	0,005	metribuzin (H)	0,01
diklorprop (H)	0,005	pendimetalin (H)	0,01
dimetoat (I)	0,02	permetrin (I)	0,03
diuron (H)	0,008	pirimikarb (I)	0,005
α-endosulfan (I)	0,005	prokloraz (F)	0,03
β-endosulfan (I)	0,006	propikonazol (F)	0,01
endosulfansulfat (N)	0,01	propyzamid (H)	0,01
esfenvalerat (I)	0,01	prosulfokarb (H)	0,008
etofumesat (H)	0,006	pyraklostrobin (F)	0,1
fenmedifam (H)	0,05	simazin (H)	0,005
fenoxaprop-P [§] (H)	0,01	terbutryn (H)	0,008
fenpropimorf (F)	0,005	terbutylazin (H)	0,004
flamprop (H)	0,005	DETA (N)	0,003
fluroxipyr (H)	0,01	tolklofosmetyl (F)	0,007
flurtamon (H)	0,02	tolyfluanid (F)	0,008
glyfosat (H)	0,02	trifluralin (H)	0,005
AMPA (N)	0,1	vinklozolin (F)	0,006
hexazinon (H)	0,01		
imazalil (F)	0,03		

I = Insekticid, H = Herbicid (mot ogräs), F = Fungicid (mot svamp); N = Nedbrytningsprodukt; B = Biprodukt. Nedbrytningsprodukter och biprodukter återfinns under respektive modersubstans.

DEA = deetylatriazin, nedbrytningsprodukt av atrazin; DIPA = deisopropylatriazin nedbrytningsprodukt av atrazin; BAM = 2,6-diklorbensamid, nedbrytningsprodukt av diklobenil; AMPA = aminometylfosfonsyra, nedbrytningsprodukt av glyfosat; DETA = deetylterbutylazin, nedbrytningsprodukt av terbutylazin.

^o Detektionsgränsen kan variera något mellan proven, i tabellen anges medianvärde för utförda analyser 2004 vid Institutionen för miljöanalys, Sektionen för organisk miljökemi, SLU.

[§] Den enda isomer som varit godkänd är fenoxaprop-P.

Bilaga 2. Variabler i sedimentprover

Tabell 1. Bekämpningsmedel som analyserades i sediment 2004, samt detektionsgräns, exakta antalet substanser varierar något mellan åren

Substans#	Det.gr. [°] (µg/kg TS)	Substans#	Det.gr. [°] (µg/kg TS)
aklonifen (H)	30	iprodition (F)	10
alaklor (H)	20	isoproturon (H)	2
alfacypermetrin (I)	1	karbosulfan (I)	50
atrazin (H)	5	karbofuran (I, N)	10
azoxystrobin (F)	5	klorfenvinfos (I)	0,5
betacyflutrin (I)	3	klorpyrifos (I)	0,2
bitertanol (F)	10	lambda-cyhalotrin (I)	2
cyflutrin (I)	2	lindan (γ-HCH) (I)	0,4
cypermetrin (I)	3	α-HCH (B)	0,4
cyprodinil (F)	20	β-HCH (B)	0,8
DDT-p,p (I)	8	δ-HCH (B)	0,8
DDT-o,p (B)	6	metabenstiazuron (H)	30
DDD-p,p (B, N)	3	metazaklor (H)	10
DDE-p,p (N)	3	pendimetalin (H)	30
deltametrin (I)	4	permetrin (I)	10
diflufenikan (H)	1	pirimikarb (I)	5
diuron (H)	5	propikonazol (F)	10
α-endosulfan (I)	2	propyzamid (H)	6
β-endosulfan (I)	2	prosulfokarb (H)	10
endosulfansulfat (N)	1	simazin (H)	20
esfenvalerat (I)	0,3	spiroxamin (F)	20
etofumesat (H)	10	terbutryn (H)	20
fenmedifam (H)	50	terbutylazin (H)	10
fenpropimorf (F)	5	tolklofosmetyl (F)	3
glyfosat (H)	10	vinklozolin (F)	0,7
hexaklorbensen (F, B)	0,4		
imazalil (F)	50		

I = insekticid, H = herbicid, F = fungicid, N = nedbrytningsprodukt, B = biprodukt. Nedbrytningsprodukter och biprodukter återfinns under respektive modersubstans.

° Detektionsgränsen kan variera något mellan proven, i tabellen anges medianvärde för utförda analyser 2004 vid Institutionen för miljöanalys, Sektionen för organisk miljökemi, SLU.

Bilaga 3. Exempel på svarsmeddelanden

Ifylls av laboratoriet

Inkom:

Märkta:

Signatur:

Ytvattenprovtagning inom Pesticider, år:

(svarsmeddelande till pesticidanalys)

Provbeteckning:

Provtagningsplats:

År mån dag klockslag

Provet togs: - - ;

Skriv också **provtagningsdatum** på flaskornas etiketter.

Kontrollera att provbeteckningen står på etiketterna.

Provtagarens signatur:

Eventuella meddelanden:

Kontaktpersoner, telefonnummer