# Workshop om provtagning av pesticider 24 november 2016

SLU Ultuna, Uppsala

## Inledande ord

Gustaf Boström hälsar alla välkomna och en presentationsrunda genomförs.

Syftet med dagen är att presentera resultaten från och jämföra olika provtagningsmetoder. Det vi presenterar är utkast till resultat för en rapport som vi på CKB ska skriva där vi jämför provtagningsmetoderna. Vi ser gärna att deltagarna kommer med förslag på andra sätt ni skulle vilja se jämförelserna eller andra saker vi kan undersöka baserat på våra resultat. Det går också bra att komma in med kommentarer senare via mejl eller telefon.

## Provtagningsmetodik inom nationella miljöövervakningen

**Gustaf Boström**

Gustaf presenterar hur den nationella miljöövervakningen av pesticider (SLU ansvarar för övervakningen på uppdrag av Naturvårdsverket) är upplagd. Var provtagning sker, vilken sorts provtagning, hur ofta etc (se bifogad presentation för mer information).

Några exempel från resultaten:

* Summahalterna i de tidsintegrerade proven över en vecka varierar kraftigt mellan veckor. Viktigaste faktorn är när det sprutas och om det kommer kraftigt regn nära efter.
* Halterna i de flödesstyrda proven ligger ofta högre än i de tidstyrda, ofta 1-10 ggr högre, max 190 ggr. Man hittar även fler substanser i de flödesstyrda.

### Diskussion

Vilken sorts provtagning man bör välja beror på syftet med provtagningen. Den nationella miljöövervakningen syftar till att visa generella trender.

Diskussion kring att det för den regionala provtagningen är svårt att veta när prover ska tas. Svårt att veta vad, när och var de sprutar. Det är ju en stor fördel för den nationella miljöövervakningen att denna information tas in via enkäter till lantbrukarna i typområdena varje år. Man kan kontakta närmsta Växtskyddscental (SJV), de har bra generell kunskap kring detta i sitt område.

Det pågår diskussioner om att sprutjournalerna som lantbrukarna måste föra ska kunna tas in digitalt så att informationen kan användas i flera sammanhang. Ingenting är dock bestämt. Både Havs- och vattenmyndigheten och Kemikalieinspektionen har tagit upp denna fråga.

## Nyutvecklad tidsintegrerad provtagningsmetodik (TIMFIE)

**Ove Jonsson**

Ove presenterar den nya provtagaren TIMFIE (”Time Integrating, Micro Flow, In-line Extraction”, se mer detaljer i bifogad presentation).

Syftet med att utveckla en ny sorts provtagare var att kunna ta tidsintegrerade prover där koncentrationen går att kvantifiera, på ett robust och enkelt sätt utan dyra investeringar.

TIMFIE har testats i ett antal olika sammahang, bl.a. i samband med screeningen av bekämpningsmedel inom Naturvårdsverkets regeringsuppdrag 2015 där resultaten jämförs med resultat från momentanprovtagning. Resultaten visar att momentanproverna underskattade den kroniska exponeringen i denna studie.

Provtagaren har också testats för grundvattenprovtagning i ett mindre projekt tillsammans med NIBIO i Norge.

En variant av TIMFIE som är flödesinitierad håller på att utvecklas. Syftet är att försöka fånga de högsta toppkoncentrationerna genom att provtagaren sätts igång när nivån i vattendraget stiger, t.ex. efter ett kraftigt regn eller när ett visst antal mm regn har fallit.

Utvecklingen framöver handlar mycket om att få med flera substanser i analyserna, nu är metoden validerad för 72 substanser men vi behöver arbeta mer för att få med de mer hydrofoba substanserna samt syror. Arbete med en vetenskaplig publikation av provtagaren pågår.

### Diskussion

Diskussion kring olika praktiska frågor kring provtagningen, t.ex. hur robust provtagaren är, sätter den igen, eller går snodden av eller vad kan gå fel?

Ove: Den är ganska robust, såg att det ibland satte igen inne i kapillären men har nu satt i ett filter som verkar avhjälpa detta.

Fråga om vi tänker validera TIMFIE för grundvatten?

Ove: Det är samma validering rent analytiskt för grundvatten som ytvatten men rent praktiskt för provtagning behöver valideringen hanteras separat, vi kommer inte ha fokus på grundvatten under 2017.

## Passiv provtagning

**Jenny Kreuger**

Jenny presenterar det arbete CKB har gjort med att testa och utveckla passiva provtagare för växtskyddsmedel. I arbetet har vi haft medfinansiering av Naturvårdsverket och Havs- och vattenmyndigheten.

Passiva provtagare ger ett tidsintegrerat prov. Principen är att en sorbent ligger ute i ett vattendrag en viss tid och på labb analyserar man sedan vilken mängd av olika substanser som har bundit till sorbenten. Det som är problematiskt är att från detta värde få fram medelkoncentrationen i vattnet under perioden. Detta kan göras på olika sätt men alla metoder medför osäkerheter i de olika beräkningsstegen. Den metod vi använt är att genom labbförsök fastställa upptagshastigheten för de olika substanserna för att få fram en ekvation där vattenkoncentrationen kan beräknas.

Vi genomförde en studie 2013 där tre olika sorters passiva provtagare användes i två av typområdena där vi också har tidsintegrerad aktiv vattenprovtagning. Resultaten för de olika metoderna stämde ganska bra överens. Ibland hittades fler substanser med passiva provtagare och ibland fler med aktiv provtagning. De olika passiva provtagarna är anpassade för olika sorters substanser vilket gör att man behöver flera olika passiva provtagare för att täcka in alla relevanta växtskyddsmedel. Mer information finns i bifogad presentation. Resultaten från labbdelen finns publicerade i bifogade artiklar. Resultaten från fältdelen kommer att publiceras inom kort.

### Diskussion

Hannes, Linnea och Anna W har anlitat ALS för passiv provtagning. De fick inte alltid ut koncentrationen utan bara en mängd av substansen som tagits upp av provtagaren. De kunde inte alltid räkna ut halten och har därför inte direkt använt resultaten.

Det är viktigt att fråga labben om metoden är validerad.

Erfarenheten från arbetet på SLU visar att det är mycket handhavande för att använda metoden när det gäller förberedelser på labb och extraktionsmetoder vilket gör att det blir ganska dyrt.

Metoden kan användas för att visa kvalitativt vilka substanser som kan detekteras och om det är höga koncentrationer här och låga där men det är som sagt svårigheter med att kvantifiera faktiska koncentrationer.

## Resultat från jämförelse av provtagningsmetoder

**Gustaf Boström**

Följande har ingått i jämförelsen:

* Momentanprover tagna med olika frekvens
* TIMFIE - 1v tidsintegrerat
* Passiv provtagning – 1v/4v tidsintegrerat
* Prover togs i samband med regeringsuppdraget för screening av miljögifter 2015
* Jämförelser utifrån minsta gemensamma nämnaren mellan metoder
	+ Samma substanser
	+ Samma lokal
	+ Samma tid
	+ Högsta LOQ då koncentrationer jämförs

Resultaten presenteras i bifogad presentation och beskrivs kortfattat nedan.

### Momentanprover 1 g/månad vs Momentanprover 1 g/vecka

Resultaten varierar kraftigt och visar att man missar vissa höga halter, vissa prov med högt antal detekterade substanser och vissa prov med någon substans över sitt riktvärde om man bara provtar månadsvis i stället för veckovis

### TIMFIE 1 vecka vs Momentanprover i början och slutet av veckan

* Dubbelt så många substanser detekterade med TIMFIE (mest p.g.a. lägre LOD)
* Dubbelt så hög summahalt med TIMFIE
* Ingen tydlig skillnad sågs när det gäller antal substanser över sitt riktvärde
* Koncentrationen för varje ämne var generellt högre med TIMFIE (i medel ca 1,7 ggr) men ibland slog det åt andra hållet.

### Passiva provtagare 4 veckor vs Momentanprover i början och slutet av månaden

* Dubbelt så många substanser detekterade med passiva (mest p.g.a. lägre LOD)
* Dubbelt så hög summahalt med passiva
* Ingen tydlig skillnad sågs när det gäller antal substanser över sitt riktvärde
* Koncentrationen för varje ämne var generellt högre med passiva men ibland slog det åt andra hållet

### TIMFIE 1 vecka vs Passiva provtagare 1 vecka

* Antal detekterade substanser var ganska lika
* Något högre summahalter hos passiva
* Ingen tydlig skillnad sågs när det gäller antal substanser över sitt riktvärde
* Koncentrationerna för de två metoderna uppvisar en relativt stark korrelation, men för vissa substanser skiljer det sig rätt mycket. I medeltal var koncentrationerna ca dubbelt så höga med passiv provtagning.

Vi har upprepat momentanprovtagningen under 2016 i 9 av åarna från screeningen 2015 vilket kommer ge oss viss information om mellanårsvariation och mer information om provtagning med tätare tidsintervall.

### Rapporten

Resultaten kommer från ett utkast till en rapport.

* Vilka resultat och vilken typ av redovisning skulle vara mest intressant för er?
* Vi tar gärna emot reflektioner nu eller senare via e-post eller telefon

### Diskussion

Pardis har gått ut i tre åar i Skåne, vid fem tillfällen efter regn och provtagit för att försöka fånga toppkoncentrationer. Blir spännande att se resultaten från det.

Sylvia undrar om det går att säga något generellt om vilka provtagare som passar bra/dåligt för olika ämnesgrupper (t.ex. hydrofoba/hydrofila).

Diskussion kring hur TIMFIE ska kunna användas praktiskt inom den regionala miljöövervakningen. Just nu är metoden fortfarande under utveckling och det är bara SLU som tillhandahåller den. Vi ska publicera metoden inom kort och sedan vill vi gärna ha samarbete med något annat labb som kan tillhandahålla den mer kommersiellt, både i Sverige och utomlands. OMK-labbet vid SLU har som främsta uppgift att analysera prover från den nationella miljöövervakningen och är inget kommersiellt labb som tar på sig vilka uppdrag som helst. Men det finns lite utrymme för ytterligare uppdrag. För att något kommersiellt labb ska våga satsa på att ta in metoden krävs det nog att det finns ett tydligt intresse från er beställare.

Teresia funderar på om man man testa TIMFIE i något län via CKB? Vi tycker det är ett bra förslag för att gå vidare. Beroende på hur mycket prover det rör sig om kanske ändå SLU skulle kunna tillhandahålla TIMFIE för provtagning samt utföra analyserna för några län som vill testa. Vi får ha mer detaljerade diskussioner kring detta.

Skillnad i kostnad mellan TIMFIE och vanliga vattenprover för motsvarande analysomfång beror på att det är något mer jobb för TIMFIE-proverna när det gäller extraktionen men efteranalys etc är lika.

I dagsläget kan vi inte analysera alla substanser som ingår i de vanliga paketen för växtskyddsmedel inom den nationella miljöövervakningen med TIMFIE. Vi arbetar med metodutveckling för att få in fler substanser. Vilka substanser ska vi fokusera på? Vilka prioriterade ämnen har man sagt är inte aktuella? Vattenmyndigheterna vill gärna att vi stöttar i arbetet med att kunna säga att vissa inte behöver analyseras, baserat på vilka som varit förbjudna länge samt resultaten från tidigare mätningar.

Glyfosat är svår att fånga upp i TIMFIE samt att analysera, kan vi skippa den? Den är ett särskilt förorenande ämne men överskrider i princip aldrig sitt riktvärde.

Pyretroiderna är viktiga att få med. Ove tror att det behövs specialmetod med mer vatten för att kunna mäta så låga halter, men det borde vara möjligt.

## På gång inom vattenförvaltningen

**Teresia Wällstedt**

Teresia presenterar tidsaxeln för vattenförvaltningsarbetet. Påverkansanalysen samt framtagande av MÖ-program görs under 2016 – 2018. Statusklassningen ska vara klar under 2019.

Ny vägledning från HaV: Miljögifter i vatten – klassificering av ytvattenstatus. Vägledning för tillämpning av HVMFS 2013:19, HaV rapport 2016:26. Den är inte officiell ännu, men beräknas komma snart. Där i lämnas det ganska öppet om övervakningsfrekvens och Teresia undrar om vi på CKB kan vägleda om vad som är den minsta provtagningen man behöver för att få ok resultat.

* Tidsupplösning – hur ofta och under hur lång säsong behöver man mäta?
* Analysomfång – vilka substanser bör ingå i analyserna?
* Teknik – diskreta (momentan) prover vs samlingsprover tidsintegrerade (tid eller flöde)

### Planer för nästa 6-årscykel (2016-2021)

**HaV**

* Revidering av HVMFS 2013:19, nya SFÄ, flera bekämpningsmedel föreslagna
* Vägledning, påverkan och risk för miljögifter (2017)
* Vägledning Rimlighets/osäkerhets/expertbedömning (2017)

**Vattenmyndigheterna**

* Påverkansanalys för utvalda grupper av miljögifter, inklusive bekämpningsmedel
* MKN - ev längre tidsfrister än 2027

Hon undrar också om vi kan komma med underlag om vilka bekämpningsmedel där man eventuellt skulle kunna tillämpa en längre tidsfrist än 2017 för MKN. T.ex. vissa sedan länge förbjuda substanser som fortfarande hittas i grundvatten, men i minskande grad.

Det är flera vägledningar på gång, t. ex. en om gruppering. Det borde kunna användas för vattenförekomster utan jordbruksmark, sätta god status gällande bekämpningsmedel utan att behöva mäta. Vill gärna ha CKB:s input på när och hur man kan göra på detta sätt.

Mer detaljer finns i bifogad presentation.

### Diskussion

Pardis menar att vattenförvaltningssystemet är dåligt på att fånga upp problemen med bekämpningsmedel. Dels för att man bara tittar i större vattenförekomster och inte i de fältnära bäckarna/dikena där de höga koncentrationerna kan förekomma. Och dels för att man bara tittar på en substans i taget fast vi vet att det är många på en gång som påverkar. Behöver titta med andra ögon, t.ex. med biologiska bedömningsgrunder.

Vi berättar att inom CKB pågår arbete med att ta fram biologiska bedömningsgrunder som svarar på bekämpningsmedelspåverkan. Dessutom har vi tagit fram MACRO-SE som kan användas inom påverkansanalysen och för att välja ut var man bör mäta.

Nu provtar man ofta nära mynningen på vattendrag oavsett storlek på avrinningsområdet för att få en bild av belastningen från det området. Men egentligen vill man kunna koppla halterna till verksamhet vilket blir svårt. Om man också har uppföljning av miljömålen som motiv för provtagningen så är man inte så bunden till kraven inom vattenförvaltningen.

Det finns förslag på EU-nivå att gruppera ihop vissa ämnen som i grundvatten. Nu missar man ju summahalter, antal detektioner etc.

Diskussion kring åtgärdsprogrammen och vilka åtgärder som VM föreslår när det gäller bekämpningsmedel. De kan ju bara rikta sig till andra myndigheter och inte till enskilda. Blir nog inte aktuellt med åtgärdsförslag på substansnivå utan mer generella för bekämpningsmedel. Det är väldigt få faktiska statusklassningar för bekämpningsmedel p.g.a. brist på data så det blir svårt att kräva några omfattande åtgärder.

## Avslutande diskussion

Sofi funderar kring hur provtagning i sediment kan användas. I sediment som provtas inom den nationella miljöövervakningen hittar vi mest gamla förbjudna substanser (hydrofoba), samt pyretroider och glyfosat. Så de resultaten ses som en komplettering till vattenprovtagningen och kan inte ersätta den.

Diskussion om de kommersiella labben i Sverige som används. Labben har ofta för höga LOD och vissa analyserar inte alla ämnen de lovat. Vi för fram att det nog är viktigt att ni som beställare sätter krav på vad ni vill ha, t.ex. när det gäller LOD och vilka substanser som ingår. Länsstyrelsen i Norrbotten har gjort upphandling om ramavtal som alla län kan använda. Det blev dock ganska oklart med olika labb som vann olika delar.

CKB har gjort en rapport på uppdrag av HaV där vi tittar på analyser av växtskyddsmedel i rå- och dricksvatten – Utvärdering av kvalitet och relevans för de analyser som erbjuds av svenska laboratorier. Slutsatsen blir att vilka substanser som analyseras är väldigt beroende av vilka analyspaket som labben erbjuder. LOD/LOQ (eller rapporteringsgränser som labben kallar det) varierar mycket och ligger ofta inte tillräckligt lågt, även mätosäkerheten varierar. Vi hoppas att denna fråga kommer lyftas fram till diskussion i och med vår rapport. Rapporten hittar ni på [SLU:s hemsida](http://www.slu.se/ew-nyheter/2016/11/ny-ckb-rapport-om-analyser-av-vaxtskyddsmedel-i-ra--och-dricksvatten/) eller hos [HaV](https://www.havochvatten.se/hav/uppdrag--kontakt/publikationer/publikationer/2016-11-29-analyser-av-vaxtskyddsmedel-i-ra--och-dricksvatten.html).

Vi frågade hur stort intresset var för den flödesinitierade provtagningen. Flera deltagare menar att tidsintegrerad provtagning är mest intressant och man vill gärna kunna använda TIMFIE. Även Sylvia menar att veckomedelvärden är mest relevanta för att använda i deras arbete inom godkännandeprocessen. Dock intressant att använda flödesstyrda prover för att få bättre kunskap om hur topparna ser ut, men mer som forskning än löpande miljöövervakning.

En fundering kom upp kring om det går att använda provtagaren även för andra substanser. Ex PFAS, läkemedel. I princip borde det gå men frågan är vem som ska sätta upp de metoderna. På vårt labb jobbar vi främst med växtskyddsmedel. Verkar inte som om någon jobbar direkt med passiva.

Vi meddelar att CKB har avsatt tid för expertstöd för att kunna svara på frågor och stötta olika intressenter så ni får gärna höra av er till oss om ni vill bolla t.ex. frågor kopplade till miljöövervakning av pesticider.

## Fortsatt arbete

Rapporten angående jämförelse av provtagningsmetoder planeras bli klar under första halvan av 2017 och vi skickar den på remiss till denna grupp innan dess.

## Deltagare

Anna Wemming Länsstyrelsen Dalarna

Sylvia Karlsson KEMI

Sofi Nordfeldt Länsstyrelsen Södermanland

Pardis Pirzadeh Länsstyrelsen Skåne

Mats Allmyr KEMI

Anna Hellström Naturvårdsverket

Hannes Löfgren VM Norra Östersjön, Lst Västmanland

Lindsay Gateman Länsstyrelsen Örebro

Teresia Wällstedt VM Norra Östersjön

Erika Tollebäck Länsstyrelsen Halland

Linnéa Vemhäll Länsstyrelsen Uppsala

Gustaf Boström CKB, SLU
Ove Jonsson CKB, SLU
Mikaela Gönczi CKB, SLU
Jenny Kreuger CKB, SLU
Maria Sandin SLU