



CENTRUM FÖR KEMISKA
BEKÄMPNINGSMEDEL
I MILJÖN

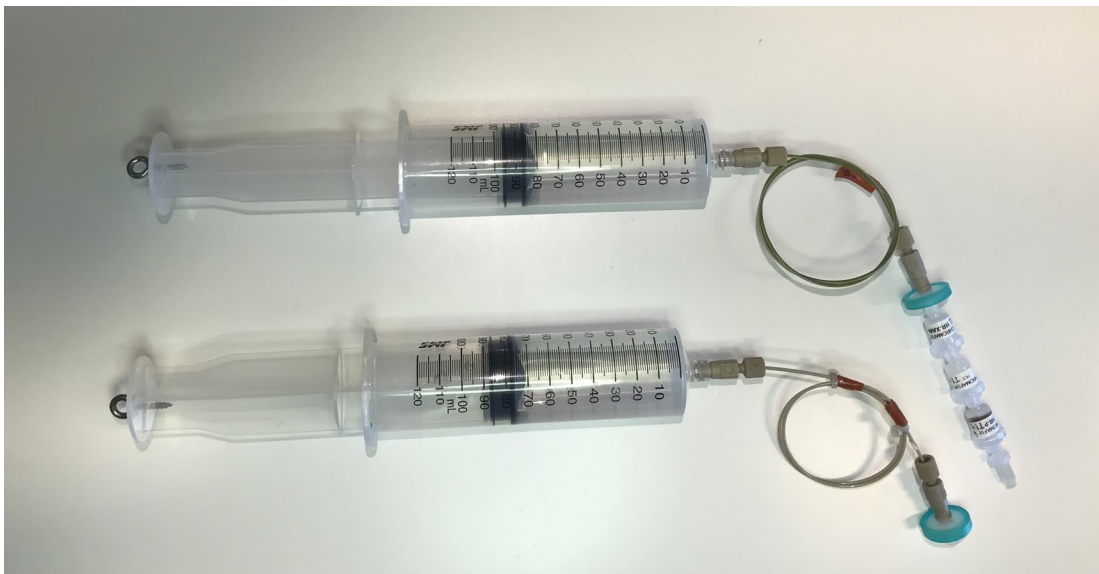


NATIONELL
MILJÖÖVERVAKNING
PÅ UPPDRAG AV
NATURVÅRDSVERKET

Ove Jonsson, Vera Franke, Wiebke Dürig, Oksana Golovko,
Malin Forsberg, Thomas Andersson, Gustaf Boström & Mikaela Gönczi

TIMFIE-provtagning för tidsintegrerad haltbestämning av växtskyddsmedel, PFAS, läkemedel och metaller i ytvatten

En pilotstudie



CKB rapport 2022:3

Uppsala 2022

SLU Centrum för kemiska bekämpningsmedel i miljön (CKB)
Sveriges lantbruksuniversitet

SLU Centre for Pesticides in the Environment (CKB)
Swedish University of Agricultural Sciences

TIMFIE-provtagning för tidsintegrerad haltbestämning av växtskyddsmedel, PFAS, läkemedel och metaller i ytvatten

En pilotstudie

Ove Jonsson, Vera Franke, Wiebke Dürig, Oksana Golovko,
Malin Forsberg, Thomas Andersson, Gustaf Boström & Mikaela Gönczi

Utgivare: Sveriges lantbruksuniversitet, SLU Centrum för kemiska bekämpningsmedel i miljön (CKB)

Utgivningsår: 2022

Utgivningsort: Uppsala

Omslagsbild: TIMFIE provtagare för organiska ämnen respektive metaller.
Foto: Ove Jonsson

Serietitel: CKB rapport

Delnummer i serien: 2022:3

ISBN: 978-91-8046-794-0 (elektronisk version)



NATIONELL
MILJÖÖVERVAKNING
PÅ UPPDRAG AV
NATURVÅRDSVERKET

ÄRENDENUMMER NV-02385-21
AVTALSNUMMER 219-21-006
PROGRAMOMRÅDE Miljögiftsamordning
DELPROGRAM Screening

TIMFIE-provtagning för tidsintegrerad haltbestämning av växtskyddsmedel, PFAS, läkemedel och metaller i ytvatten

En pilotstudie

Rapportförfattare Ove Jonsson, Vera Franke, Wiebke Dürig, Oksana Golovko, Malin Forsberg, Thomas Andersson, Gustaf Boström & Mikaela Gönczi	Utgivare Sveriges lantbruksuniversitet Centrum för kemiska bekämpningsmedel i miljön (CKB) Postadress SLU Box 7070 750 07 Uppsala Telefon 018-67 10 00
Rapporttitel och undertitel TIMFIE-provtagning för tidsintegrerad haltbestämning av växtskyddsmedel, PFAS, läkemedel och metaller i ytvatten En Pilotstudie	Beställare Naturvårdsverket 106 48 Stockholm Finansiering Miljögiftsamordning, screening
Nyckelord för plats Sverige	
Nyckelord för ämne bekämpningsmedel, växtskyddsmedel, PFAS, läkemedel, metaller, ytvatten	
Tidpunkt för insamling av underlagsdata 2021	
Sammanfattning <p>TIMFIE (Time Integrating, Micro Flow, In situ Extraction) är en enkel och billig tidsintegrerad provtagningsmetod som här användes för bestämning av ett stort antal organiska ämnen från vitt skilda substansgrupper. Tekniken bygger på kontinuerlig fastfasextraktion i fält under en till två veckor och den efterföljande bestämningen av organiska ämnen är kvantitativ och baseras på helvatten, dvs. med partikelbunden fraktion inkluderad.</p> <p>Förutom organiska ämnen som växtskyddsmedel, PFAS och läkemedel mättes i detta projekt även metallhalter och löst organiskt kol (DOC) i det uppsamlade, filtrerade vattnet. Merparten av de studerade metallerna och DOC påverkades dock negativt av fastfaskolonerna som används för extraktion av de organiska ämnena. En separat TIMFIE utan kolonner ska därför användas vid bestämning av metaller.</p> <p>En fältstudie med veckovisa TIMFIE-provtagningar i tolv provpunkter fördelade på fem regioner utfördes i samarbete med länsstyrelserna i Gotland, Östergötland och Dalarna samt med en avfallsanläggning i Mälardalen. Totalt analyserades 47 TIMFIE-prover för drygt 200 organiska ämnen och 21 metaller, samt ytterligare 8 TIMFIE-prover endast för metaller.</p> <p>I framtiden kommer två olika TIMFIE-provtagare att användas i studier där både organiska och oorganiska ämnen bestäms. Fortsatt arbete med att även inkludera näringsämnen i det oorganiska analyspaketet pågår och möjligheten att göra dessa bestämningar på ett återskapat helvatten undersöks.</p>	

Sammanfattning

TIMFIE (Time Integrating, Micro Flow, *In situ* Extraction) är en enkel och billig tidsintegrerad provtagningsmetod som här användes för bestämning av ett stort antal organiska ämnen från vitt skilda substansgrupper. Tekniken bygger på kontinuerlig fastfasextraktion i fält under en till två veckor och den efterföljande bestämningen av organiska ämnen är kvantitativ och baseras på helvatten, dvs. med partikelbunden fraktion inkluderad.

Förutom organiska ämnen som växtskyddsmedel, PFAS och läkemedel mättes i detta projekt även metallhalter och löst organiskt kol (DOC) i det uppsamlade, filtrerade vattnet. Merparten av de studerade metallerna och DOC påverkades dock negativt av fastfaskolonnerna som används för extraktion av de organiska ämnena. En separat TIMFIE utan kolonner ska därför användas vid bestämning av metaller.

En fältstudie med veckovisa TIMFIE-provtagningar i tolv provpunkter fördelade på fem regioner utfördes i samarbete med länsstyrelserna i Gotland, Östergötland och Dalarna samt med en avfallsanläggning i Mälardalen. Totalt analyserades 47 TIMFIE-prover för drygt 200 organiska ämnen och 21 metaller, samt ytterligare 8 TIMFIE-prover endast för metaller.

I framtiden kommer två olika TIMFIE-provtagare att användas i studier där både organiska och oorganiska ämnen bestäms. Fortsatt arbete med att även inkludera näringsämnen i det oorganiska analyspaketet pågår och möjligheten att göra dessa bestämningar på ett återskapat helvatten undersöks.

Nyckelord: Tidsintegrerad provtagning, ytvatten, växtskyddsmedel, pesticider, PFAS, läkemedel, miljöövervakning, POP, metaller, vattenförvaltning

English summary

TIMFIE (Time-Integrating, Micro-Flow, *In situ* Extraction) is a simple and inexpensive time-integrated method that was used here to quantify concentrations of a large number of organic substances from widely different substance groups in stream water samples. The technique is based on continuous solid phase extraction for one to two weeks and subsequent quantitative determination based on whole water, i.e. including the particle-bound fraction.

In addition to organic substances such as plant protection products (pesticides), PFAS and pharmaceuticals, measurements of metals and dissolved organic carbon (DOC) were also performed on the collected, filtered water. However, most of the studied metals and DOC are negatively affected by the solid-phase columns used for the extraction of the organic substances. A separate TIMFIE without columns should be used to determine metal concentrations.

A field study with weekly TIMFIE sampling at twelve sampling locations distributed across five regions was carried out in collaboration with the county administrations in Gotland, Östergötland and Dalarna, as well as with a waste facility in the Mälardalen region. In total, 47 TIMFIE samples were analyzed for more than 200 organic substances and 21 metals, as well as a further 8 TIMFIE samples only for metals.

In the future, two different TIMFIE samplers will be used for studies where both organic and inorganic substances are to be determined. Work to include nutrients in the inorganic analysis package is also ongoing and the possibility of making these determinations on a restored whole water is being investigated.

Keywords: Time-integrated sampling, surface water, plant protection products, pesticides, PFAS, pharmaceuticals, environmental monitoring, POP, metals, water management

Innehållsförteckning

1. Bakgrund och syfte	7
2. Metodik.....	9
2.1 TIMFIE	9
2.1.1 Princip.....	9
2.1.2 Förberedelse av SPE-kolonner.....	11
2.1.3 Montering av TIMFIE	11
2.1.4 TIMFIE för metallbestämning.....	11
2.2 Fältprovtagning	12
2.2.1 Lokaler och tidpunkter	12
2.2.2 Applicering av TIMFIE i fält.....	12
2.3 Bestämning av organiska ämnen.....	15
2.3.1 Upparbetning inför LC-MS-analys	15
2.3.2 Växtskyddsmedel.....	16
2.3.3 PFAS.....	16
2.3.4 Läkemedel	17
2.4 Bestämning av metaller och DOC.....	17
3. Resultat	18
3.1 TIMFIE-provtagning	18
3.2 Växtskyddsmedel.....	19
3.3 PFAS.....	19
3.4 Läkemedel.....	20
3.5 Metallanalyser	20
3.6 Löst organiskt kol	22
3.7 Repeterbarhet	23
4. Diskussion och fortsatt arbete	25
4.1 Utveckling för ökad relevans.....	25
4.2 Möjligheter och begränsningar.....	25
4.3 Framtida TIMFIE	27
Tackord	28
Referenser.....	29
Bilaga 1 Insamlade prover.....	30
Bilaga 2 Analyserade ämnen	32
Bilaga 3 Metallkontaminering från SPE	39
Bilaga 4 Metallhalter per lokal.....	40
Bilaga 5 Växtskyddsmedel per lokal	45
Bilaga 6 PFAS per lokal	61
Bilaga 7 Läkemedel per lokal	65
Bilaga 8 Repeterbarhet fältstudie	73

1. Bakgrund och syfte

För att inom vattenförvaltningsarbetet bedöma vattenförekomsternas kemiska status och risker för akvatiska organismer behöver man mäta halter av potentiellt miljöskadliga ämnen och räkna ut deras medelkoncentrationer, vanligen över ett år eller en relevant del av ett år (EU, 2000). Mätningarna ska vara kvantitativa, med tillräcklig riktighet och precision, samt, för organiska ämnen, vara baserade på helvatten, dvs. även inkludera den fraktion av ämnet är bunden till partiklar (EU, 2000). Koncentration av dessa ämnen i naturliga vatten varierar avsevärt över tid (t.ex. Schultz, 2004; Boström et al., 2020). Transporten av miljöfarliga ämnen från åkermark, avfallsanläggningar, industrier eller stadsmiljöer är komplex och svår att förutse. Kraftig nederbörd kan t.ex. ge förhöjda halter av vissa föreningar som ligger ytligt och är lätttrörliga, medan andra, som ligger djupare och sakta läcker ut med markvattnets basflöde, snarare späds ut vid regn med lägre koncentrationer i vattendraget som följd. Sammantaget gör detta att momentanprovtagning (stickprov, grab sampling), som utförs vid förutbestämda tidpunkter, blir slumpartad och en olämplig provtagningsteknik för att bedöma medelkoncentrationer. Istället bör tidsintegrerad provtagning tillämpas, där vattnet samlas in kontinuerligt eller med täta intervall, under en längre tidsperiod, t.ex. en vecka. Denna typ av vattenprovtagning kan dock vara både kostsam och svår att genomföra. Den utrustning som traditionellt sett används, t.ex. inom den svenska nationella miljöövervakningen av växtskyddsmedel (Boye et al., 2019), är tekniskt avancerad, dyr och skrymmande, samt kräver energi från elanslutning eller batterier. Utrustningen måste skyddas mot stöld och skadegörelse och behöver förstås också service och underhåll.

Som ett alternativ till momentanprovtagning och traditionell tidsintegrerad vattenprovtagning har SLU Centrum för kemiska bekämpningsmedel i miljön (CKB) utvecklat en ny, enkel och billig vattenprovtagare, kallad TIMFIE (Time Integrating, Micro Flow, *In situ* Extraction) (Jonsson et al., 2019a). TIMFIE är en tidsintegrerad, aktiv provtagare som möjliggör kvantitativ bestämning av olika ämnen i helvatten, insamlat under en eller två veckors tid. Hittills har tekniken endast använts för bestämning av växtskyddsmedel (bekämpningsmedel, pesticider) och nedbrytningsprodukter av dessa i olika sammanhang (Jonsson et al., 2019b, Kreuger et al., 2019, Menger et al., 2019). Metodiken är dock generell och har potential att även kunna användas till andra ämnesklasser.

Syftet med projektet, TIMFIE^{max}, som beskrivs i den här rapporten var att:

- visa att TIMFIE-provtagaren går att använda till många fler organiska ämnen än bara växtskyddsmedel. Detta genom att vidareutveckla metoden och utöka analysomfånget till att också omfatta PFAS-ämnen (per- och polyfluorerade alkylsubstanser, högfluorerade ämnen) och en metod med läkemedel, mm. Dvs. att utifrån ett och samma provextrakt kunna använda flera olika multimetoder baserade på LC-MS/MS (vätskekromatografi med masspektrometridetektor).

- undersöka om man också kan använda det insamlade vattnet till att utföra metallanalyser med ICP-MS (induktivt kopplad plasma med masspektrometri-detektor).

- sprida kunskapen om TIMFIE-provtagning till olika intressenter och få feedback från personer som tidigare aldrig använt tekniken, genom att utföra en fältstudie i samarbete med länsstyrelserna i Dalarna, Östergötland och Gotland samt en privat aktör som driver en avfallsanläggning i Mälardalen.

Denna rapport fokuserar på de teoretiska, praktiska och tekniska aspekterna av TIMFIE-provtagning och analys med ett så brett omfång som möjligt. Syftet är alltså inte att uttala sig om vad de funna halterna av olika ämnen i fältstudien innebär i sitt sammanhang. Data från fältstudien rapporteras separat till de olika medverkande aktörerna och används och bedöms som del i deras respektive miljöövervakning. Analyserna utförda inom detta projekt är inte ackrediterade.

Studien finansierades av Naturvårdsverket (Överenskommelse 219-21-006), CKB och deltagande Länsstyrelser.

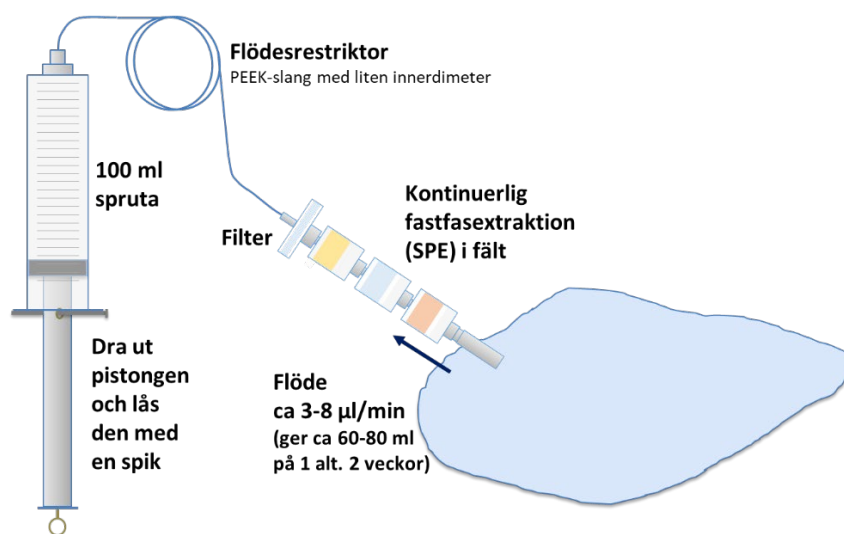
2. Metodik

2.1 TIMFIE

TIMFIE-provtagare kan monteras ihop på olika sätt för att anpassas till olika syften och situationer. Den grundläggande principen är dock alltid densamma och presenteras här tillsammans med en del mer detaljerade aspekter, specifika för de frågeställningar som var aktuella i detta projekt.

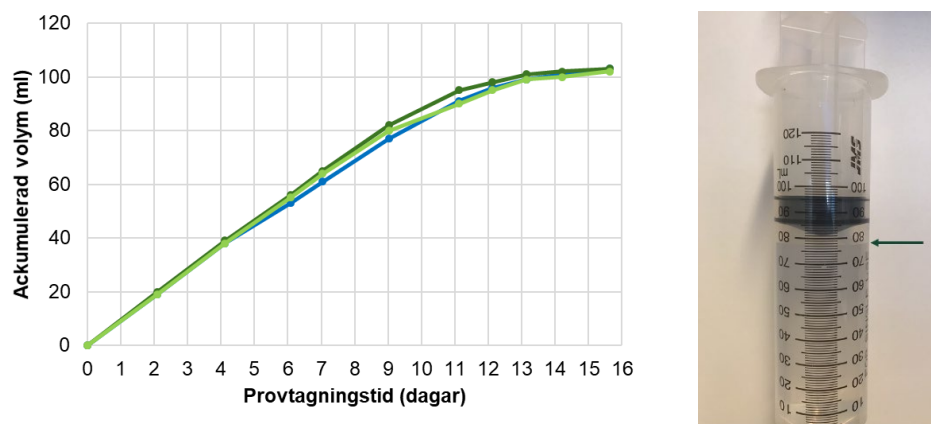
2.1.1 Princip

TIMFIE-provtagaren (Figur 1 och omslag) monteras ihop av enkla delar från företag som tillhandahåller laboratoriemateriel, såsom en engångsspruta, en flödesrestriktor (tunn plastledning), ett sprutfilter, fastfaskolonner (SPE), adaptrar att koppla samman delarna med, samt en skruvögla och en spik från byggvaruhandeln. Genom att dra ut och låsa pistongen med en sprint (spik) sätts sprutan under kraftigt undertryck. Detta undertryck suger vatten genom SPE-kolonnerna vidare genom flödesrestriktorn och in i sprutans behållare. Undertrycket i sprutan skapas alltid på samma sätt och flödes hastigheten styrs därför av flödesrestriktorns dimensioner (innerdiameter och längd) och justeras på så sätt att provtagningen kan pågå i en, alternativt två veckor. Det är således mottrycket i flödesrestriktorn som avgör flödet. Då innerdiametern för en viss typ av plastslang kan variera något inom en och samma slang och framförallt mellan olika batcher av slang, kontrolleras det faktiska mottrycket genom att pumpa vatten genom flödesrestriktorn med en LC-pump som också registrerar trycket. Ett lämpligt mottryck för 1-veckas-provtagning under svenska sommarförhållanden är ca 50 bar vid flödet 0,5 ml/min. Då mottrycket beror av vattnets viskositet, som i sin tur är temperaturberoende kan man vid mycket kalla förhållanden behöva använda en flödesrestriktor med lägre mottryck.



Figur 1. TIMFIE-provtagarens uppbyggnad och funktion. Här visas ett system med tre olika SPE-kolonner monterade i serie, för extraktion av olika typer av organiska ämnen.

Som syns i Figur 2 är flödet under en TIMFIE-provtagning linjärt upp till en ackumulerad provvolym av ca 80-85 ml, varefter flödes hastigheten avtar till följd av att undertrycket i sprutan avtar då den fylls ut med vatten. Flödet bör anpassas så att man under hela provtagningstiden befinner sig inom det linjära området. Eftersom metoderna validerats med en provvolym på 50 ml bör också volymen från fältprovtagningen vara över 50 ml. Det extraherade vattnet samlas i sprutan där provvolymen kan bestämmas med god precision efter avslutad provtagning (Figur 2 höger). Den exakta provvolymen medger kvantitativ bestämning av extraherade ämnen. Vattnet i sprutan finns även tillgängligt för bestämning av icke extraherbara ämnen. Hittills har sprutvattnet endast använts för bestämning av glyfosat och dess nedbrytningsprodukt AMPA (Jonsson *et al.*, 2019b).



Figur 2. Provtagen vattenvolym över tid (vänster). Flödes hastigheten är linjär upp till ca 80-85 ml provvolym. Exempel med tre TIMFIE anpassade för 1-veckas provtagning, som här ger en volym på drygt 60 ml, vilket är inom det linjära intervallet och över de 50 ml där metoderna validerats. Avläsning av volym efter avslutad provtagning, högra bilden.

Under provtagningen går vattnet genom en eller flera SPE-kolonner där de organiska substanserna extraheras. SPE-kolonnerna köps idag från det tyska företaget Macherey-Nagel (MN), som tillhandahåller en mängd olika packmaterial och SPE-kapslar med olika storlek, under varumärket Chromafix. Dessa kapslar har standardiserade Luer-kopplingar i båda ändarna vilket gör att de kan kopplas ihop i ett flödessystem, till skillnad från de mer vanligt förekommande öppna SPE-kolonnerna som bara har Luer-koppling i ena änden. Materialet i kolonnerna väljs för att passa olika fysikalisk-kemiska egenskaper hos substanserna. Hittills, för analys av växtskyddsmedel, har en hydrofob polymerfas (HR-P) i serie med en svag anjonbytare (XAW) använts. I detta projekt användes ytterligare en kolonn (HLB), placerad mellan HR-P och XAW-kolonnerna. HLB (hydrophilic lipophilic balanced) är en typ av SPE-fas som ofta används i miljöanalys, detta är MN:s version av denna fas. Syftet var att ytterligare bredda egenskaperna hos det extraherande systemet, då HLB är lite mer polär än HR-P, samt att öka den totala kapaciteten att extrahera organiska lipofila ämnen, då totala mängden packmaterial ökar. Alla SPE-kolonnerna var av minsta storleken (small) enligt MN:s benämning.

2.1.2 Förberedelse av SPE-kolonner

Konditionera SPE: Under metodutvecklingen upptäcktes en hög kontaminering för vissa metaller (främst Cu, Pb, Zn) som spårades till SPE-systemet. Ett extra tvättsteg infördes därför i denna pilotstudie där SPE-faserna HR-P och HLB sköljdes med 1% saltsyra, följt av vatten. Då syralösningen är starkt korrosiv kunde detta inte utföras med det automatiserade pumpsystem (LC-pump) som utvecklats för konditionering av SPE-kolonner. Istället utvecklades en separat pumpanordning driven av kvävgas och med flödesrestriktorer för att justera flödet av saltsyra respektive vatten. Efter det kopplades den tredje kolonnen, XAW, till de två andra och alla tre konditionerades sedan enligt det ordinarie metodprotokollet med 0,1% ammoniak i metanol, metanol och till slut vatten, med hjälp av det automatiserade systemet där SPE-kolonner till tio TIMFIE kan konditioneras parallellt.

2.1.3 Montering av TIMFIE

Provtagningsprutan förbereddes genom att borra ett hål genom pistongen samt montera en skruvögla i dess ände. Ögla används när man ska aktivera TIMFIE-provtagaren genom att kroka i en tamp som hjälp att dra ut pistongen, som sedan låses i utdraget läge genom att föra in en spik genom det borrade hålet. Sprutan sköljdes med vatten varefter en flödesrestriktor monterades. I flödesrestriktorns andra ände monterades ett 0,45 µm PES sprutfilter, följt av de tre konditionerade SPE-kolonnerna och till slut en liten plastadapter. Plastadaptern har ett smalt genomgående hål som minimerar effekten av diffusion in till SPE-kolonnerna, förhindrar smådjur att bosätta sig i första SPE-kolonnen, samt att provtagna vattenpartiklar inte sköljs iväg från SPE-kolonnen vid kraftigt vattenflöde. Adaptern förslöts sedan med ett Luerkopplings-skydd och hela SPE-paketet slogs in i aluminiumfolie som skydd mot UV-ljus, påväxt och smuts, varpå provtagaren placerades tillsammans med en spik i en zip-lock-påse för transport till provtagningsplatsen.

2.1.4 TIMFIE för metallbestämning

Då kontamineringsrisk från SPE-systemet observerats och pga. osäkerhet i vilken grad vissa metaller fastnar på SPE-materialen användes även separata TIMFIE-provtagare utan SPE, parallellt med de ordinarie för organiska ämnen. Dessa sattes således ihop av en spruta, en flödesrestriktor och ett 0,45 µm sprutfilter. Provtagning med båda TIMFIE-varianterna, med och utan SPE-kolonner, utfördes i fyra av provpunkterna vid totalt åtta tillfällen, vilket alltså resulterade i åtta provpar som utvärderades.

2.2 Fältprovtagning

2.2.1 Lokaler och tidpunkter

Inom ramen för TIMFIE^{max}-projektet genomfördes provtagning i tolv provpunkter i fem olika regioner under sommaren och hösten 2021. Beroende på behov och tillgängliga resurser samlades veckovisa prover (tvåveckorsprover i Dalarna) in under två, tre alternativt fyra provtagningsperioder (Tabell 1). Sammanlagt sattes 58 TIMFIE-provtagare ut i de olika vattendragen, 50 för bestämning av organiska ämnen och åtta för metallanalys (Bilaga 1).

Fältstudien planerades också utifrån önskemålet att få in olika typer av lokaler där olika ämnesklasser kan tänkas förekomma och därför också behovet av olika analysmetoder variera. Ett annat mål var geografisk spridning och samarbete med flera olika aktörer som utför eller ansvarar för vattenprovtagning och miljöanalyser.

Tabell 1. Lokaler och provtagningsperioder

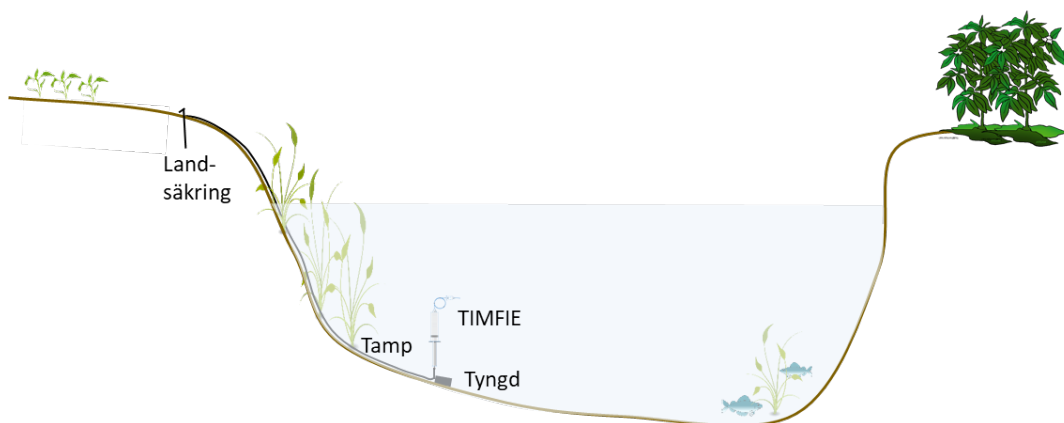
Lokal	Lokal kod	Provtagningsperioder 2021			
		Period 1	Period 2	Period 3	Period 4
Gotland Hörsne	G1	7/6-14/6	25/8-1/9	10/9-17/9	28/10-4/11
Gotland När	G2	7/6-14/6	25/8-1/9	10/9-17/9	28/10-4/11
Gotland Snoderån	G3	7/6-14/6	25/8-1/9	10/9-17/9	28/10-4/11
Dalarna Forsån	D1	9/6-23/6	25/10-10/11		
Dalarna Svartån	D2	9/6-23/6	25/10-10/11		
Östergötland Lillån	O1	7/6-14/6	14/6-21/6	21/6-29/6	
Östergötland Stångån	O2	7/6-14/6	14/6-21/6	21/6-29/6	
Östergötland Ljurabäcken	O3	7/6-14/6	14/6-21/6	21/6-29/6	
Uppsala Fyrisån uppströms avloppsreningsverk	F1	5/7-12/7	27/8-3/9	10/9-17/9	17/9-23/9
Uppsala Fyrisån nedströms avloppsreningsverk	F2	5/7-12/7	27/8-3/9	10/9-17/9	17/9-23/9
Avfallsanläggning Mälardalen uppströms	T1	3/6-11/6	8/7-15/7	27/8-3/9	10/9-17/9
Avfallsanläggning Mälardalen nedströms	T2	3/6-11/6	8/7-15/7	27/8-3/9	10/9-17/9

2.2.2 Applicering av TIMFIE i fält

Kunskapsöverföring och lokal anpassning. Det är viktigt att TIMFIE-provtagaren hanteras och placeras på ett korrekt sätt i fält. Den får inte riskera att hamna med insugspunkten ner i botten, eller för den delen över vattenytan om vattenståndet skulle sjunka under provtagningsperioden. Det är också viktigt att gömma utrustningen om provpunkten är tillgänglig för allmänheten, för att undvika stöld och skadegörelse. För att säkerställa kunskapsöverföring och lämpliga anpassningar till respektive provpunkt besöktes dessa tillsammans med provtagningsansvariga i studien (se tackord). På grund

av tidsbrist kunde dock inte de Gotländska provpunkterna besökas utan där sköttes kunskapsöverföringen och diskussionerna kring lämpliga praktiska lösningar via mail och ett videomöte.

Föredragen appliceringsmetod. TIMFIE är mycket flexibelt när det gäller provtagning i olika typer av vattendrag. Om vattendjupet är ca 0,5 m eller djupare är det att föredra att sänka ner hela provtagaren under ytan med hjälp av en tyngd, som visas i Figur 3. Utrustningen säkras sedan i strandkanten med en tunn tamp, t.ex. 3 mm svart polyesterlina, som fästs i en tältpinne eller buske. Detta är också det mest diskreta sättet att sätta ut TIMFIE då varken utrustningen eller säkringstampen syns för förbipasserande. För att sätta ut och ta upp utrustningen ur vattnet används lämpligen ett teleskopiskt metspö (t.ex. 6 m långt) där de yttersta tunna segmenten tagits bort och en krok sedan fästs i änden. Linan läggs i spöets krok och TIMFIE-provtagaren lyfts ut till lämplig position och sänks ner i vattnet. På detta sätt slipper man gå ut i vattnet eller balansera på en brant och hal strandkant, vilket gör fältarbetet enkelt och säkert. I Figur 4 och 5 visas exempel på utsättning och upptagning av TIMFIE med denna metod.



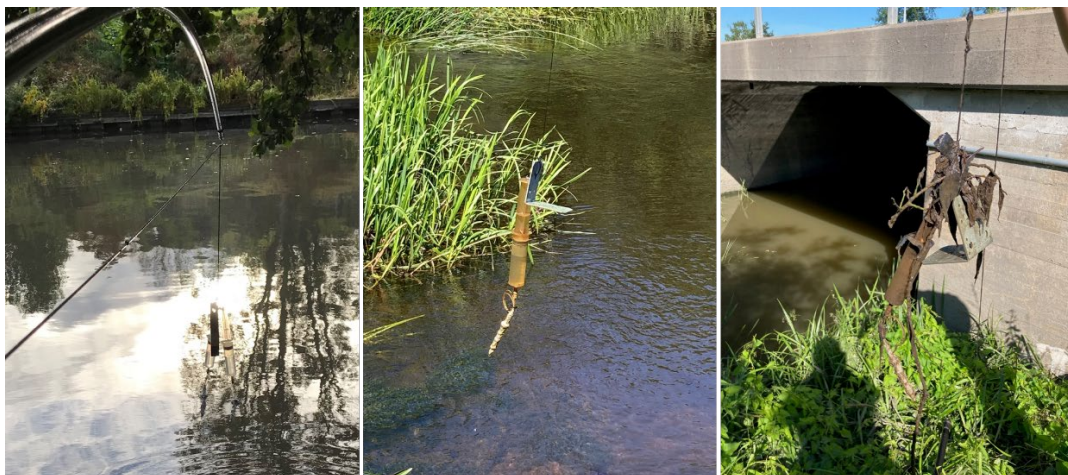
Figur 3. TIMFIE-provtagare nedsänkt i vattnet med hjälp av en tyngd. Utrustningen lyfts ut i vattnet med ett modifierat metspö och säkras med en tunn tamp i land.

Applicering i grunt vatten. Om vattendjupet är litet är det svårare att använda tekniken som beskrivs ovan. En viss anpassning är dock möjlig genom att fästa TIMFIE-provtagaren vid tyngden på ett sätt som gör att den hamnar närmare botten med insugspunkten (plastadaptorn, se 2.1.3). Ett annat appliceringssätt är att fästa TIMFIE-provtagaren på ett teleskopiskt aluminiumskaft (t.ex. ett moppskaft) som sedan fixeras i kanten av diket/vattendraget med endast nederdelen, där insugspunkten positioneras, placerad under vatten. Man kan också hänga skaftet från t.ex. en vägtrumma, som i provpunkten nedströms avfallsanläggningen som visas i Figur 6. Även i uppströmspunkten för denna lokal användes detta appliceringssätt, fast då nedsänkt i en inspektionsbrunn i ett dräneringssystem.

Är vattendjupet riktigt litet och om lokalen ligger exponerad för allmänheten rekommenderas att gömma TIMFIE-provtagaren under t.ex. en sten eller gren i strandkanten och sedan leda ut flödesrestriktorn i vattnet där de i aluminiumfolie inslagna SPE-kolonnerna placeras under en lämplig sten så att endast insuget befinner sig den fria vattenvolymen. Denna strategi behövde inte tillämpas i detta projekt men har använts framgångsrikt i en tidigare studie och finns beskriven mer detaljerat i CKB rapport 2019:2 (Jonsson et al., 2019b).



Figur 4. Utplacering av två TIMFIE-provtagare i Forsån, Dalarna. En TIMFIE med SPE-kolonner och en utan SPE för jämförelse av metallhalter och DOC. En sten valdes som sänke och på bilden syns även det modifierade metspöt som används för säker och enkel utsättning och upptagning. Foto: Anna Wemming.



Figur 5. Upptagning av TIMFIE-provtagare efter en veckas provtagning. Från vänster till höger: Fyrisån, Uppsala, Lillån och Ljurabäck, Östergötland. I vänstra bilden syns två TIMFIE och sänke (svart) hängandes i det modifierade metspöt. Observera de utmanande förhållandena med mycket påväxt, partiklar och lösa växtdelar i högra bilden. Provtagningen fungerade trots detta som önskat. Foton: Ove Jonsson, vänster, och Helene Ek Henning, mitten och höger.



Figur 6. TIMFIE monterade på aluminiumskaft och utplacerade i en vägtrumma i provpunkten nedströms avfallsanläggningen, vänster, och i Hörsne på Gotland till höger. Det vänstra fotot visar fyra parallella provtagare, tre med SPE-kolonner och en utan SPE, för metodvalidering av organiska föreningar och metaller. Observera vattendjupet som här endast var cirka 8 cm.
Foton: Ove Jonsson, vänster, Emelie Vej Jens, höger.

2.3 Bestämning av organiska ämnen

Syftet med projektet var att utveckla en generell extraktions- och provupparbetningsmetod för ett stort antal organiska ämnesklasser i vatten. För detta krävs ett brett och allmängiltigt extraktionssystem och att alla ämnen inkluderas i metodutvecklingen och valideringsarbetet. SPE-systemet med de tre kolonnerna konditionerades och monterades enligt beskrivningen ovan och hanterades sedan, efter provtagningen, i generella steg, följt av mer metods specifika steg, enligt nedan.

2.3.1 Upparbetning inför LC-MS-analys

Provvoly m och internstandard-tillsats. Efter avslutad provtagning avlästes provvolymen på sprutans skala, hållandes sprutan vertikalt och med vattennivån i ögonhöjd (Figur 2). Utrustningen sköljdes av med vatten och monterades isär. Vatten för metallanalys överfördes (se 2.4) varefter SPE-kolonnerna monterades tillbaka direkt på sprutan med en speciell Luer-adapter och i andra SPE-ändan (inloppssidan) en behållare från en 5 ml engångsspruta. I vertikalt läge pressades sedan 1 ml av provvattnet från TIMFIE-sprutan

tillbaka genom SPE-kolonnerna och in i 5 ml-sprutan. Internstandardlösningen, 1 µl per ml prov, sattes sedan till denna lilla vattenvolym och blandades med hjälp av pipetten för att låta internstandardämnena interagera med provvatten och partiklar. Vattenvolymen drogs sedan under lågt flöde tillbaka in i TIMFIE-sprutan följt av ytterligare 5 ml vatten (milliQ) för att ladda internstandarderna på kolonnerna och tvätta kolonnerna från salter och andra matriskomponenter som inte extraheras på de olika materialen.

Torkning, eluering och återlösning. Packmaterialet i SPE-kolonnerna torkades genom centrifugering följt av kvävgasflöde. Med samma automatiserade pumpsystem som användes vid konditioneringen (2.1.2) eluerades därefter de sökta ämnena från SPE-kolonnerna med metanol, aceton och till slut 0,1% ammoniak i metanol, ner i ett provrör där extraktet dunstades in vid 40 °C och kvävgasflöde. Provextrakten återlöstes i 0,5 ml metanol för bästa löslighet av även mycket lipofila ämnen, mixades kraftigt, centrifugerades och fördes sedan över till flera LC-vialer med insatsrör, för vidare bestämning med de olika analysmetoderna.

2.3.2 Växtskyddsmedel

Växtskyddsmedel bestämdes med de instrumentella analysmetoderna som används inom den svenska miljöövervakningen, LC-MS/MS med positiv (OMK57) respektive negativ (OMK58) jonisering, efter viss modifiering. Det extrakt som analyserades med metoden med negativ jonisering (OMK58) surgjordes med 1% myrsyra före injektion. Metoderna använder en LC-MS/MS-instrumentering från Agilent Technologies, där massdetektorn var antingen av modell 6460 eller 6470. Merparten av projektet utfördes på den något äldre 6460-modellen. Analyskolonnen var en Eclipse Plus C18 från Agilent och mobilfaserna en metanolgradient i vatten med 10 mmol/l ammoniumformat, pH 4, 6% isopropanol och 2 % metanol (Jansson och Kreuger, 2010). De växtskyddsmedel som ingick i utvärderingen redovisas i Bilaga 2.

Standardlösningar, med kända halter av de sökta ämnena och deras internstandarder, för upprättande av kalibreringskurva, späddes i metanol.

2.3.3 PFAS

PFAS-analysen omfattade 30 olika ämnen, se Bilaga 2, och baserades på metodrekommendationer från Agilent (sk. Application notes) samt egna anpassningar. Instrumentering och analyskolonn var de samma som för växtskyddsmedel. Mobilfaser var här en metanolgradient i vatten med 5 mmol/l ammoniumacetat.

Standardlösningar, med kända halter av de sökta ämnena och deras internstandarder, för upprättande av kalibreringskurva, späddes i metanol.

2.3.4 Läkemedel

Dessa bestämningar utfördes på ett annat LC-MS/MS-instrument än det som användes för växtskyddsmedel och PFAS. Massdetektorn (TSQ Quantiva) och tillhörande pumpsystem (UltiMate 3000 UPLC) var båda från Thermo Scientific. Analyskolonnen var en Acquity UPLC BEH-C18 och mobilfasen en acetonitrilgradient i vatten med 5 mmol/l ammoniumacetat. Metoden utnyttjade både positiv och negativ jonisering.

Standardlösningar, med kända halter av de sökta ämnena och deras internstandarder, för upprättande av kalibreringskurva, spädades i metanol.

Ämnen som utvärderades med denna metod inom ramen för TIMFIE^{max}-projektet finns även de listade i Bilaga 2.

2.4 Bestämning av metaller och DOC

För metallbestämning användes det uppsamlade vattnet i TIMFIE-sprutan. Detta vatten var alltid filtrerat över ett 0,45 µm sprutfilter och för de vanliga TIMFIE-provtagarna även extraherat med de tre SPE-kolonnerna beskrivna ovan. Sprutan skakades kraftigt varefter en delvolym av provvattnet fördes över till ett 50 ml rör som frystes in i väntan på metallanalys. Inför analysen konserverades vattnet med salpetersyra och metallhalter bestämdes med ICP-MS enligt standardiserad metod (SS-EN ISO 17294-2:2016) på vattenkemiska laboratoriet vid Institutionen för vatten och miljö, SLU. Bestämningen utfördes således på filtrerat vatten utan den partikelbundna fasen. Vanligen bestäms den totala halten, dvs. inkluderande både fri och partikelbunden fraktion, med kompletterande mätning av endast den fria fraktionen efter filtrering. De 21 metaller som utvärderades inom TIMFIE^{max}-projektet listas i Tabell 2.

Samma TIMFIE-vatten, med respektive utan inkopplade SPE-kolonner från den parallella provtagningen, användes för bestämning av löst organiskt kol, DOC. Även denna analys utfördes av vattenkemiska laboratoriet på SLU, enligt standardiserad metod (SS-EN 1484, applicerad på filtrerat vatten, 0,45 µm).

3. Resultat

3.1 TIMFIE-provtagning

Totalt samlades 55 TIMFIE-prover in i de tolv provpunkterna (Bilaga 1). Av dessa samlade sex provtagare volymer under de önskade 50 ml (11-47 ml). Dessa prover går dock att analysera med en något förhöjd detektionsgräns, som i denna studie, alternativt med bibehållen detektionsgräns men en mindre slutvolym på extraktet (bibehållen uppkoncentrering). För de tre prover med minst volymer 11-31 ml bör man ifrågasätta provtagningstiden som troligen inte var en hel vecka utan snarare bara en del av den planerade provtagningsveckan. Detta gäller t.ex. en provtagning på Gotland där vattennivån i den fördämning där provet togs sänkts under provtagningsveckan och provtagaren hamnat över vattenytan, och därför stannat. Planerat i studien var ytterligare tre TIMFIE-prover, men där drogs inte något vatten alls. Det är alltid svårt att utreda varför provtagaren stannat helt, alternativt bara dragit delar av den tänkta volymen. Detta problem har förekommit även under tidigare studier, med ca 10% provbortfall. En bit in i TIMFIE^{max}-studien gjordes en liten justering av protokollet för testning av flödesrestriktorns mottryck och istället för att som tidigare alltid flöda restriktorn med metanol användes nu vatten, som beskrivet under 2.1.1. Efter införandet av denna enkla justering har alla TIMFIE fungerat som önskat, både inom TIMFIE^{max}-studien och vid andra efterföljande provtagningar. Orsaken till varför denna övergång från metanol till vatten skulle vara avgörande för funktionen är inte helt klarlagd.

Medelvolymen för de insamlade proverna var 69 ml med en spridning, uttryckt som relativ standardavvikelse (RSD), på 23%. Efter modifieringen beskriven ovan blev volymerna mer lika och t.ex. för de 16 prover som samlades i Fyrisån och i avfallsanläggningen under september var medelvolymen 73 ml med 10% RSD. Poängteras bör att det inte spelar någon roll för analysen hur stor volymen är, så länge den ligger mellan 50-85 ml, dvs. över den volym där metoden valideras och inom det linjära området för flödes hastigheten. Beroende på flödesrestriktorns mottryck och temperaturen i vattnet och luften, som påverkar viskositeten och därmed flödet, kommer volymerna att variera. Detta är alltså en naturlig följd av TIMFIE-principen och helt i sin ordning.

Kunskapsöverföringen till provtagningsansvariga inom de olika regionerna fungerade mycket bra och efter en kort introduktion och gemensam diskussion om bästa appliceringsplats och teknik kunde provtagningen utföras problemfritt under resten av studien. För de Gotländska lokalerna kunde inget besök göras utan kommunikationen sköttes via mail och videomöte, vilket fungerade bra i denna studie. Ett fysiskt besök hos ny provtagningspersonal och av nya provpunkter är dock alltid att föredra och bör prioriteras.

3.2 Växtskyddsmedel

Av de 126 undersökta ämnena kunde 7 stycken inte analyseras alls med metoden vid de testade koncentrationerna, Bilaga 2. Ytterligare 8 ämnen hade relativt låga absoluta utbyten, under 60%, (19-59%) vilket skulle kunna medföra problem vid en senare mer ingående validering. För de 119 ämnena med valideringsresultat var absoluta medelutbytet 90% och medelspridningen, uttryckt som RSD, 12%. I den största multimetoden (positiv jonisering) används idag endast 14 stycken internstandardämnen varav isoproturon-d6 används till 73 olika ämnen. I metoden med negativ jonisering används 4 internstandarder. Antalet internstandarder ses kontinuerligt över och nya läggs vid behov till, om de finns tillgängliga. Det är valideringsdata från tillsatser i en mängd olika vatten som avgör, stor spridning antyder att en bättre internstandard behövs för det aktuella ämnet.

Detekterade växtskyddsmedel, bestämda med positiv jonisering, i de olika lokalerna presenteras i Bilaga 5. Bestämning med metoden med negativ jonisering fick prioriteras ned pga. resursbrist. Högst fyndfrekvenser totalt sett uppvisade de tre fungiciderna azoxystrobin, fluxapyroxad och fluopyram alla med fynd i mer än 60% av proverna. Högst halter hade BAM som dels är en nedbrytningsprodukt till fungiciden fluopikolid, som är godkänd för användning i Sverige sedan 2012, men också till diklobenil som tidigare användes brett i samhället som totalbekämpningsmedel, men som inte varit tillåten för användning i Sverige sedan 1992.

3.3 PFAS

Alla de 30 undersökta PFAS-ämnena gick att utvärdera avseende absoluta extraktionsutbyten (Bilaga 2). Tolv av dessa uppvisade dock absoluta utbyten under 60% (32-58%). Då andelen internstandarder som är inmärkt med stabila isotoper, så kallade ideala internstandarder, är mycket hög för denna substansgrupp finns det goda möjligheter att trots de låga absoluta siffrorna för vissa ämnen utföra kvantitativa bestämningar med god riktighet och precision. Detta förutsatt att dessa internstandarder används på rätt sätt. De PFAS-ämnena som har långa fluorerade kolkedjor, kring tio kol eller mer, ser ut att generellt sett extraheras och hanteras sämre i metoden än de med något kortare kolkedjor. De långkedjade ämnena är mycket lipofila, varför löslighet, adsorption och utfällning måste tas i beaktande vid provtagning och hantering på laboratoriet. Det finns också en risk för bakgrundshalter, t.ex. från labbmateriel och lösningsmedel av vissa PFAS-ämnena. Till exempel uppstod problem med PFBS efter byte till en ny typ av pipettspetsar som visade sig vara behandlade med detta ämne för att ge en, i andra sammanhang, fördelaktigt låg adsorption till plastytan. Vidare saknar vissa PFAS-ämnena kvalificeringsjon, varför identifiering endast baseras på retentionstid och en kvantifieringsjon. En ideal, stabil isotop-inmärkt internstandard ökar säkerheten i

identifieringen men det finns ändå en risk för rapportering av falska positiva fynd. Ett sådant ämne med flertalet fynd i denna studie är den korta och mest polära substansen PFBA. Lösningssmedelsblanker och metodblanker blir viktiga delar i det fortsatta analysarbetet liksom kontroll av överföring mellan injektioner i analysinstrumentet för de mer lipofila PFAS-ämnena. Det kan också vara värdefullt att i framtiden utveckla en kompletterande kromatografisk metod, med annan retentionsmekanism än en vanlig C18-kolonn, för att verifiera identifieringen i tveksamma fall.

Flera av PFAS-ämnena hittades i studien (Bilaga 5). Flest fynd och högst koncentrationer hade proverna nedströms avfallsanläggningen. De uppmätta halterna stämde väl överens med tidigare bestämningar i den provpunkten, utförda av ett ackrediterat laboratorium. I denna provpunkt utfördes under sista perioden även replikerad provtagning (N=3) vilket gav värdefull data kring TIMFIE-metodens repeterbarhet, se vidare i avsnitt 3.7 och Bilaga 8.

3.4 Läkemedel

I denna metod ingick ett stort antal ämnen från olika substansgrupper, de flesta läkemedel men även konserveringsmedel, stimulantia, mm, (Bilaga 2). Av de 66 utvärderade ämnena var det fyra som ej gick att bestämma utbyten för då det fanns för hög bakgrundshalt i de studerade vattnen, alternativt att spridningen var för stor vid den utvärderade koncentrationen. Ytterligare 18 ämnen uppvisade absoluta utbyten under 60% (20-59%). Till denna metod, med positiv och negativ jonisering, används 20 isotopinmärkta internstandarder. Ett stort antal av dessa ämnen detekterades i de olika lokalerna (Bilaga 5). Precisionsdata från replikerad provtagningen (N=4) i Fyrisån nedströms Uppsalas avloppsreningsverk presenteras i Bilaga 8.

3.5 Metallanalyser

Redan under metodutvecklingsarbetet stod det klart att två av de tre SPE kolonnerna (HR-P och HLB) som används i TIMFIE innehöll metaller som kontaminerade vattnet i sprutan. Detta trots konditionering (tvätt) enligt vanligt SPE-protokoll med metanol och vatten före provtagning. De metaller som läckte från SPE-kolonnerna var främst koppar, bly och zink men även till mindre del nickel, krom och kadmium (Bilaga 3).

För att minimera denna kontaminering från utrustningen infördes det extra tvättsteget med saltsyra och vatten, som beskrivs ovan. Denna procedur gav acceptabla bakgrundshalter av de problematiska metallerna. För att kontrollera att syrabehandlingen av de två SPE-kolonnerna inte påverkade extraktionen av organiska föreningar gjordes ett jämförande försök där växtskyddsmedel (positiv jonisering) bestämdes efter extraktion

med TIMFIE som behandlats med, respektive utan syratvätt. Ingen tydlig effekt observerades för dessa ämnen, varför alla TIMFIE-provtagare i studien förbereddes med denna extra tvätt inkluderad i protokollet, både vid valideringsförsök och för fältprovtagning. Eventuell effekt på PFAS eller ämnena i läkemedelsmetoden studerades inte i detta skede.

Effekten på bestämningen av olika metaller från SPE-materialen i den kompletta TIMFIE utrustningen jämfördes i fält med TIMFIE utan SPE, dvs. med endast ett 0,45 µm filter monterat. Från dessa parallella provtagningar (N=8) kunde riktigheten bestämmas som halten i vatten från TIMFIE med SPE dividerat med halten i vatten från TIMFIE utan SPE, omräknat till procent (Tabell 2). Detta fältvalideringsförsök bekräftade bilden från metodutvecklingsarbetet på laboratoriet, att vissa ämnen inte påverkas nämnvärt av SPE-kolonnerna medan andra inte går att mäta alls. Intressant är att några metaller verkar vara möjliga att mäta i vissa lokaler men inte andra, t.ex. molybden (Mo) som stämmer relativt väl överens i alla lokaler utom Svarteån i Dalarna (D2 i Tabell 2), och uran (U) som ser ut att gå att mäta i vattnet nedströms avfallsanläggningen (T2 i Tabell 2) men inte alls i övriga sex vatten. Detta belyser vikten av att utföra metodutveckling och validering på ett stort antal relevanta matriser, i detta fall ytvatten från flera olika lokaler.

Uppmätta metallhalter i alla prover redovisas i Bilaga 4. Observera att metaller markerade i rött inte gick att mäta med den aktuella TIMFIE-uppställningen med SPE-kolonner. Dessa data redovisas endast i informativt syfte som en del i metodvalideringen i denna pilotstudie. Ämnen utan färgmarkering (Bilaga 4) påverkas inte nämnvärt av SPE-systemet (se även Tabell 2) varför data kan betraktas som tillförlitliga. TIMFIE-proverna utan SPE, dvs. filtrerade tidsintegrerade vattenprover (kan ses som referensprover), markeras i grönt.

Tabell 2. SPE-kolonnernas inverkan på studerade metaller och löst organiskt kol (DOC). TIMFIE med SPE-kolonner jämfört med parallell provtagning med TIMFIE utan SPE, fyra lokaler, N=8. Riktighet (halt med SPE dividerat med halt utan SPE, i procent) 80-120% bedömdes acceptabel, grönmarkerade. Ej bestämbara metaller med denna TIMFIE-uppställning, rödmarkerade och gulmarkerade. RSD: relativ standardavvikelse.

^aSi (kisel): utan extremt värde (D1:1) ger medelriktighet 111% och RSD 30%.

^bDOC: utan högt värde (137%) ger medelriktighet 60% och RSD 32%.

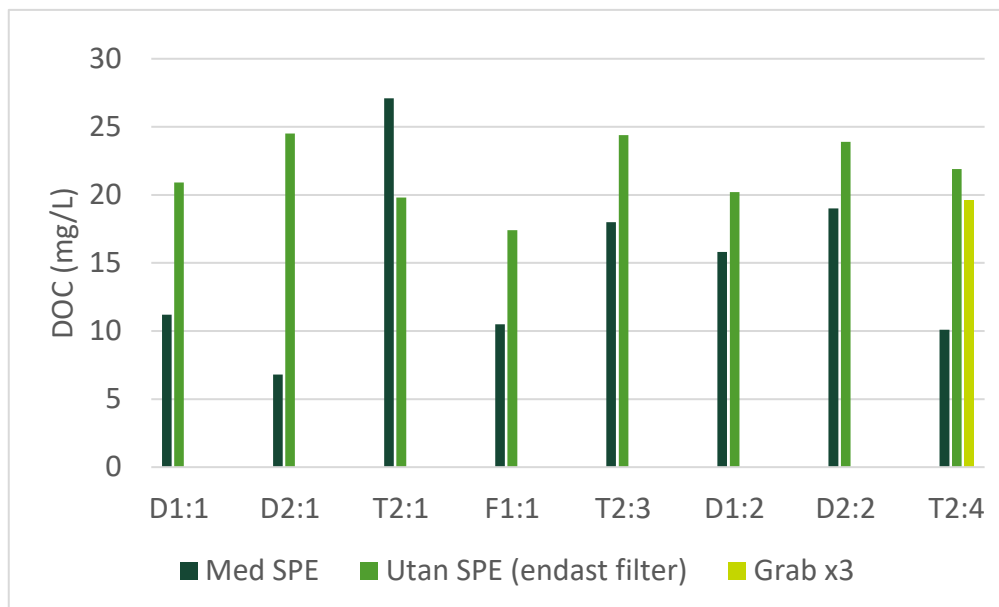
	D1:1	D2:1	T2:1	F1:1	T2:3	D1:2	D2:2	T2:4	Medel %	Median %	RSD %
Ca mekv/l	84	63	113	84	92	89	37	95	82	87	28
Mg mekv/l	88	74	157	91	98	90	52	99	94	90	32
Na mekv/l	100	96	164	106	97	98	92	101	107	99	22
K mekv/l	94	95	156	100	100	96	86	100	103	98	21
Fe µg/l		1	16				9	20	12	12	73
Mn µg/l	68	34	167	84	96	75	16	87	78	80	57
Si mg/l ^a	1571	65	107	94	100	144	166	103	294^a	105	176
Al µg/l		3	22		92	15	9	50	32	19	107
As µg/l	65	34	115	73	75	59	21	81	65	69	44
Cd µg/l	4	34	48		41	9	10	33	25	33	70
Co µg/l	30	26	52	29	42	40	12	39	34	34	36
Cr µg/l	36	2	57	74	59	84	4	38	44	48	68
Ni µg/l	32	7	62	31	55	38	5	40	34	35	59
Cu µg/l	4	13	22	15	10	9	8	16	12	12	45
Pb µg/l	50	5	67	400	167	33	50	317	136	58	108
V µg/l	35	9	63	56	49	29	8	46	37	40	56
Zn µg/l	7	23	72	23	55	16	17	87	38	23	80
U µg/l	2	3	100	43	77	2	2	95	40	23	109
Sr µg/l	88	70	129	89	93	93	47	91	87	90	26
Mo µg/l	87	14	146	106	95	139	14	106	88	100	57
Se µg/l			67		33			67	56	67	35
DOC ^b mg/l	54	28	137	60	74	78	79	46	70^b	67	47

3.6 Löst organiskt kol

Löst organiskt kol (DOC), det vill säga det organiska kol som finns kvar i vattnet efter filtrering genom ett 0,45 µm filter, används bl.a. som en parameter vid bedömningen av olika metallers potentiella påverkan på akvatiska organismer. DOC bestämdes i vatten insamlat med TIMFIE där provtagning med och utan inkopplade SPE-kolonner (se foto på rapportens titelsidan) utförts parallellt. Resultaten visar tydligt att halten DOC påverkas av SPE-materialen (Figur 7 och nedersta raden i Tabell 2). I en av lokalerna samlades även momentanprover i början, mitten och slutet av provtagningsveckan för jämförelse ("Grab x3" i Figur 7). Med det svårförklarade höga resultatet för prov T2:1 borträknat (eventuellt en förväxling av de två proverna) var medelriktigheten för kvarvarande sju provpar 60%, dvs i genomsnitt 40% av det lösta organiska kolet fastnade på SPE-systemet.

Då både metallhalterna (se ovan) och DOC påverkas kraftigt och på ett okontrollerat sätt vid provtagning med TIMFIE designad för organiska ämnen, dvs. med en eller flera SPE-kolonner monterade, visar dessa försök att detta inte är en framkomlig väg. Däremot är

TIMFIE utan SPE, med endast ett lämpligt 0,45 µm filter inkopplat, ett enkelt sätt att få ett relevant tidsintegrerat prov för bestämning av lösta fraktioner av metaller och organiskt kol.



Figur 7. Påverkan på DOC-halten från de tre SPE-kolonnerna som användes i TIMFIE-systemet. I lokal T2, period 4, gjordes även momentanprovtagning i början, mitten och slutet av provtagningsveckan (Grab x3) för jämförelse.

3.7 Repeterbarhet

TIMFIE-metodens repeterbarhet vid bestämning av organiska ämnen undersöktes dels i form av spridning vid bestämningen av absoluta utbyten (Bilaga 2) och vid bestämning av relativa responser (ämnets signal på instrumentet relativt internstandardens signal, mätt i TIMFIE-extrakt och jämfört med motsvarande i standardlösningar), som används vid haltberäkningar (data visa inte i rapporten). I dessa laboratorieförsök kan alla i metoden ingående ämnen studeras under kontrollerade former och med olika vatten, vilket är centrala delar av en metodvalidering. Det mest relevanta testet på repeterbarheten för provtagningen specifikt är dock att utföra replikerad provtagning i fält. Detta utfördes vid tre olika tillfällen inom ramen för studien, under två perioder i Fyrisån (N=4) och under sista perioden i nedströmpunkten för avfallsanläggningen (N=3). Begränsande för dessa försök är att endast de ämnen som finns i mätbara halter i dessa vatten under aktuell provtagningsperiod kan utvärderas. Nedan ges exempel från tre olika mätningar, av PFAS, läkemedel respektive växtskyddsmedel.

Det som mäts i dessa försök är den totala effekten av olika ingående moments spridning, dvs. allt ifrån skillnader i mängd SPE-material och kolonnernas packning i fabriken, preparering av TIMFIE-provtagarna på laboratoriet, själva provtagningen under en vecka,

hantering av TIMFIE-provtagare och extrakt efter provtagning (transport, förvaring, volymsavläsning, internstandardtillsatts, tvätt, tork, eluering, indunstning, återlösning, m.m.), samt instrumentell spridning, främst i jonisering men även andra steg.

Data för 14 olika PFAS från nedströmspunkten till avfallsanläggningen visas i Tabell 3. Spridningen uttryckt som procentuell relativ standardavvikelse, %RSD, var överraskande låg, medelvärde på 3% (spann 0,6-10%). Dessa låga siffror visar att själva extraktionen, med sina kvantitativt viktiga steg, som flödet under en vecka, avläsning av provvolym och tillsatts av internstandardlösning går att göra med god precision. Att de totala RSD-värdena var så låga i detta fall förklaras troligen av tillgången till ideala internstandarder, relativt höga halter, samt att negativ jonisering på LC-MS/MS, som används för PFAS, tenderar att ha mindre påverkan från olika matriskomponenter i provet än vad som vanligen är fallet vid positiv jonisering.

Tabell 3. Precisionsdata (spridning) för PFAS-bestämning i prover från parallell provtagning (N=3) i provpunkten nedströms avfallsanläggningen. % RSD, relativ standardavvikelse i procent.

Provpunkt	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. nedströms		
Prov ID	T2:4a	T2:4b	T2:4c		
Datum	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9		
År	2021	2021	2021	Medel	% RSD (N=3)
PFBA	624	634	600	620	2,3
PFPeA	842	855	797	831	3,0
L-PFBS	603	613	568	595	3,2
PFHxA	1523	1615	1577	1571	2,4
L-PFPeS	461	441	434	445	2,6
FBSA	71	73	58	68	10
FHxSA	59	62	60	60	2,1
PFHxS	1054	1051	1072	1059	0,9
PFHpA	457	456	462	458	0,6
L-PFHpS	18	19	18	18	1,6
PFOA	242	268	249	253	4,4
6:2FTS	87	76	83	82	5,4
PFOS	115	119	122	119	2,3
PFNA	6,6	6,8	6,6	6,7	1,7
				% RSD, medel	3,0

Ytterligare precisionsdata, från replikerad provtagningen (N=4) i Fyrisån nedströms Uppsalas avloppsreningsverk och bestämning av 45 läkemedel och de 9 växtskyddsmedel som detekterades i denna provpunkt presenteras i Bilaga 8. Läkemedelsämnen hade här en medelspridning på 20% (spann 11-41%), vilket får anses bra med tanke på de komplexa analyserna. För 39 av 45 detekterade ämnen var spridningen 25% eller mindre. RSD för växtskyddsmedlen var i medeltal 19% (spann 4-26%). Dessa spridningsmått, för läkemedlen och växtskyddsmedlen, är mer i linje med vad man kan förvänta sig av bestämningar av låga halter av organiska ämnen i komplexa provmatriser.

4. Diskussion och fortsatt arbete

4.1 Utveckling för ökad relevans

TIMFIE är en provtagningsmetodik som har utvecklats av Ove Jonsson på CKB under de senaste åtta åren. Provtagaren har förbättrats steg för steg under dessa år och jämfört med den publicerade metoden (Jonsson et al., 2019a) har tekniken förenklats och blivit både mer flexibel och mer robust. Det övergripande målet har varit att ta fram en mer relevant provtagningsmetod som kan ersätta momentanprovtagning, och till det utveckla breda analysmetoder som kan bidra till att få ut så mycket användbar data som möjligt från utförda studier. Provtagning och analys av organiska miljöföreningar är tidskrävande och dyrt, vilket gör att antalet prover som kan analyseras inom givna budgetramar vanligen är ganska litet. Det blir då extra viktigt att det analyserade provet är så representativt och relevant som möjligt. Här spelar tidsintegrerad provtagning och kvantitativ analys med hög kvalitet en viktig roll.

Mycket av TIMFIE-utvecklingen har varit fokuserad på själva tekniken, som förenkling, förbättrad robusthet, test av olika fältappliceringar, automatisering på laboratoriet, etc., och även om det arbetet fortsätter så läggs nu alltmer fokus på möjligheterna att också kunna mäta fler ämnen i samma prov. TIMFIE^{max}-projektet har varit ett viktigt steg i denna utveckling. Förhoppningsvis kan samordnad metodutveckling och validering öka möjligheterna att kunna lägga till olika analyser i planerade studier, eller för den delen i efterhand, om nya frågeställningar dyker upp.

4.2 Möjligheter och begränsningar

Ofta analyseras endast *en* viss typ av organiska föreningar inom en studie, t.ex. växtskyddsmedel, eller PFAS, eller läkemedel, eftersom utförarna av studien har ett visst fokus för sin forskning eller miljöövervakning. Skillnaden rent analytisk-kemiskt mellan de olika ämnesgrupperna är dock liten och analysmetoderna som används, vanligen baserade på LC-MS/MS-instrumentering, är mycket snarlika. Potentialen att med ganska små förändringar kunna rikta provhantering och analysmetodik och på sikt få ut mer information från en given studie är därför stor. En sådan bredare analysmetod är t.ex. relevant inom vattenförvaltningsarbetet där det finns krav på att bestämma prioriterade ämnen och särskilda förorenande ämnen (SFÄ) (EU, 2000), substanser som återfinns inom både växtskyddsmedlen, PFAS-ämnena och läkemedlen, men också inom ytterligare andra ämnesgrupper.

Det finns idag en mängd olika SPE-material att tillgå i kapselformat som går att koppla ihop i ett slutet flödessystem som TIMFIE. Detta gör det enklare att översätta redan befintliga SPE-baserade analysmetoder till en TIMFIE-metod, men också potential att

ersätta arbetskrävande hemmagjorda mixed-mode SPE-system med hopkoppling av två eller flera separata SPE-kapslar för att få samma egenskaper. I detta projekt användes tre SPE-material kopplade i serie för att få en bred extraktion av lipofila, semipolära och negativt laddade ämnen. Man skulle kunna tänka sig att komplettera detta med en katjonbytare för att även extrahera positivt laddade ämnen, vilket också testats i ett tidigare projekt (Kreuger et al., 2019). Dock finns det en risk att systemet till slut blir för komplicerat och att de kompromisser som krävs i ett brett multiextraktionssystem gör att man tappar förmågan att mäta enskilda viktiga ämnen.

Ju mer avancerad provupparbetning och ju mer komplex och varierande provmatris, desto viktigare blir det att ha tillgång till bra internstandarder som förmår kompensera för skiftande extraktionsutbyten och matriseffekter på joniseringen i LC-MS/MS-instrumentet. Vissa internstandarder kan dock vara svåra eller dyra att få tag på, alternativt finns inte alls att köpa. Det kan också i stora multimetoder finnas så många ämnen att mäta vid ett och samma retentionstidsintervall att det inte finns utrymme för att lägga till ytterligare internstandarder. Valideringsdata baserade på försök med ett tillräckligt stort antal relevanta provmatriser blir här vägledande i val och prioriteringar och ämnen med hög spridning bör beaktas extra.

Det sätt att tillsätta internstandarderna som beskrivs i rapporten är ett relevant och bra sätt som tillåter ämnena att interagera med matrisen. Det medger också att använda internstandardlösning i 100% metanol eller acetonitril vilket kan vara en fördel vid löslighetsproblem eller där ämnena inte är stabila i vattenlösning.

En begränsning med TIMFIE-metoden är att provvolymen är begränsad till mellan 50-85 ml vatten. Metoder som kräver hög uppkoncentrering för att kunna erhålla tillräckligt låga detektionsgränser kan därför vara svåra att översätta till TIMFIE-förhållanden. I metoden som användes i detta projekt var slutvolymen på extraktet 0,5 ml vilket vid den validerade provvolymen på 50 ml teoretiskt ger 100 gångers koncentrering. Det är möjligt att istället ha 0,1 ml som slutvolym med 500 gångers koncentrering, men då blir det svårare att använda extraktet till flera olika metoder.

En annan nackdel med TIMFIE jämfört med momentanprovtagning ligger i de grundläggande förutsättningarna med att ta ett tidsintegrerat prov, att man måste besöka provtagningsplatserna två gånger istället för en. Detta kan vara ett hinder i studier utförda över stora geografiska områden och där man inte kan förlita sig på hjälp från lokal personal. Å andra sidan är ju själva syftet med tidsintegread provtagning att få ett mera relevant prov, och denna fördel borde väga tungt i alla typer av studier.

Ett syfte med detta projekt var att förenkla genom att försöka göra så många analyser som möjligt med en och samma provtagningsmetod. Resultaten visar dock att de effekter som TIMFIE-provtagarens SPE-kolonner har på både vissa metaller och på löst organiskt kol, gör att det inte kommer vara möjligt att på ett brett sätt bestämma både organiska ämnen

och metaller från en och samma TIMFIE. Istället behövs två olika provtagare. Även om det hade varit praktiskt att kunna använda endast en TIMFIE till alla dessa parametrar så kan det också vara en fördel med två separata system. Om man t.ex. i en studie endast är ute efter oorganiska ämnen finns det ingen anledning att inkludera SPE-kolonner som gör provtagaren dyrare och mer arbetsam att montera ihop. Analyserna av organiska och oorganiska ämnesklasser görs också med helt olika analysystem och vanligen på olika laboratorier vilket gör att två separata provtagare underlättar logistiken vad gäller transporter, förvaring, hantering och cykeltider för de inblandade laboratorierna.

4.3 Framtida TIMFIE

Det står klart efter denna studie att man i framtiden ska använda två separata provtagare om både organiska ämnen och oorganiska ska mätas.

De metallanalyser som utfördes i denna studie var på filtrerat (0,45 µm) vatten, alternativt extraherat (SPE) och filtrerat vatten. Även om TIMFIE med endast ett filter inkopplat är ett möjligt sätt att bestämma metaller i ett tidsintegrerat prov så finns det ofta önskemål om att också kunna bestämma den totala halten, inklusive partikelbunden fraktion. Detta gäller även om man ska utveckla metoden för bestämning av näringsämnen och då kanske främst för fosfor. För att möjliggöra helvattenbestämning av oorganiska ämnen i kombination med TIMFIE pågår nu ett arbete med att från en TIMFIE-provtagning kunna återställa ett helvattenprov, komplett med de partiklar som filtrerats bort under provtagningen. (Observera att man alltid måste ha ett filter med i TIMFIE-systemet för att skydda flödesrestriktorn från att sättas igen av större partiklar.) En sådan provtagning skulle öppna upp helt nya möjligheter, dels för metall- och näringsämnesanalyser men även för bestämningar av organiska ämnen med redan befintliga metoder som används på olika laboratorier, eller för ämnesgrupper där extraktion i fält inte är lämplig.

Vad gäller framtida utveckling av analyspaketen för organiska ämnesgrupper kommer även sådana som bestäms med gaskromatografi kopplat till masspektrometri (GC-MS) att utvärderas. Extraktion med SPE, som används vid TIMFIE, är ofta applicerad även på dessa analyser och en översättning till TIMFIE-förhållanden borde vara relativt enkel. Utmaningen ligger snarare i att man i en sådan metod troligen vill kunna utnyttja provextraktet till både LC-MS och GC-MS-analyser och att den initiala provvolymen är begränsad. Möjligheterna att lösa dessa analytiska utmaningar är trots allt goda.

Tackord

Stort tack till Emelie Vejens och My Mattsdotter Björk, Länsstyrelsen Gotland, Rasha Iashaq och Anna Wemming, Länsstyrelsen Dalarna, Helene Ek Henning, Sara Lönnerud, Felicia Stragnelfeldt och Robin Abbey-Lee, Länsstyrelsen Östergötland, samt personalen på avfallsanläggningen i Mälardalen, för hjälp med fältprovtagning och för stort engagemang i studiens planering och genomförande. Tack också till Ingrid Nygren för värdefulla diskussioner kring bestämningen av metaller och löst organiskt kol.

Naturvårdsverket tackas för finansiering och engagemang i projektet.

Referenser

- Boström, G., Jonsson, O., Lindström, B., Kreuger, J. och Gönczi, M. 2020. Jämförelser av provtagningsmetoder för bekämpningsmedel i ytvatten. *CKB rapport 2020:1*, Sveriges lantbruksuniversitet.
- Boye, K., Lindström, B., Boström, G. & Kreuger, J., 2019. Long-term Data from the Swedish National Environmental Monitoring Program of Pesticides in Surface Waters. *Journal of Environmental Quality* 48, 1109–1119.
<https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0056>
- EU. 2000. Europaparlamentets och rådets direktiv 2000/60/EG av den 23 oktober 2000 om upprättande av en ram för gemenskapens åtgärder på vattenpolitikens område.
- Jansson, C. & Kreuger, J. 2010. Multiresidue analysis of 95 pesticides at low nanogram/litre levels in surface waters using online preconcentration and high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of AOAC International* 93, issue 6, 1732-1747.
- Jonsson, O., Paulsson, E. & Kreuger, J. 2019a. TIMFIE Sampler—A New Time-Integrating, Active, Low-Tech Sampling Device for Quantitative Monitoring of Pesticides in Whole Water. *Environmental Science & Technology* 53 (1), pp 279–286. DOI: 10.1021/acs.est.8b02966.
- Jonsson, O., Berggren, K., Boström, G., Gönczi, M. & Kreuger, J. 2019b. Screening av bekämpningsmedel i dagvatten från bostadsområden – med fokus på glyfosat. *CKB rapport 2019:2*, Sveriges lantbruksuniversitet.
- Kreuger, J., Jonsson, O., Löfkvist, K., Hansson, T., Boström, G., Gutfreund, C., Lindström, B & Gönczi, M. 2019. Screening av växtskyddsmedel i vattendrag som avvattnar växthusområden i södra Sverige 2017-2018. *CKB rapport 2019:1*. Sveriges lantbruksuniversitet.
- Menger, F., Boström, G., Jonsson, O., Ahrens, L., Wiberg, K., Kreuger, J. & Gago-Ferrero, P., 2021. Identification of Pesticide Transformation Products in Surface Water Using Suspect Screening Combined with National Monitoring Data. *Environmental Science & Technology* 55, 10343–10353.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00466>
- Schulz R. 2004. Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: a review. *J Environ Qual* 33:419–48.

Bilaga 1 Insamlade prover

Lokal	Kod	Provperiod 2021	Provvoly (ml)	Endast metall	Till LC-MS analys	Kommentar
Gotland Hörsne	G1:1	7/6 - 14/6	72		1	
Gotland När	G2:1	7/6 - 14/6	65		1	
Gotland Snoderån	G3:1	7/6 - 14/6	67		1	
Gotland Hörsne	G1:2	25/8 - 1/9	0			Fungerade ej
Gotland När	G2:2	25/8 - 1/9	0			Fungerade ej
Gotland Snoderån	G3:2	25/8 - 1/9	31		1	Liten volym
Gotland Hörsne	G1:3	10/9 - 17/9	72		1	
Gotland När	G2:3	10/9 - 17/9	70		1	
Gotland Snoderån	G3:3	10/9 - 17/9	92		1	
Gotland Hörsne	G1:4	28/10 - 4/11	59		1	
Gotland När	G2:4	28/10 - 4/11	62		1	
Gotland Snoderån	G3:4	28/10 - 4/11	58		1	
Dalarna Forsån	D1:1	9/6 - 23/6	97		1	2-veckor
Dalarna Forsån	D1:1:metall	9/6 - 23/6	88	1		2-veckor
Dalarna Svartån	D2:1	9/6 - 23/6	77		1	2-veckor
Dalarna Svartån	D2:1:metall	9/6 - 23/6	92	1		2-veckor
Dalarna Forsån	D1:2	25/10 - 10/11	58		1	2-veckor
Dalarna Forsån	D1:2 metall	25/10 - 10/11	47	1		2-veckor
Dalarna Svartån	D2:2	25/10 - 10/11	46		1	2-veckor
Dalarna Svartån	D2:2 metall	25/10 - 10/11	64	1		2-veckor
Östergötland Lillån	O1:1	7/6 - 14/6	76		1	
Östergötland Stångån	O2:1	7/6 - 14/6	81		1	
Östergötland Ljurabäcken	O3:1	7/6 - 14/6	75		1	
Östergötland Lillån	O1:2	14/6 - 21/6	80		1	
Östergötland Stångån	O2:2	14/6 - 21/6	0			Fungerade ej
Östergötland Ljurabäcken	O3:2	14/6 - 21/6	84		1	
Östergötland 1 Lillån	O1:3	21/6 - 29/6	83		1	
Östergötland 2 Stångån	O2:3	21/6 - 29/6	11		1	Liten volym
Östergötland 3 Ljurabäcken	O3:3	21/6 - 29/6	78		1	
Avfallsanläggning						
Mälardalen uppströms	T1:1	3/6 - 11/6	57		1	
Avfallsanläggning						
Mälardalen nedströms	T2:1	3/6 - 11/6	47		1	
Avfallsanläggning						
Mälardalen nedströms	T2:1 metall	3/6 - 11/6	65	1		
Avfallsanläggning						
Mälardalen uppströms	T1:2	8/7 - 15/7	63		1	
Avfallsanläggning						
Mälardalen nedströms	T2:2	8/7 - 15/7	29		1	Liten volym
Avfallsanläggning						
Mälardalen uppströms	T1:3	27/8 - 3/9	73		1	

Lokal	Kod	Provperiod 2021	Provvoly (ml)	Endast metall	Till LC-MS analys	Kommentar
Avfallsanläggning						
Mälardalen nedströms	T2:3	27/8 - 3/9	65		1	
Avfallsanläggning						
Mälardalen nedströms	T2:3 metall	27/8 - 3/9	68	1		
Avfallsanläggning						
Mälardalen uppströms	T1:4	10/9 - 17/9	61		1	
Avfallsanläggning						
Mälardalen nedströms	T2:4a	10/9 - 17/9	70		1	
Avfallsanläggning						
Mälardalen nedströms	T2:4b	10/9 - 17/9	64		1	
Avfallsanläggning						
Mälardalen nedströms	T2:4c	10/9 - 17/9	74		1	
Avfallsanläggning						
Mälardalen nedströms	T2:4 metall	10/9 - 17/9	66	1		
Uppsala Fyrisån						
uppströms reningsverk	F1:1	5/7 - 12/7	73		1	
Uppsala Fyrisån						
uppströms reningsverk	F1:1 metall	5/7 - 12/7	61	1		
Uppsala Fyrisån						
nedströms reningsverk	F2:1	5/7 - 12/7	81		1	
Uppsala Fyrisån						
uppströms reningsverk	F1:2	27/8 - 3/9	71		1	
Uppsala Fyrisån						
nedströms reningsverk	F2:2	27/8 - 3/9	70		1	
Uppsala Fyrisån						
uppströms reningsverk	F1:3	10/9 - 17/9	82		1	
Uppsala Fyrisån						
nedströms reningsverk	F2:3a	10/9 - 17/9	67		1	
Uppsala Fyrisån						
nedströms reningsverk	F2:3b	10/9 - 17/9	85		1	
Uppsala Fyrisån						
nedströms reningsverk	F2:3c	10/9 - 17/9	80		1	
Uppsala Fyrisån						
nedströms reningsverk	F2:3d	10/9 - 17/9	84		1	
Uppsala Fyrisån						
uppströms reningsverk	F1:4a	17/9 - 23/9	81		1	
Uppsala Fyrisån						
uppströms reningsverk	F1:4b	17/9 - 23/9	70		1	
Uppsala Fyrisån						
nedströms reningsverk	F2:4a	17/9 - 23/9	73		1	
Uppsala Fyrisån						
nedströms reningsverk	F2:4b	17/9 - 23/9	64		1	
Uppsala Fyrisån						
nedströms reningsverk	F2:4c	17/9 - 23/9	76		1	
Uppsala Fyrisån						
nedströms reningsverk	F2:4d	17/9 - 23/9	72		1	

Medel^a (ml) 69 8 st 47 st

RSD % 23

^aMedelvolymen och relativ standardavvikelse (RSD) beräknad utifrån fungerande provtagningar, inklusive de med låg volym. De tre fallerade provtagarna (0 ml) räknades inte med.

Bilaga 2 Analyserade ämnen

Växtskyddsmedel

Analyserade med LC-MS/MS-metoderna OMK 57 (positiv jonisering) och OMK 58 (negativ jonisering). Absoluta utbyten (dvs. responser ej kompenserade med internstand) och spridningsdata baseras på tillsatser vid 5 ng/l för merparten av ämnena (vissa 25 resp. 125 ng/l), till två ytvatten, vardera i triplikat. NA innebär att ämnet inte går att bestämma alls eller att det endast gick att analysera i ett av de undersökta vattnen. RSD, relativ standardavvikelse i procent. (Substansnamn på engelska)

Ämne	CAS nummer	Substansklass	Jonisering	Absolut utbyte %	RSD %
MCPA	94-74-6	Herbicide	negative	96	10
2,4-D	94-75-7	Herbicide	negative	92	7
BAM	2008-58-4	Degradation product	positive	87	10
Acetamiprid	135410-20-7	Insecticide	positive	93	11
Alachlor	15972-60-8	Herbicide	positive	97	11
Amidosulfuron	120923-37-7	Herbicide	positive	NA	NA
Amisulbrom	348635-87-0	Fungicide	positive	87	8
Atrazine	1912-24-9	Herbicide	positive	94	9
Atrazine-desethyl	6190-65-4	Degradation product	positive	95	8
Atrazine-desisopropyl	1007-28-9	Degradation product	positive	87	9
Azoxystrobin	131860-33-8	Fungicide	positive	92	9
Bentazone	25057-89-0	Herbicide	negative	90	8
Benzovindiflupr	1072957-71-1	Fungicide	positive	110	15
Bifenox acid	53774-07-5	Herbicide	negative	86	7
Bitertanol	55179-31-2	Fungicide	positive	125	4
Bixafen	581809-46-3	Fungicide	positive	136	6
Boscalid	188425-85-6	Fungicide	positive	125	4
Carbendazim	10605-21-7	Fungicide	positive	63	8
Carfentrazone-ethyl	128639-02-1	Herbicide	positive	105	16
Chloridazon	1698-60-8	Herbicide	positive	90	10
Clethodim	99129-21-2	Herbicide	positive	89	21
Clomazone	81777-89-1	Herbicide	positive	83	14
Clopyralid	57754-85-5	Herbicide	negative	91	9
Clothianidin	210880-92-5	Insecticide, Deg. Prod.	positive	91	19
Cyazofoamid	120116-88-3	Fungicide	positive	75	14
Cycloxydim	101205-02-1	Herbicide	positive	92	20
Cyflufenamid	180409-60-3	Fungicide	positive	110	10
Cymoxanil	57966-95-7	Fungicide	positive	68	26
Cyprodinil	121552-61-2	Fungicide	positive	96	11
Dichlorprop	120-36-5	Herbicide	negative	91	10
Difenoconazole	119446-68-3	Fungicide	positive	87	7
Diflufenican	83164-33-4	Herbicide	positive	87	8
Dimethoate	60-51-5	Insecticide	positive	65	10

Ämne	CAS nummer	Substansklass	Jonisering	Absolut utbyte %	RSD %
Dimethomorph	11048-70-5	Fungicide	positive	102	10
Diuron	330-54-1	Herbicide	positive	96	10
Epoxiconazole	135319-73-2	Fungicide	positive	98	7
Ethofumesate	26225-79-6	Herbicide	positive	97	9
Fenpropidin	67306-00-7	Fungicide	positive	75	9
Fenpropimorph	67564-91-4	Fungicide	positive	64	16
Flonicamid	158062-67-0	Insecticide	negative	103	6
Florasulam	145701-23-1	Herbicide	negative	100	5
Fluazinam	79622-59-6	Fungicide	negative	75	13
Fludioxinil	131341-86-1	Fungicide	positive	109	11
Flufenacet	142459-58-3	Herbicide	positive	83	7
Fluopicolide	239110-15-7	Fungicide	positive	163	14
Fluopyram	658066-35-4	Fungicide	positive	113	9
Fluoxastrobin	361377-29-9	Fungicide	positive	102	9
Flupyr-sulfuron-methyl	144740-53-4	Herbicide	negative	69	11
Fluroxypyr	69377-81-7	Herbicide	negative	96	7
Flurtamone	96525-23-4	Herbicide	positive	100	7
Fluxapyroxad	907204-31-3	Fungicide	negative	99	5
Foramsulfuron	173159-57-4	Herbicide	positive	NA	NA
Halauxifen-methyl	943831-98-9	Degradation product	positive	91	7
Hexazinone	51235-04-2	Herbicide	positive	93	8
Hexythiazox	78587-05-0	Insecticide	positive	73	14
Imazalil	35554-44-0	Fungicide	positive	69	7
Imazamox	114311-32-9	Herbicide	negative	43	5
Imidacloprid	138261-41-3	Insecticide	positive	99	60
Indoxacarb	173584-44-6	Insecticide	positive	75	13
Iodosulfuron-methyl	185119-76-0	Herbicide	negative	89	11
Ipconazole	125225-28-7	Fungicide	positive	121	8
Isoproturon	34123-59-6	Herbicide	positive	96	12
Isopyrazam	881685-58-1	Fungicide	positive	105	11
Linuron	330-55-2	Herbicide	positive	98	14
Mandipropamid	374726-62-2	Fungicide	positive	106	6
Mecoprop	93-65-2	Herbicide	negative	92	10
Mesosulfuron-methyl	208465-21-8	Herbicide	negative	68	24
Mesotrione	104206-82-8	Herbicide	positive	NA	NA
Metalaxyl	57837-19-1	Fungicide	positive	94	9
Metamitron	41394-05-2	Herbicide	positive	68	12
Metazachlor	67129-08-2	Herbicide	positive	93	7
Metconazole	125116-23-6	Fungicide	positive	130	7
Methabenzthiazuron	18691-97-9	Herbicide	positive	95	6
Methiocarb	2032-65-7	Insecticide	positive	45	12
Metobromuron	3060-89-7	Herbicide	positive	95	6
Metolachlor	51218-45-2	Herbicide	positive	100	12

Ämne	CAS nummer	Substansklass	Jonisering	Absolut utbyte %	RSD %
Metrafenone	220899-03-6	Fungicide	positive	108	11
Metribuzin	21087-64-9	Herbicide	positive	79	9
Metsulfuron-methyl	74223-64-6	Herbicide	negative	85	14
Napropamide	15299-99-7	Herbicide	positive	98	6
Oxathiapiprolin	1003318-67-9	Fungicide	positive	89	10
Penconazole	66246-88-6	Fungicide	positive	136	12
Pendimethalin	40487-42-1	Herbicide	positive	59	17
Phenmedipham	13684-63-4	Herbicide	positive	37	20
Picloram	1918_02_1	Herbicide	negative	93	13
Picolinafen	137641-05-5	Herbicide	positive	59	14
Picoxystrobin	117428-22-5	Fungicide	positive	96	7
Primicarb	23103-98-2	Insecticide	positive	83	8
Prochloraz	67747-09-5	Fungicide	positive	74	4
Propamocarb	24579-73-5	Fungicide	positive	74	19
Propaquizafop	111479-05-1	Herbicide	positive	76	16
Propiconazole	60207-90-1	Fungicide	positive	118	12
Propoxycarbazone	145026-81-9	Herbicide	negative	19	17
Propyzamide	23950-58-5	Herbicide	positive	112	17
Proquinazid	189278-12-4	Fungicide	positive	52	19
Prosulfocarb	52888-80-9	Herbicide	positive	93	16
Prothioconazole-desthio	120983-64-4	Degradation product	positive	NA	NA
Pymetrozine	123312-89-0	Insecticide	positive	79	25
Pyraclostrobin	175013-18-0	Fungicide	positive	93	11
Pyriofenone	688046-61-9	Fungicide	positive	96	15
Pyroxulam	422556-08-9	Herbicide	positive	84	12
Quinmerac	90717-03-6	Herbicide	positive	NA	NA
Quizalofop	76578-12-6	Herbicide	negative	91	11
Rimsulfuron	122931-48-0	Herbicide	positive	19	110
Sedaxane	874967-67-6	Fungicide	negative	101	8
Silthiofam	175217-20-6	Fungicide	positive	81	17
Simazine	122-34-9	Herbicide	positive	97	7
Spiroxamine	118134-30-8	Fungicide	positive	68	9
Sulfosulfuron	141776-32-1	Herbicide	negative	96	12
Tebuconazole	107534-96-3	Fungicide	positive	148	12
Terbutryn	886-50-5	Herbicide	positive	99	10
Terbutylazine	5915-41-3	Herbicide	positive	108	9
Terbutylazine-desthyl	30125-63-4	Degradation product	positive	94	7
Thiacloprid	111988-49-9	Insecticide	positive	92	8
Thiamethoxam	153719-23-4	Insecticide	positive	76	19
Thiencarbazone-methyl	317815-83-1	Herbicide	positive	NA	NA
Thifensulfuron-methyl	79277-27-3	Herbicide	negative	65	10
Thiophanate-methyl	23564-05-8	Fungicide	positive	NA	NA
Triallate	2303-17-5	Herbicide	positive	62	16

Ämne	CAS nummer	Substansklass	Jonisering	Absolut utbyte %	RSD %
Tribenuron-methyl	101200-48-0	Herbicide	positive	87	41
Trifloxystrobin	141517-21-7	Fungicide	positive	84	13
Trifloxystrobin-acid	252913-85-2	Degradation product	positive	117	11
Triflusulfuron-methyl	126535-15-7	Herbicide	positive	63	11
Trinexapac-ethyl	95266-40-3	Degradation product	negative	83	3
Triticonazole	131983-72-7	Fungicide	positive	124	8
Tritosulfuron	142469-14-5	Herbicide	negative	83	10

Forts. Bilaga 2 Analyserade ämnen PFAS

Analyserade med LC-MS/MS (alla med negativ jonisering). Absoluta utbyten (dvs. responser ej kompenserade med internstand) och spridningsdata baseras på tillsatser vid 50 ng/l (baserat på salt, dvs. något lägre för vissa ämnen), till två ytvatten, vardera i triplikat. RSD, relativ standardavvikelse i procent. L före förkortning syftar på linjär (ogrenad) form. (Engelska namn).

PFAS ämne	Förkortning	CAS nummer	Absolut utbyte %	RSD %
Perfluoro-1-butanefulfonamide	FBSA	30334-69-1	90	12
Perfluoro-1-hexanesulfonamide	FHxSA	41997-13-1	114	38
Perfluoro-1-octanesulfonamide	FOSA	754-91-6	69	15
Perfluoro-n-butanofic acid	PFBA	375-22-4	90	17
Perfluoro-n-decanofic acid	PFDA	335-76-2	55	10
Perfluoro-n-dodecanofic acid	PFDoDA	307-55-1	34	24
Perfluoro-n-heptanofic acid	PFHpA	375-85-9	93	10
Perfluoro-n-hexanofic acid	PFHxA	307-24-4	93	8
Perfluoro-n-nonanofic acid	PFNA	375-95-1	84	14
Perfluoro-n-octanofic acid	PFOA	335-67-1	91	5
Perfluoro-n-pentanofic acid	PFPeA	2706-90-3	95	12
Perfluoro-n-tetradecanofic acid	PFTeDA	376-06-7	38	19
Perfluoro-n-tridecanofic acid	PFTTrDA	72629-94-8	34	27
Perfluoro-n-undecanofic acid	PFUnDA	2058-94-8	39	22
Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-decanesulfonate	8:2 FTS	27619-93-8	54	14
Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-hexanesulfonate	4:2 FTS	27619-93-8	93	7
Sodium 1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanesulfonate	6:2 FTS	27619-94-9	90	10
Sodium dodecafluoro-3H-4,8,-dioxanonanoate	DoNA	958445-44-8	92	10
Sodium perfluoro-1-decanesulfonate	L-PFDS	2806-15-7	35	22
Sodium perfluoro-1-heptanesulfonate	L-PFHpS	22767-50-6	86	9
Sodium perfluoro-1-nonanesulfonate	L-PFNS	98789-57-2	42	19
Sodium perfluoro-1-pentanesulfonate	L-PFPeS	630402-22-1	88	8
Potassium 11-chloroeicosafluoro-3-oxaudecane-1-sulfonate	11-Cl-PF3OUdS	83329-89-9	32	21
Potassium 9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate	9-Cl-PF3ONS	73606-19-6	58	13
Potassium perfluoro-1-butanefulfonate	L-PFBS	29420-49-3	89	7
Potassium perfluorohexanesulfonate	PFHxS	3871-99-6	92	8
Potassium perfluorooctanesulfonate	PFOS	2795-39-3	70	11
N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid	N-EtFOSAA	2991-50-6	43	19
N-methylperfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid	N-Me-FOSAA	2355-31-9	46	21
2,3,3,3-Tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy)-propanofic acid	HFPO-DA	13252-13-6	82	13

Fort. Bilaga 2 Analyserade ämnen Läkemedel mm

Analyserade med LC-MS/MS (positiv och negativ jonisering). Absoluta utbyten (dvs. responser ej kompenserade med internstand) och spridningsdata baseras på tillsatser vid 50 ng/l, till två ytvatten, vardera i tripliket. "Ej bestämd" innebär att det inte gick att bestämma ämnet i de testade vattnen pga. hög bakgrundshalt. NA: ämnet gick inte att bestämma pga. orimligt stor spridning vid den testade koncentrationen. RSD, relativ standardavvikelse i procent. (Substansnamn på engelska)

Namn	CAS nummer	Substansklass	Absolut utbyte %	RSD %
Amitriptyline	50-48-6	Antidepressant	47	17
Atenolol	29122-68-7	Beta blocker	78	18
Atorvastatin (Lipitor)	134523-00-5	Antilipidemic Agents	43	14
Azithromycin	83905-01-5	Antibiotic	46	46
Bezafibrate	41859-67-0	Antilipemic drug	103	24
Bicalutamide	901357-06-5	Antineoplastic agent	76	18
Bisoprolol	66722-44-9	Antihypertensive	56	20
Budesonide	51333-22-3	Corticosteroid drug	97	19
Caffeine	58_08_2	Stimulant	Ej bestämd	23
Carazolol	57775-29-8	Beta blocker	28	21
Carbamazepine	298-46-4	Antiepileptic	96	8
Cetirizine	83881-51-0	Antihistamine	66	20
Chloramphenicol	56-75-7	Antibiotic	105	22
Chlorzoxazone	95-25-0	Muscle relaxant	76	27
Citalopram	59729-33-8	Antidepressant	68	21
Clarithromycin	81103-11-9	Antibiotic	59	29
Climbazole	38083-17-9	Antifungal	139	28
Clindamycin	18323-44-9	Antibiotic	80	36
Clozapine	5786-21-0	Antipsychotic	82	8
Codeine	76-57-3	Opiates, opioids and metabolites	84	21
Diazepam	439-14-5	Sedative	93	12
Diclofenac	15307-86-5	NSAID (nonsteroidal anti-inflam. drug)	67	36
Diltiazem	42399-41-7	Antihypertensive	63	48
Erythromycin	114-07-8	Antibiotic	65	61
Ethylparaben	120-47-8	Antifungal preservative	98	15
Fexofenadine	83799-24-0	Antihistamine	66	12
Fluconazole	86386-73-4	Antifungal	77	14
Fluoxetine	54910-89-3	Antidepressant	38	16
Gemfibrozil	25812-30-0	Antilipidemic Agents	70	13
Glybenclamide	10238-21-8	Antidiabetic	80	39
Irbesartan	138402-11-6	Antihypertensive	90	5
Lamotrigine	84057-84-1	Antiepileptic	93	25
Lidocaine	137-58-6	Anesthetic	28	17
Loperamide	53179-11-6	Antidiarrhoeal	72	31
Losartan	114798-26-4	Antihypertensive	86	13
Meclofenamic acid	644-62-2	NSAID (nonsteroidal anti-inflam. drug)	67	36
Mefenamic acid	61-68-7	NSAID (nonsteroidal anti-inflam. drug)	63	13

Namn	CAS nummer	Substansklass	Absolut utbyte %	RSD %
Memantine	19982-08-2	Alzheimer	42	22
Metformin	657-24-9	Antidiabetic	Ej bestämd	
Methotrexate	59-05-2	Antineoplastic agent	36	26
Methylparaben	99-76-3	Antifungal preservative	104	63
Metoprolol	51384-51-1	Beta blocker	51	87
Metronidazole	443-48-1	Antibiotic	62	48
Mirtazapine	85650-52-8	Antidepressant	81	14
N,N-diethyl-m-toluamide (DEET)	134-62-3	Insecticide	81	4
Nicotine	54_11_5	Stimulant	56	9
Norfluoxetine	83891-03-6	Antidepressant	33	38
O-Desmethylvenlafaxine	93413-62-8	Antidepressant	67	62
Oxazepam	604-75-1	Sedative	71	12
Oxycodone	76-42-6	Opiates, opioids and metabolites	33	20
Paraxanthine	611-59-6	Stimulant	156	27
Paroxetine	61869-08-7	Antidepressant	20	63
Phenazone	60-80-0	Analgesic	94	6
Propranolol	525-66-6	Beta blocker	36	17
Propylparaben	94-13-3	Antifungal preservative	95	14
Ranitidine	66357-35-5	Antisecretory Agent	Ej bestämd	
Roxithromycin	80214-83-1	Antibiotic	50	34
Sertraline	79617-96-2	Antidepressant	30	31
Sotalol	3930-20-9	Beta blocker	NA	
Sulfamethoxazole	723-46-6	Antibiotic	102	14
Sulisobenzon	4065-45-6	Personal care product	74	27
Terbutaline	23031-25-6	Beta adrenergic receptor agonists	83	20
Tramadol	27203-92-5	Analgesics (painkiller)	94	27
Trimethoprim	738-70-5	Antibiotic	65	45
Valsartan	137862-53-4	Antihypertensive	70	25
Venlafaxine	93413-69-5	Antidepressant	88	19

Bilaga 3 Metallkontaminering från SPE

Påverkan från tre olika SPE kolonner (HR-P, HLB, XAW) hopkopplade alternativt två kolonner (HR-P, HLB). Halterna inom ett och samma studerade provvatten kan jämföras med sina respektive referenser (endast filtrerat vatten).

Provvatten SPE kolonner, alt. Ref. utan SPE	1 HR-P, HLB, XAW	1 HR-P, HLB	1 Ref. 1	1 Ref. 2	2 HR-P, HLB, XAW	2 HR-P, HLB	2 Ref. 1	2 Ref. 2
Ca mekv/l	4,3	4,3	4,5	4,5	2,3	2,3	2,4	2,4
Mg mekv/l	1,2	1,2	1,2	1,2	0,58	0,58	0,60	0,60
Na mekv/l	1,7	1,7	1,7	1,7	1,1	1,1	1,1	1,1
K mekv/l	0,24	0,24	0,24	0,24	0,13	0,13	0,13	0,13
Fe µg/l	850	870	1000	1000	880	900	1000	1000
Mn µg/l	930	930	970	970	960	970	1000	1000
Si mg/l	8,5	8,6	8,4	8,7	2,3	2,5	2,6	2,6
Al µg/l	990	1000	1000	1000	990	980	990	1000
As µg/l	0,83	0,88	0,95	0,98	0,74	0,78	0,96	0,95
Cd µg/l	0,51	0,51	0,41	0,40	0,51	0,49	0,41	0,42
Co µg/l	0,43	0,43	0,45	0,46	0,44	0,44	0,43	0,43
Cr µg/l	0,88	0,98	0,64	0,63	1,3	1,2	0,86	0,89
Ni µg/l	4,2	4,2	1,7	1,7	4,9	4,7	2,6	2,7
Cu µg/l	390	400	8,0	7,9	380	350	6,0	6,3
Pb µg/l	140	140	0,91	0,90	130	120	1,0	1,1
V µg/l	1,0	1,2	1,1	1,1	0,73	0,83	0,74	0,72
Zn µg/l	1200	1300	13	6,3	1100	1100	18	12
U µg/l	5,0	5,5	7,4	7,6	1,8	1,8	2,6	2,6
Sr µg/l	220	220	230	230	100	100	110	110
Mo µg/l	0,06	1,1	1,9	1,9	0,06	0,85	1,3	1,3
Se µg/l	0,80	1,0	1,1	1,3	0,50	0,90	1,0	1,0

Bilaga 4 Metallhalter per lokal

Observera att merparten av metallerna (rödmarkerade) ej gick att bestämma med TIMFIE med SPE-kolonner monterade. Dessa data är således felaktiga och redovisas endast som information inom detta utvecklingsprojekt. I lokalerna på Gotland användes inga TIMFIE speciellt designade för metallanalys, dvs. utan SPE.

Lokal namn	Gotland		Gotland		Gotland		Gotland		Gotland	
	Hörsne	Gotland När	Snoderån	Snoderån	Hörsne	Gotland När	Snoderån	Hörsne	Gotland När	Snoderån
Loal kod	G1	G2	G3	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3
Period	1	1	1	2	3	3	3	4	4	4
Datum	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	25/8 - 1/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021
Prov ID	G1:1	G2:1	G3:1	G3:2	G1:3	G2:3	G3:3	G1:4	G2:4	G3:4
Ca mekv/l	3,0	3,7	3,5	1,5	3,2	2,4	1,9	4,99	4,3	3,8
Mg mekv/l	0,91	0,54	0,91	0,46	0,57	0,4	0,58	0,58	0,55	0,80
Na mekv/l	0,52	0,43	0,27	0,25	0,39	0,38	0,42	0,34	0,29	0,34
K mekv/l	0,026	0,038	0,026	0,051	0,13	0,079	0,028	0,095	0,12	0,14
Fe µg/l	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
Mn µg/l	2,6	13	1,3	1,7	1,9	2,3	51	1,9	1,8	2,2
Si mg/l	0,84	1,7	0,94	1,7	1,7	1,1	0,54	2,8	2,5	2,2
Al µg/l	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
As µg/l	0,74	0,82	0,71	0,58	0,42	0,48	0,45	0,35	0,48	0,28
Cd µg/l	0,005	0,008	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Co µg/l	0,019	0,017	0,023	0,023	0,015	0,013	0,016	0,025	0,027	0,026
Cr µg/l	<0,03	<0,03	0,04	0,21	0,11	0,09	0,05	0,41	0,38	0,35
Ni µg/l	0,21	0,20	0,35	0,23	0,20	0,16	0,17	0,20	0,24	0,26
Cu µg/l	0,23	0,20	1,8	0,11	0,17	0,31	0,12	0,20	0,33	0,24
Pb µg/l	0,08	0,05	0,02	0,02	0,17	0,08	<0,01	0,03	0,04	0,04
V µg/l	0,04	0,03	0,08	0,02	0,05	0,03	0,02	0,04	0,04	0,04
Zn µg/l	2,1	3,9	3,4	2,5	3,2	3,5	73	2,4	3,6	4,2
U µg/l	0,012	<0,003	1,6	0,006	0,007	<0,003	<0,003	1,8	0,90	1,1
Sr µg/l	150	130	140	61	110	72	92	150	110	120
Mo µg/l	0,91	1,2	0,77	0,77	1,0	1,6	0,48	1,2	2,6	0,81
Se µg/l	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08

Forts. Bilaga 4 Metallhalter per lokal

Observera att merparten av metallerna (rödmarkerade) ej gick att bestämma med TIMFIE med SPE-kolonner monterade. Dessa data är således felaktiga och redovisas endast som information inom detta utvecklingsprojekt. I lokalerna i Dalarna utfördes parallell provtagning med TIMFIE speciellt designade för metallanalys, dvs. utan SPE (grönmarkerade), dessa prov kan anses avspegla sanna metallhalter i filtrerat vatten.

Lokal namn	Dalarna Forsån	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Dalarna Svartån	Dalarna Forsån	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Dalarna Svartån
Lokal kod	D1	D1	D2	D2	D1	D1	D2	D2
Period	1	1	1	1	2	2	2	2
Datum	9/6 - 23/6	9/6 - 23/6	9/6 - 23/6	9/6 - 23/6	25/10 - 10/11	25/10 - 10/11	25/10 - 10/11	25/10 - 10/11
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021
Prov ID	D1:1	D1:1 metall	D2:1	D2:1 metall	D1:2	D1:2 metall	D2:2	D2:2 metall
Ca mekv/l	1,6	1,9	0,41	0,65	2,5	2,8	0,24	0,65
Mg mekv/l	0,23	0,26	0,14	0,19	0,26	0,29	0,12	0,23
Na mekv/l	0,34	0,34	0,23	0,24	0,40	0,41	0,23	0,25
K mekv/l	0,16	0,17	0,036	0,038	0,24	0,25	0,031	0,036
Fe µg/l	<3	42	3	290	<3	57	63	690
Mn µg/l	47	69	3,7	11	68	91	4,2	26
Si mg/l	1,1	0,07	1,3	2	2,3	1,6	5,3	3,2
Al µg/l	<3	8	3	120	4	27	33	370
As µg/l	0,24	0,37	0,12	0,35	0,19	0,32	0,090	0,42
Cd µg/l	0,028	0,75	0,030	0,089	0,008	0,093	0,014	0,14
Co µg/l	0,027	0,090	0,020	0,077	0,040	0,10	0,023	0,20
Cr µg/l	0,10	0,28	0,23	10	0,31	0,37	1,1	25
Ni µg/l	0,25	0,77	0,57	8,1	0,31	0,81	0,52	9,5
Cu µg/l	0,14	3,4	0,63	4,7	0,35	3,8	0,38	4,7
Pb µg/l	0,02	0,04	0,01	0,21	0,03	0,09	0,22	0,44
V µg/l	0,09	0,26	0,10	1,1	0,07	0,24	0,11	1,4
Zn µg/l	5,5	79	3,6	16	21	130	3,6	21
U µg/l	0,004	0,26	0,023	0,84	0,005	0,21	0,038	1,6
Sr µg/l	61	69	21	30	89	96	15	32
Mo µg/l	0,66	0,76	23	170	0,86	0,62	30	210
Se µg/l	<0,08	<0,08	<0,08	0,3	<0,08	<0,08	<0,08	0,2

Forts. Bilaga 4 Metallhalter per lokal

Observera att merparten av metallerna (rödmarkerade) ej gick att bestämma med TIMFIE med SPE-kolonner monterade. Dessa data är således felaktiga och redovisas endast som information inom detta utvecklingsprojekt. I lokalerna i Östergötland användes inga TIMFIE speciellt designade för metallanalys.

Lokal namn	Östergötland Lillån	Östergötland Stångån	Östergötland Ljurabäcken	Östergötland Lillån	Östergötland Ljurabäcken	Östergötland Lillån	Östergötland Stångån	Östergötland Ljurabäcken
Lokal kod	O1	O2	O3	O1	O3	O1	O2	O3
Period	1	1	1	2	2	3	3	3
Datum	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	14/6 - 21/6	14/6 - 21/6	21/6 - 29/6	21/6 - 29/6	21/6 - 29/6
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021
Prov ID	O1:1	O2:1	O3:1	O1:2	O3:2	O1:3	O2:3	O3:3
Ca mekv/l	1,9	0,65	0,9	1,6	1,1	1,7	0,20	0,80
Mg mekv/l	0,29	0,20	0,64	0,31	0,67	0,32	0,071	0,63
Na mekv/l	0,37	0,52	0,87	0,39	0,91	0,40	0,74	0,96
K mekv/l	0,043	0,064	0,11	0,041	0,11	0,038	0,11	0,13
Fe µg/l	<3	<3	18	<3	<3	<3	4	4
Mn µg/l	22	1,2	11	8,4	8,6	9	7,8	9,7
Si mg/l	1,6	0,27	1,5	1,3	1,6	2,1	0,5	2,6
Al µg/l	<3	<3	10	<3	<3	<3	6	4
As µg/l	0,64	0,24	0,39	0,73	0,38	0,84	0,27	0,45
Cd µg/l	0,018	0,012	0,01	0,011	<0,004	0,009	<0,004	0,005
Co µg/l	0,012	0,017	0,044	0,022	0,032	0,02	0,044	0,041
Cr µg/l	0,09	0,07	0,10	0,13	0,13	0,10	0,33	0,08
Ni µg/l	0,11	0,14	0,21	0,17	0,2	0,14	0,26	0,22
Cu µg/l	0,11	0,09	0,24	0,11	0,09	0,08	0,27	0,13
Pb µg/l	0,02	0,01	0,05	0,04	<0,01	<0,01	0,06	0,04
V µg/l	0,14	0,03	0,12	0,19	0,14	0,21	0,05	0,19
Zn µg/l	2,6	4	4	2,8	1,2	1,5	7,3	2,4
U µg/l	<0,003	0,004	0,026	0,004	0,007	<0,003	0,048	0,012
Sr µg/l	64	35	74	58	85	61	13	67
Mo µg/l	2,6	0,84	1,2	1,8	1,2	1,7	0,53	1,2
Se µg/l	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08

Forts. Bilaga 4 Metallhalter per lokal

Observera att merparten av metallerna (rödmarkerade) ej gick att bestämma med TIMFIE med SPE-kolonner monterade. Dessa data är således felaktiga och redovisas endast som information inom detta utvecklingsprojekt. I Fyrisån i Uppsala utfördes parallell provtagning med TIMFIE speciellt designade för metallanalys vid ett tillfälle (grönmarkerat), detta prov kan anses avspegla sanna metallhalter i filtrerat vatten.

Lokal namn	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms
Lokal kod	F1	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2
Period	1	1	1	2	2	3	3	4	4
Datum	5/7 - 12/7	5/7 - 12/7	5/7 - 12/7	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	17/9 - 23/9	17/9 - 23/9
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021
Prov ID	F1:1	F1:1 metall	F2:1	F1:2	F2:2	F1:3	F2:3 a-d	F1:4	F2:4 a-d
Ca mekv/l	2,7	3,2	2,4	1,5	1,7	2,0	2,2	2,5	2,3
Mg mekv/l	0,49	0,54	0,53	0,41	0,49	0,59	0,65	0,61	0,67
Na mekv/l	0,83	0,78	1,1	0,61	1,3	2,0	2,3	1,7	2,2
K mekv/l	0,072	0,072	0,11	0,082	0,14	0,18	0,23	0,16	0,23
Fe µg/l	<3	36	<3	<3	<3	<3	4,5	<3	5,7
Mn µg/l	4,3	5,1	3,3	1,7	1,7	3,9	7,0	6,3	11
Si mg/l	3,3	3,5	3,4	3,3	3,3	3,6	3,9	2,8	3,3
Al µg/l	<3	7	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
As µg/l	0,51	0,7	0,44	0,33	0,28	0,35	0,28	0,32	0,24
Cd µg/l	<0,004	0,005	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	0,02
Co µg/l	0,029	0,10	0,028	0,018	0,022	0,030	0,035	0,030	0,03
Cr µg/l	0,14	0,19	<0,03	0,08	0,07	0,1	0,11	0,05	0,085
Ni µg/l	0,47	1,5	0,23	0,46	0,27	0,39	0,45	0,31	0,41
Cu µg/l	0,46	3,1	0,26	0,22	0,26	0,26	0,29	0,25	0,24
Pb µg/l	0,12	0,03	0,03	0,01	0,04	0,1	0,058	0,14	0,17
V µg/l	0,38	0,68	0,22	0,16	0,11	0,11	0,11	0,12	0,06
Zn µg/l	0,6	2,6	1,2	2,3	4,6	5,8	6,8	4,1	5,7
U µg/l	3,9	9,1	0,015	0,019	0,005	0,5	0,35	0,31	0,0053
Sr µg/l	89	100	85	60	70	77	83	89	87
Mo µg/l	1,8	1,7	1,9	1,5	1,6	1,9	1,9	1,9	1,9
Se µg/l	<0,08	0,2	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08	<0,08

Forts. Bilaga 4 Metallhalter per lokal

Observera att merparten av metallerna (rödmarkerade) ej gick att bestämma med TIMFIE med SPE-kolonner monterade. Dessa data är således felaktiga och redovisas endast som information inom detta utvecklingsprojekt. I lokalerna vid avfallsanläggningen i Mälardalen utfördes åarallel provtagning med TIMFIE speciellt designade för metallanalys vid tre tillfällen (grönmarkerade), dessa prov kan anses avspegla sanna metallhalter i filtrerat vatten.

Lokal namn	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. nedströms
Lokal kod	T1	T2	T2	T1	T2	T1	T2	T2	T1	T2	T2
Period	1	1	1	2	2	3	3	3	4	4	4
Datum	3/6 - 11/6	3/6 - 11/6	3/6 - 11/6	8/7 - 15/7	8/7 - 15/7	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021
Prov ID	T1:1	T2:1	T2:1 metall	T1:2	T2:2	T1:3	T2:3	T2:3 metall	T1:4	T2:4 a-c	T2:4 metall
Ca mekv/l	2,7	8,48	7,5	2,7	10	1,8	12	13	5,0	15	16
Mg mekv/l	0,56	3,3	2,1	0,7	4,9	0,47	4,4	4,5	0,67	4,9	4,9
Na mekv/l	0,57	7,8	4,8	0,74	14	0,48	13	13	0,70	14	14
K mekv/l	0,046	1,0	0,64	0,069	2,0	0,046	1,5	1,5	0,059	1,7	1,7
Fe µg/l	<3	11	70	<3	<3	5	<3	42	<3	5,5	27
Mn µg/l	5,1	120	72	14	93	<0,4	53	55	15	110	130
Si mg/l	5,5	4,4	4,1	4,8	3,8	5,4	4,9	4,9	6,2	5	4,8
Al µg/l	<3	12	54	<3	<3	8	12	13	<3	<3	8,0
As µg/l	0,17	0,92	0,8	0,13	0,88	0,17	0,69	0,92	0,17	1,1	1,4
Cd µg/l	<0,004	0,032	0,066	<0,004	0,014	<0,004	0,041	0,1	0,004	0,049	0,15
Co µg/l	0,017	0,26	0,50	0,022	0,24	0,018	0,22	0,53	0,018	0,24	0,63
Cr µg/l	0,05	0,38	0,67	0,1	0,48	0,1	0,57	0,96	0,26	0,61	1,6
Ni µg/l	0,2	4,8	7,7	7,6	6,7	0,75	6,1	11	0,18	7,9	20
Cu µg/l	0,16	1,4	6,4	0,57	0,84	0,34	0,65	6,5	0,19	0,86	5,4
Pb µg/l	0,03	0,06	0,09	0,07	0,24	0,03	0,1	0,06	0,06	0,13	0,04
V µg/l	0,02	0,51	0,81	0,05	0,22	0,14	0,38	0,77	0,06	0,32	0,70
Zn µg/l	4,6	3,4	4,7	6,6	1,8	3,5	4,8	8,7	11	11	13
U µg/l	0,008	40	40	0,38	21	0,17	43	56	0,005	58	61
Sr µg/l	97	580	450	110	820	68	810	870	160	1000	1100
Mo µg/l	0,66	12	8,2	0,79	12	0,58	9,5	10	2,1	9,2	8,7
Se µg/l	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	<0,08	0,1	0,3	<0,08	0,2	0,3

Bilaga 5 Växtskyddsmedel per lokal

Uppmätta koncentrationer av växtskyddsmedel (ng/l). Bestämningar utförda med metoden baserad på positiv jonisering (motsvarande OMK57). LOD (detektionsgränser) uppskattade från tillsatsförsök till ytvatten vid olika koncentrationsnivåer. Inget angivet värde <LOD.

Lokal namn	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	Gotland Snoderån	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	LOD (ng/l)
Lokal kod	G1	G2	G3	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3	
Period	1	1	1	2	3	3	3	4	4	4	
Datum	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	25/8 - 1/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	G1:1	G2:1	G3:1	G3:2	G1:3	G2:3	G3:3	G1:4	G2:4	G3:4	
acetamiprid											1
alaklor											5
amidosulfuron								12			5
amisulbrom											NA
atrazin											5
atrazindesetyl											10
atrazindesisopropyl											20
azoxystrobin	2,7	3,3	2,7	2,3		2,1	4,6	1,4	1,9	1,1	1
BAM	81	178			268	171	114	875	2009	59	50
bensovindiflupyr											5
bitertanol											5
bixafen						3,9					2,5
boskalid	13	11			20	36		25	23		10
cyazofamid											5
cyflufenamid											5
cykloxidim											10
cymoxanil											5
cyprodinil											5
difenokonazol											1
diflufenikan								39		18	10
dimetoat											2
dimetomorf											2
diuron		34				30					20
epoxikonazol											5
etofumesat											5
fenmedifam											2

Lokal namn	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	Gotland Snoderån	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	LOD (ng/l)
Lokal kod	G1	G2	G3	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3	
Period	1	1	1	2	3	3	3	4	4	4	
Datum	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	25/8 - 1/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	G1:1	G2:1	G3:1	G3:2	G1:3	G2:3	G3:3	G1:4	G2:4	G3:4	
fenpropidin											2
fenpropimorf											2
florasulam											20
fludioxonil											10
flufenacet								3,4	4,7	12	1
fluopikolid					24	9,2		76	40		5
fluopyram	7,0	17	4,9	27	15	26	17	28	31	13	1
fluoxastrobin											10
flupyrsulfuronmetyl											5
flurtamon					2,4						2
fluxapyroxad	1,1	1,3	1,1	1,1	3,1	1,5	1,6	3,8	3,2	1,7	1
foramsulfuron											10
halauxifen-metyl											5
hexazinon											2
hexyiazox											1
imazalil											10
imidakloprid											10
indoxakarb											10
ipkonazol											20
isoproturon											5
isopyrazam											2
jodsulfuronmetyl											10
karbendazim						24	40				10
karfentrazonetyl											20
kinmerak											NA
kletodim											10
klomazon											5
kloridazon	12				8,1	3,8	54	10	5,5	7,7	2
klotianidin											5
linuron											5
mandipropamid											5
mesotrion											NA
metabenziazuron											1
metalaxyl						1,2			15		1
metamitron											10

Lokal namn	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	Gotland Snoderån	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	LOD (ng/l)
Lokal kod	G1	G2	G3	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3	
Period	1	1	1	2	3	3	3	4	4	4	
Datum	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	25/8 - 1/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	G1:1	G2:1	G3:1	G3:2	G1:3	G2:3	G3:3	G1:4	G2:4	G3:4	
metazaklor					32	2,9	1,3	9,4	2,6	2,6	1
metiokarb											5
metkonazol											5
metobromuron											5
metolaklor											1
metrafenon											1
metribuzin											5
metsulfuronmetyl											5
napropamid											5
oxatiapiprolin											5
pendimetalin											2
penkonazol											10
pikolinafen											5
pikoxystrobin											1
pirimikarb											1
prokinazid											NA no data
prokloraz											2
propakizafop											5
propamokarb											NA qual ion interf.
propikonazol											20
propyzamid	2,8							3,7	6,2		2
prosulfokarb	1,8	2,0	3,0		1,8	2,3	2,4	157	63	176	1
protiokonazol-destio	5,3	5,1	4,2	8,5							4
pymetrozin											20
pyraklostrobin											2
pyriofenon											5
pyroxsulam											4
rimsulfuron											NA
sedaxan											20
siltiofam											10
simazin											5
spiroxamin											5
sulfosulfuron											20
tebukonazol											50
terbutryn					6,5	23					5

Lokal namn	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	Gotland Snoderån	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	
Lokal kod	G1	G2	G3	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3	
Period	1	1	1	2	3	3	3	4	4	4	
Datum	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	25/8 - 1/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	G1:1	G2:1	G3:1	G3:2	G1:3	G2:3	G3:3	G1:4	G2:4	G3:4	LOD (ng/l)
terbutylazin											8
terbutylazindesetyl	20	19	11	16			11				5
tiaklopid					12		0,75	1,4			0,5
tiametoxam					18	12			11	177	10
tienkarbazon-metyl											NA
tifensulfuronmetyl											20
tiofanatmetyl											NA
triallat											10
tribenuronmetyl											10
trifloxystrobin											1
trifloxystrobin-syra				31		8,5		10	20	37	5
triflusulfuronmetyl											5
trinexapak-etyl											NA
tritikonazol											10

Forts. Bilaga 5 Växtskyddsmedel per lokal

Uppmätta koncentrationer av växtskyddsmedel (ng/l). Bestämningar utförda med metoden baserad på positiv jonisering (motsvarande OMK57). LOD (detektionsgränser) uppskattade från tillsatsförsök till ytvatten vid olika koncentrationsnivåer. Inget angivet värde <LOD.

Lokal namn	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Östergötland Lillån	Östergötland Stångån	Östergötland Ljurabäcken	Östergötland Lillån	Östergötland Ljurabäcken	Östergötland Lillån	Östergötland Stångån	Östergötland Ljurabäcken	LOD (ng/l)
Lokal kod	D1	D2	D1	D2	O1	O2	O3	O1	O3	O1	O2	O3	
Period	1	1	2	2	1	1	1	2	2	3	3	3	
Datum	9/6-23/6	9/6-23/6	25/10-10/11	25/10-10/11	7/6-14/6	7/6-14/6	7/6-14/6	14/6-21/6	14/6-21/6	21/6-29/6	21/6-29/6	21/6-29/6	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	D1:1	D2:1	D1:2	D2:2	O1:1	O2:1	O3:1	O1:2	O3:2	O1:3	O2:3	O3:3	
acetamiprid													1
alaklor													5
amidosulfuron					16			23		23		16	5
amisulbrom													NA
atrazin													5
atrazindesetyl													10
atrazindesisopropyl													20
azoxystrobin		1,9			2,1		4,2	2,6	5,5	1,6		7,4	1
BAM							128		130			145	50
bensovindiflupyr													5
bitertanol													5
bixafen													2,5
boskalid													10
cyazofamid													5
cyflufenamid													5
cykloxidim													10
cymoxanil													5
cyprodinil													5
difenokonazol													1
diflufenikan													10
dimetoat													2
dimetomorf													2
diuron												29	20
epoxikonazol													5
etofumesat													5
fenmedifam													2
fenpropidin													2
fenpropimorf													2
florasulam													20

Lokal namn	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Östergötland Lillån	Östergötland Stångån	Östergötland Ljurabäcken	Östergötland Lillån	Östergötland Ljurabäcken	Östergötland Lillån	Östergötland Stångån	Östergötland Ljurabäcken	LOD (ng/l)
Lokal kod	D1	D2	D1	D2	O1	O2	O3	O1	O3	O1	O2	O3	
Period	1	1	2	2	1	1	1	2	2	3	3	3	
Datum	9/6-23/6	9/6-23/6	25/10-10/11	25/10-10/11	7/6-14/6	7/6-14/6	7/6-14/6	14/6-21/6	14/6-21/6	21/6-29/6	21/6-29/6	21/6-29/6	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	D1:1	D2:1	D1:2	D2:2	O1:1	O2:1	O3:1	O1:2	O3:2	O1:3	O2:3	O3:3	
fludioxonil													10
flufenacet			1,9	3,7									1
fluopikolid													5
fluopyram	1,4		5,0		7,4	2,3	5,3	13	6,6	17	8,8	11	1
fluoxastrobin													10
flupyrsulfuronmetyl													5
flurtamon													2
fluxapyroxad	1,5		4,8		2,0		3,2	3,2	4,1	2,5		20	1
foramsulfuron													10
halauxifen-metyl													5
hexazinon													2
hexytiazox													1
imazalil													10
imidaklopid													10
indoxakarb													10
ipkonazol													20
isoproturon													5
isopyrazam												2,9	2
jodsulfuronmetyl													10
karbendazim									15			50	10
karfentrazonetyl													20
kinmerak													NA
kletodim													10
klomazon													5
kloridazon													2
klotianidin													5
linuron													5
mandipropamid													5
mesotrion													NA
metabentiazuron													1
metalaxyl							5,2		5,5			4,1	1
metamitron													10
metazaklor			2,0		1,3	1,2	1,1	1,9	1,0				1
metiokarb													5
metkonazol													5

Lokal namn	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Östergötland Lillån	Östergötland Stångån	Östergötland Ljurabäcken	Östergötland Lillån	Östergötland Ljurabäcken	Östergötland Lillån	Östergötland Stångån	Östergötland Ljurabäcken	LOD (ng/l)
Lokal kod	D1	D2	D1	D2	O1	O2	O3	O1	O3	O1	O2	O3	
Period	1	1	2	2	1	1	1	2	2	3	3	3	
Datum	9/6-23/6	9/6-23/6	25/10-10/11	25/10-10/11	7/6-14/6	7/6-14/6	7/6-14/6	14/6-21/6	14/6-21/6	21/6-29/6	21/6-29/6	21/6-29/6	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	D1:1	D2:1	D1:2	D2:2	O1:1	O2:1	O3:1	O1:2	O3:2	O1:3	O2:3	O3:3	
metobromuron													5
metolaklor													1
metrafenon													1
metribuzin													5
metsulfuronmetyl													5
napropamid													5
oxatiapiprolin													5
pendimetalin													2
penkonazol													10
pikolinafen													5
pikoxystrobin													1
pirimikarb													1
prokinazid													NA no data
prokloraz													2
propakizafop													5
propamokarb													NA qual. interf.
propikonazol													20
propyzamid													2
prosulfokarb			3,0				2,5					2,7	1
protiokonazol-destio							9,7	12		11		15	4
pymetrozin													20
pyraklostrobin					2,0								2
pyriofenon													5
pyroxsulam					7,7			6,0		4,7		8,0	4
rimsulfuron													NA
sedaxan													20
siltiofam													10
simazin													5
spiroxamin													5
sulfosulfuron													20
tebukonazol													50
terbutryn		7,5				6,0	9,7		11		29	31	5
terbutylazin									8,3			8,3	8
terbutylazindesetyl	5,4	30	8,3		5,5	13	8,8	5,6	40	9,1	69	58	5
tiaklopid													0,5

Lokal namn	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Östergötland Lillån	Östergötland Stångån	Östergötland Ljurabäcken	Östergötland Lillån	Östergötland Ljurabäcken	Östergötland Lillån	Östergötland Stångån	Östergötland Ljurabäcken	LOD (ng/l)
Lokal kod	D1	D2	D1	D2	O1	O2	O3	O1	O3	O1	O2	O3	
Period	1	1	2	2	1	1	1	2	2	3	3	3	
Datum	9/6-23/6	9/6-23/6	25/10-10/11	25/10-10/11	7/6-14/6	7/6-14/6	7/6-14/6	14/6-21/6	14/6-21/6	21/6-29/6	21/6-29/6	21/6-29/6	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	D1:1	D2:1	D1:2	D2:2	O1:1	O2:1	O3:1	O1:2	O3:2	O1:3	O2:3	O3:3	
tiametoxam													10
tienkarbazon-metyl													NA
tifensulfuronmetyl													20
tiofanatmetyl													NA
triallat													10
tribenuronmetyl													10
trifloxystrobin													1
trifloxystrobin-syra													5
triflusulfuronmetyl													5
trinexapak-etyl													NA
tritikonazol													10

Forts. Bilaga 5 Växtskyddsmedel per lokal

Uppmätta koncentrationer av växtskyddsmedel (ng/l). Bestämningar utförda med metoden baserad på positiv jonisering (motsvarande OMK57). LOD (detektionsgränser) uppskattade från tillsatsförsök till ytvatten vid olika koncentrationsnivåer. Inget angivet värde <LOD.

Lokal namn	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	LOD (ng/l)
Lokal kod	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2	
Period	1	1	2	2	3	3	4	4	
Datum	5/7 - 12/7	5/7 - 12/7	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	17/9 - 23/9	17/9 - 23/9	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	F1:1	F2:1	F1:2	F2:2	F1:3	F2:3 a-d	F1:4	F2:4 a-d	
acetamiprid					1,5	3,0	3,2	2,8	1
alaklor									5
amidosulfuron									5
amisulbrom									NA
atrazin									5
atrazindesetyl									10
atrazindesisopropyl									20
azoxystrobin	2,4	5,4	2,5	13	16	27	5,5	20	1
BAM					94	136		105	50
bensovindiflupyr									5
bitertanol									5
bixafen									2,5
boskalid									10
cyazofamid									5
cyflufenamid									5
cykloimidim									10
cymoxanil									5
cyprodinil									5
difenokonazol									1
diflufenikan									10
dimetoat									2
dimetomorf									2
diuron									20
epoxikonazol									5
etofumesat									5
fenmedifam									2
fenpropidin									2

Lokal namn	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	LOD (ng/l)
Lokal kod	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2	
Period	1	1	2	2	3	3	4	4	
Datum	5/7 - 12/7	5/7 - 12/7	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	17/9 - 23/9	17/9 - 23/9	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	F1:1	F2:1	F1:2	F2:2	F1:3	F2:3 a-d	F1:4	F2:4 a-d	
fenpropimorf									2
florasulam									20
fludioxonil									10
flufenacet									1
fluopikolid									5
fluopyram	12	6,6	5,9						1
fluoxastrobin									10
flupyrsulfuronmetyl									5
flurtamon									2
fluxapyroxad	1,4	1,3	1,2	1,7	1,3	1,7		1,5	1
foramsulfuron									10
halauxifen-metyl									5
hexazinon									2
hexytiazox									1
imazalil									10
imidaklopid		12		12	14	24		18	10
indoxakarb									10
ipkonazol									20
isoproturon							8,0		5
isopyrazam									2
jodsulfuronmetyl									10
karbendazim	24	33	16	43	51	93	32	66	10
karfentrazonetyl									20
kinmerak									NA
kletodim									10
klomazon									5
kloridazon									2
klotianidin									5
linuron									5
mandipropamid									5
mesotrion									NA
metabentiazuron									1
metalaxyl									1
metamitron									10

Lokal namn	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	LOD (ng/l)
Lokal kod	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2	
Period	1	1	2	2	3	3	4	4	
Datum	5/7 - 12/7	5/7 - 12/7	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	17/9 - 23/9	17/9 - 23/9	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	F1:1	F2:1	F1:2	F2:2	F1:3	F2:3 a-d	F1:4	F2:4 a-d	
metazaklor									1
metiokarb									5
metkonazol									5
metobromuron									5
metolaklor									1
metrafenon									1
metribuzin									5
metsulfuronmetyl									5
napropamid									5
oxatiapiprolin									5
pendimetalin									2
penkonazol									10
pikolinafen									5
pikoxystrobin									1
pirimikarb									1
prokinazid									NA no data
prokloraz									2
propakizafop									5
propamokarb									NA qual ion interf.
propikonazol									20
propyzamid									2
prosulfokarb			22	29		3,8			1
protiokonazol-destio		13							4
pymetrozin									20
pyraklostrobin									2
pyriofenon									5
pyroxsulam									4
rimsulfuron									NA
sedaxan									20
siltiofam									10
simazin									5
spiroxamin									5
sulfosulfuron									20
tebukonazol									50

Lokal namn	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	LOD (ng/l)
Lokal kod	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2	
Period	1	1	2	2	3	3	4	4	
Datum	5/7 - 12/7	5/7 - 12/7	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	17/9 - 23/9	17/9 - 23/9	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	F1:1	F2:1	F1:2	F2:2	F1:3	F2:3 a-d	F1:4	F2:4 a-d	
terbutryn	16	13		16	19	23	13	17	5
terbutylazin									8
terbutylazindesetyl	20	19	7,4	6,2					5
tiaklopid									0,5
tiametoxam									10
tienkarbazon-metyl									NA
tifensulfuronmetyl									20
tiofanatmetyl									NA
triallat									10
tribenuronmetyl									10
trifloxystrobin									1
trifloxystrobin-syra									5
triflusulfuronmetyl									5
trinexapak-etyl									NA
tritikonazol									10

Forts. Bilaga 5 Växtskyddsmedel per lokal

Uppmätta koncentrationer av växtskyddsmedel (ng/l). Bestämningar utförda med metoden baserad på positiv jonisering (motsvarande OMK57). LOD (detektionsgränser) uppskattade från tillsatsförsök till ytvatten vid olika koncentrationsnivåer. Inget angivet värde <LOD.

Lokal namn	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	LOD (ng/l)
Lokal kod	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2	
Period	1	1	2	2	3	3	4	4	
Datum	3/6 - 11/6	3/6 - 11/6	8/7 - 15/7	8/7 - 15/7	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	T1:1	T2:1	T1:2	T2:2	T1:3	T2:3	T1:4	T2:4 a-c	
acetamiprid		6,2		14		7,0		7,9	1
alaklor									5
amidosulfuron									5
amisulbrom									NA
atrazin									5
atrazindesetyl									10
atrazindesisopropyl									20
azoxystrobin									1
BAM		139		219		167		202	50
bensovindiflupyr									5
bitertanol									5
bixafen									2,5
boskalid									10
cyazofamid									5
cyflufenamid									5
cykloxidim									10
cymoxanil									5
cyprodinil									5
difenokonazol									1
diflufenikan									10
dimetoat									2
dimetomorf									2
diuron									20
epoxikonazol									5
etofumesat									5
fenmedifam									2
fenpropidin									2

Lokal namn	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	LOD (ng/l)
Lokal kod	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2	
Period	1	1	2	2	3	3	4	4	
Datum	3/6 - 11/6	3/6 - 11/6	8/7 - 15/7	8/7 - 15/7	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	T1:1	T2:1	T1:2	T2:2	T1:3	T2:3	T1:4	T2:4 a-c	
fenpropimorf									2
florasulam									20
fludioxonil									10
flufenacet									1
fluopikolid									5
fluopyram									1
fluoxastrobin									10
flupyrsulfuronmetyl									5
flurtamon									2
fluxapyroxad									1
foramsulfuron									10
halauxifen-metyl									5
hexazinon									2
hexytiazox									1
imazalil									10
imidakloprid									10
indoxakarb									10
ipkonazol									20
isoproturon									5
isopyrazam						6,6		4,3	2
jodsulfuronmetyl									10
karbendazim				67		47		38	10
karfentrazonetyl									20
kinmerak									NA
kletodim									10
klomazon									5
kloridazon									2
klotianidin									5
linuron									5
mandipropamid									5
mesotrion									NA
metabenziazuron									1
metalaxyl									1
metamitron									10

Lokal namn	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	LOD (ng/l)
Lokal kod	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2	
Period	1	1	2	2	3	3	4	4	
Datum	3/6 - 11/6	3/6 - 11/6	8/7 - 15/7	8/7 - 15/7	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	T1:1	T2:1	T1:2	T2:2	T1:3	T2:3	T1:4	T2:4 a-c	
metazaklor									1
metiokarb									5
metkonazol									5
metobromuron									5
metolaklor									1
metrafenon									1
metribuzin									5
metsulfuronmetyl									5
napropamid									5
oxatiapiprolin									5
pendimetalin									2
penkonazol									10
pikolinafen									5
pikoxystrobin									1
pirimikarb									1
prokinazid									NA no data
prokloraz									2
propakizafop									5
propamokarb									NA qual ion interf.
propikonazol		26		55		31		36	20
propyzamid									2
prosulfokarb									1
protiokonazol-destio									4
pymetrozin									20
pyraklostrobin									2
pyriofenon									5
pyroxsulam									4
rimsulfuron									NA
sedaxan									20
siltiofam									10
simazin									5
spiroxamin									5
sulfosulfuron									20
tebukonazol									50

Lokal namn	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	LOD (ng/l)
Lokal kod	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2	
Period	1	1	2	2	3	3	4	4	
Datum	3/6 - 11/6	3/6 - 11/6	8/7 - 15/7	8/7 - 15/7	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	T1:1	T2:1	T1:2	T2:2	T1:3	T2:3	T1:4	T2:4 a-c	
terbutryn		35		41		37		39	5
terbutylazin									8
terbutylazindesetyl									5
tiaklopid									0,5
tiametoxam									10
tienkarbazon-metyl									NA
tifensulfuronmetyl									20
tiofanatmetyl									NA
triallat									10
tribenuronmetyl									10
trifloxystrobin									1
trifloxystrobin-syra									5
triflusulfuronmetyl									5
trinexapak-etyl									NA
tritikonazol									10

Bilaga 6 PFAS per lokal

Uppmätta koncentrationer av PFAS (ng/l). ^aDetektionsgränser (LOD) uppskattade från tillsatsförsök. ^bHög LOD pga. bakgrund från pipettspetsar. Inget angivet värde <LOD. Sorterade efter retentionstid.

Lokal namn	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	Gotland Snoderån	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	LOD ^a (ng/L)
Lokal kod	G1	G2	G3	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3	
Period	1	1	1	2	3	3	3	4	4	4	
Datum	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	25/8 - 1/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	G1:1	G2:1	G3:1	G3:2	G1:3	G2:3	G3:3	G1:4	G2:4	G3:4	
PFBA	35	20	58	71	17	26	20	17	10	39	10
PFPeA											5
L-PFBS											50 ^b
4:2FTS											1
PFHxA							2,3				2
L-PFPeS											1
HFPO-DA											5
FBSA											1
PFHxS											1
PFHpA							1,9				1
DONA											1
L-PFHpS											2
6:2FTS											5
PFOA											5
PFOS											2
PFNA											2
9-Cl-PF3ONS											2
FHxSA											0,5
L-PFNS											10
PFDA											5
8:2FTS											1
N-MeFOSAA											10
L-PFDS											5
PFUdA											2
N-EtFOSAA											10
11-Cl-PF3OUdS											10
PFDoA											10
FOSA											0,5
PFTTrDA											5
PFTcDA											5

Forts. Bilaga 6 PFAS per lokal

Uppmätta koncentrationer av PFAS (ng/l). ^aDetektionsgränser (LOD) uppskattade från tillsatsförsök. ^bHög LOD pga. bakgrund från pipettspetsar.

Inget angivet värde <LOD. Sorterade efter retentionstid.

Lokal namn	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Östergötland Lillån	Östergötland Stångån	Östergötland Ljurabäcken	Östergötland Lillån	Östergötland Ljurabäcken	Östergötland Lillån	Östergötland Stångån	Östergötland Ljurabäcken	LOD ^a (ng/L)
Lokal kod	D1	D2	D1	D2	O1	O2	O3	O1	O3	O1	O2	O3	
Period	1	1	2	2	1	1	1	2	2	3	3	3	
Datum	9/6-23/6	9/6-23/6	25/10-10/11	25/10-10/11	7/6-14/6	7/6-14/6	7/6-14/6	14/6-21/6	14/6-21/6	21/6-29/6	21/6-29/6	21/6-29/6	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	D1:1	D2:1	D1:2	D2:2	O1:1	O2:1	O3:1	O1:2	O3:2	O1:3	O2:3	O3:3	
PFBA					40	33	12	13	12	16	59	18	10
PFPeA													5
L-PFBS													50 ^b
4:2FTS													1
PFHxA							2,4		2,6			5,0	2
L-PFPeS													1
HFPO-DA													5
FBSA													1
PFHxS							1,6		1,6			3,2	1
PFHpA							1,5		1,4			2,8	1
DONA													1
L-PFHpS													2
6:2FTS													5
PFOA													5
PFOS	4,8						5,1		4,8			14	2
PFNA													2
9-Cl-PF3ONS													2
FHxSA												0,89	0,5
L-PFNS													10
PFDA													5
8:2FTS													1
N-MeFOSAA													10
L-PFDS													5
PFUdA													2
N-EtFOSAA													10
11-Cl-PF3OUdS													10
PFDoA													10
FOSA												1,3	0,5
PFTTrDA													5
PFTeDA													5

Fort. Bilaga 6 PFAS per lokal

Uppmätta koncentrationer av PFAS (ng/l). ^aDetektionsgränser (LOD) uppskattade från tillsatsförsök. ^bHög LOD pga. bakgrund från pipettspetsar.

Inget angivet värde <LOD. Sorterade efter retentionstid.

Lokal namn	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	LOD ^a (ng/L)
Lokal kod	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2	
Period	1	1	2	2	3	3	4	4	
Datum	5/7-12/7	5/7-12/7	27/8-3/9	27/8-3/9	10/9-17/9	10/9-17/9	17/9-23/9	17/9-23/9	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	F1:1	F2:1	F1:2	F2:2	F1:3	F2:3 a-d	F1:4	F2:4 a-d	
PFBA						24			10
PFPeA									5
L-PFBS									50 ^b
4:2FTS									1
PFHxA	2,1	2,0			2,6	2,5	2,5	2,1	2
L-PFPeS									1
HFPO-DA									5
FBSA									1
PFHxS	5,0	4,8	3,8	4,0	5,2	5,9	5,8	5,1	1
PFHpA	1,2	1,1	1,3	1,0	1,1	1,2	1,0	1,0	1
DONA									1
L-PFHpS									2
6:2FTS									5
PFOA									5
PFOS	5,3	4,8	4,4	4,1	6,3	5,9	3,8	4,7	2
PFNA									2
9-Cl-PF3ONS									2
FHxSA									0,5
L-PFNS									10
PFDA									5
8:2FTS									1
N-MeFOSAA									10
L-PFDS									5
PFUdA									2
N-EtFOSAA									10
11-Cl-PF3OUdS									10
PFDoA									10
FOSA									0,5
PFTTrDA									5
PFTeDA									5

Forts. Bilaga 6 PFAS per lokal

Uppmätta koncentrationer av PFAS (ng/l). ^aDetektionsgränser (LOD) uppskattade från tillsatsförsök. ^bHög LOD pga. bakgrund från pipettspetsar.

Inget angivet värde <LOD. Sorterade efter retentionstid.

Lokal namn	Avfallsanläggning		Avfallsanläggning		Avfallsanläggning		Avfallsanläggning		LOD ^a (ng/L)
	uppströms	nedströms	uppströms	nedströms	uppströms	nedströms	uppströms	nedströms	
Lokal kod	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2	
Period	1	1	2	2	3	3	4	4	
Datum	3/6 - 11/6	3/6 - 11/6	8/7 - 15/7	8/7 - 15/7 ^a	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	T1:1	T2:1	T1:2	T2:2	T1:3	T2:3	T1:4	T2:4 a-c	
PFBA		361	60	811		629	19	620	10
PFPeA		458		1008		807		831	5
L-PFBS		315		659		620		595	50 ^b
4:2FTS									1
PFHxA	2,0	774		1702		1591		1571	2
L-PFPeS		193		460		479		445	1
HFPO-DA									5
FBSA		45		105		86		68	1
PFHxS		408		1399		1091		1059	1
PFHpA		182		528		410		458	1
DONA									1
L-PFHpS		7,0		20		14		18	2
6:2FTS		24		74		44		82	5
PFOA		104		297		207		253	5
PFOS		66		142		91		119	2
PFNA		4		8		5		7	2
9-C1-PF3ONS									2
FHxSA		27		93		102		60	0,5
L-PFNS									10
PFDA									5
8:2FTS									1
N-MeFOSAA									10
L-PFDS									5
PFUdA									2
N-EtFOSAA									10
11-C1-PF3OUdS									10
PFDoA									10
FOSA									0,5
PFTTrDA									5
PFTeDA									5

Bilaga 7 Läkemedel per lokal

Uppmätta koncentrationer (ng/l). LOQ (kvantifieringsgränser) beräknade från lägsta kalibreringslösning med acceptabel spridning samt responser för respektive internstandard

Lokal namn	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	Gotland Snoderån	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	LOQ (ng/l)
Lokal kod	G1	G2	G3	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3	
Period	1	1	1	2	3	3	3	4	4	4	
Datum	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	25/8 - 1/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	G1:1	G2:1	G3:1	G3:2	G1:3	G2:3	G3:3	G1:4	G2:4	G3:4	
Amitriptyline											0,65
Atenolol						14					7,3
Atovastatin (Lipitor)		7,2									3,2
Azithromycin											78
Bezafibrate											2,5
Bicalutamide		3,3				1,6		1,2	2,3		0,52
Bisoprolol	1,8	2,3			2,0	1,6					0,57
Budesonide											50
Caffeine	100	200	54	27	190	120		110	72	28	4,7
Carazolol											0,42
Carbamazepine	5,8	2,7	2,0	1,4		1,4	4,6	5,4	1,8	1,5	0,44
Cetirizine		8,2		1,6		9,0			2,0		0,48
Chloramphenicol											1,8
Chlorzoxazone											2,6
Citalopram	13	14	7,9	15	8,0	21	5,7	5,5	31	3,2	0,52
Clarithromycin				1,7		140					0,89
Climbazole											0,52
Clindamycin				1,6	1,2	24			2,3		0,92
Clozapine	17		5,1	16							4,7
Codeine											3,5
DEET	3,0	21	3,3	5,3	2,6	7,7	14	2,4	3,2	2,8	0,64
Diazepam											0,54
Diclofenac		40				15					2,8
Diltiazem											0,42
Erythromycin											1,1
Ethylparaben			5,9	4,5		4,0		5,4	4,5	5,4	3,4
Fexofenadine	2,6	19		1,8	2,0	56	1,5		1,7		0,32
Fluconazole		2,3				1,4	1,9	1,7	2,0	1,0	0,41
Fluoxetine											1,3
Gemfibrozil											2,7
Glybenclamide											24

Lokal namn	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	Gotland Snoderån	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	Gotland Hörsne	Gotland När	Gotland Snoderån	LOQ (ng/l)
Lokal kod	G1	G2	G3	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3	
Period	1	1	1	2	3	3	3	4	4	4	
Datum	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	25/8 - 1/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11	28/10 - 4/11	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	G1:1	G2:1	G3:1	G3:2	G1:3	G2:3	G3:3	G1:4	G2:4	G3:4	
Irbesartan	1,4					5,4					0,45
Lamotrigine		12	11	5,2	14	34	1,9	5,1	12	41	1,3
Lidocaine		3,7			2,3	2,8	1,2	1,1	1,1		0,39
Loperamide				1,6							0,42
Losartan	11	100		1,8	14	72		4,6	14	7,2	0,62
Meclofenamic acid											15
Mefenamic acid											2,5
Memantine		3,7	3,0		1,8	3,2			3,6	4,0	0,62
Metformin	88	130	8,3	38	11	51	9,7	19	42	11	1,8
Methotrexate											50
Methylparaben	53	58	79	230	37	46	35	54	63	61	3,3
Metoprolol		220	5,8		11	300	2,5	18	28	6,3	1,7
Metronidazole			2,7		6,6	1,9	4,2	14	7,4	16	1
Mirtazapine		6,1		1,5		7,1		1,1	1,7		0,53
Nicotine	3,8		18		5,2	9,6					2,3
Norfluoxetine											51
O-Desmethylvenlafaxine	4,6	9,0		2,7	4,8	7,3		2,4	2,9		0,42
Oxazepam		7,9				7,2			1,1		0,52
Oxycodone											1,5
Paraxanthine											3
Paroxetine											2,4
Phenazone							2,1				0,55
Propranolol		2,4									0,46
Propylparaben										8,2	2,2
Ranitidine											50
Roxithromycin											0,66
Sertraline		6,1				5,5					1,9
Sotalol											2,6
Sulfamethoxazole											67
Sulisobenzone	24										17
Terbutaline											7,4
Tramadol		28				19			8,1		4,7
Trimethoprim			3,2	2,0	4,3		4,3	3,2			1,9
Valsartan											50
Venlafaxine		19	1,8		2,2	26			3,9		0,99

Forts. Bilaga 7 Läkemedel per lokal

Uppmätta koncentrationer (ng/l). LOQ (kvantifieringsgränser) beräknade från lägsta kalibreringslösning med acceptabel spridning samt responser för respektive internstandard

Lokal namn	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Östergötl. Lillån	Östergötl. Stångån	Östergötl. Ljura- bäcken	Östergötl. Lillån	Östergötl. Ljura- bäcken	Östergötl. Lillån	Östergötl. Stångån	Östergötl. Ljura- bäcken	LOQ (ng/l)
Lokal kod	D1	D2	D1	D2	O1	O2	O3	O1	O3	O1	O2	O3	
Period	1	1	2	2	1	1	1	2	2	3	3	3	
Datum	9/6 - 23/6	9/6 - 23/6	25/10 - 10/11	25/10 - 10/11	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	14/6 - 21/6	14/6 - 21/6	21/6 - 29/6	21/6 - 29/6	21/6 - 29/6	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	D1:1	D2:1	D1:2	D2:2	O1:1	O2:1	O3:1	O1:2	O3:2	O1:3	O2:3	O3:3	
Amitriptyline						2,7					5,6		0,65
Atenolol						37					74		7,3
Atovastatin (Lipitor)							14						3,2
Azithromycin													78
Bezafibrate													2,5
Bicalutamide	2,2	1,5	2,3		1,6	41	1,1	2,3	2,1	2,2	100	1,4	0,52
Bisoprolol						4,3	1,1		1,2		7,4	1,2	0,57
Budesonide													50
Caffeine	130	180	47	160	120	160	230	92	640	100	200	670	4,7
Carazolol													0,42
Carbamazepine		1,4			3,6	12	1,4	6,2	2,9	8,1	31	3,2	0,44
Cetirizine	1,1	1,7	1,1		1,1	9,5	3,9	1,5	3,7	1,3	45	4,2	0,48
Chloramphenicol													1,8
Chlorzoxazone													2,6
Citalopram	0,9	3,0	1,7	1,1	12	8,8	6,7	5,8	7,7	7,4	52	4,8	0,52
Clarithromycin						3,0		1,1			8,7		0,89
Climbazole											3,9		0,52
Clindamycin	2,0					3,1	2,2	1,0	2,2	1,0	11		0,92
Clozapine							5,1	5,2			25		4,7
Codeine													3,5
DEET	8,6	6,1	7,5	2,2	4,0	78	9,0	6,2	15	5,6	370	36	0,64
Diazepam							1,2		1,2			1,1	0,54
Diclofenac													2,8
Diltiazem											2,4		0,42
Erythromycin													1,1
Ethylparaben		5,3	4,7	8,4									3,4
Fexofenadine	1,1	4,3	1,7		2,4	67	10	4,2	13	3,2	170	10	0,32
Fluconazole	1,9		2,9			6,7				1,1	23		0,41
Fluoxetine													1,3
Gemfibrozil													2,7
Glybenclamide													24
Irbesartan	1,2					3,3	3,5		5,5		13	6,7	0,45

Lokal namn	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Dalarna Forsån	Dalarna Svartån	Östergötl. Lillån	Östergötl. Stångån	Östergötl. Ljura- bäcken	Östergötl. Lillån	Östergötl. Ljura- bäcken	Östergötl. Lillån	Östergötl. Stångån	Östergötl. Ljura- bäcken	LOQ (ng/l)
Lokal kod	D1	D2	D1	D2	O1	O2	O3	O1	O3	O1	O2	O3	
Period	1	1	2	2	1	1	1	2	2	3	3	3	
Datum	9/6 -	9/6 -	25/10 -	25/10 -	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	7/6 - 14/6	14/6 - 21/6	14/6 - 21/6	21/6 - 29/6	21/6 - 29/6	21/6 - 29/6	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	D1:1	D2:1	D1:2	D2:2	O1:1	O2:1	O3:1	O1:2	O3:2	O1:3	O2:3	O3:3	
Lamotrigine	4,3	4,1	2,3	2,5	5,4	86		8,2	6,4	7,6	440	2,1	1,3
Lidocaine	1,1				1,1	7,2	1,4	1,6	1,7	1,8	20	2,0	0,39
Loperamide							1,1				2,8		0,42
Losartan	3,6	6,2		3,1	9,1	41	19	6,7	21	4,2	130	28	0,62
Meclofenamic acid													15
Mefenamic acid													2,5
Memantine	1,0	2,1	1,3			7,2		3,1		2,6	11		0,62
Metformin	19	23	28	5,1	13	21	24	11	53	28	50	24	1,8
Methotrexate													50
Methylparaben	33	56	50	87	56	56	54	58	43	43	170	37	3,3
Metoprolol	13	15	16	9,8	7,6	310	36	7,9	41	5,3	460	42	1,7
Metronidazole	5,8	2,0		2,8	7,2	3,7	2,0	3,0	2,2	3,3	4,3	13	1
Mirtazapine				1,3		4,0	1,0				5,4	1,3	0,53
Nicotine					11						9,8		2,3
Norfluoxetine													51
O-Desmethylvenlafaxine	2,1	1,2	1,9		2,9	21	3,5	3,0	4,6	3,0	75	4,5	0,42
Oxazepam					1,1	7,1		1,0	1,6	2,0	31		0,52
Oxycodone													1,5
Paraxanthine		5,5	6,1										3
Paroxetine													2,4
Phenazone				2,1					2,8	2,0	17		0,55
Propranolol						1,4	2,5		1,6		5,8	1,4	0,46
Propylparaben	3,3	6,4	3,1	7,4									2,2
Ranitidine													50
Roxithromycin													0,66
Sertraline						4,0			3,1				1,9
Sotalol													2,6
Sulfamethoxazole													67
Sulisobenzone						52			20		89	23	17
Terbutaline													7,4
Tramadol				11		15	18	6,9	20	6,0	41	45	4,7
Trimethoprim											15		1,9
Valsartan													50
Venlafaxine						13	9,7				47	10	0,99

Forts. Bilaga 7 Läkemedel per lokal

Uppmätta koncentrationer (ng/l). LOQ (kvantifieringsgränser) beräknade från lägsta kalibreringslösning med acceptabel spridning samt responser för respektive internstandard

Lokal namn	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	LOQ (ng/l)
Lokal kod	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2	
Period	1	1	2	2	3	3	4	4	
Datum	5/7 - 12/7	5/7 - 12/7	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	17/9 - 23/9	17/9 - 23/9	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	F1:1	F2:1	F1:2	F2:2	F1:3	F2:3 a-d	F1:4	F2:4 a-d	
Amitriptyline		6,5		9,8	17	19	10	21,0	0,65
Atenolol		47		69	70	135	71	130	7,3
Atovastatin (Lipitor)		8,3		7,4	7,7	13		16	3,2
Azithromycin									78
Bezafibrate		12		24	23	40	16	50	2,5
Bicalutamide	5,6	59	7,8	93	160	320	90	260	0,52
Bisoprolol	2,1	18	1,9	29	43	78	21	68	0,57
Budesonide									50
Caffeine	300	260	180	200	330	280	240	180	4,7
Carazolol									0,42
Carbamazepine	12	64	15	110	150	270	100	230	0,44
Cetirizine	5,1	33	4,2	64	67	110	52	100	0,48
Chloramphenicol									1,8
Chlorzoxazone		3,6		7,7	12	24	22	34	2,6
Citalopram	5,5	41	3,5	78	78	130	54	120	0,52
Clarithromycin		15	1,1	23	31	52	15	35	0,89
Climbazole		3,2		5,7	8,2	11		13	0,52
Clindamycin	3,5	26	5,3	35	89	150	66	160	0,92
Clozapine	7,3	18		38	52	87	20	69	4,7
Codeine									3,5
DEET	92	130	26	30	26	38	27	34	0,64
Diazepam					0,55	1,1			0,54
Diclofenac		81	15	150	210	420	150	410	2,8
Diltiazem		1,7		2,4	3,1	4,6	1,4	3,9	0,42
Erythromycin					9,9	11	2,0	5,9	1,1
Ethylparaben									3,4
Fexofenadine	36	200	22	150	160	240	100	225	0,32
Fluconazole	2,4	23	2,8	41	63	100	37	110	0,41
Fluoxetine		4,8		7,3	12	18	6,2	22	1,3
Gemfibrozil		6,0		8,3	18	29	9,2	22	2,7
Glybenclamide									24
Irbesartan	2,0	13	3,1	23	23	43	19	44	0,45
Lamotrigine	34	390	39	860	1000	1650	720	1700	1,3
Lidocaine	5,8	84	6,6	120	140	240	120	270	0,39

Lokal namn	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	Uppsala Fyrisån uppströms	Uppsala Fyrisån nedströms	LOQ (ng/l)
Lokal kod	F1	F2	F1	F2	F1	F2	F1	F2	
Period	1	1	2	2	3	3	4	4	
Datum	5/7 - 12/7	5/7 - 12/7	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	17/9 - 23/9	17/9 - 23/9	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	F1:1	F2:1	F1:2	F2:2	F1:3	F2:3 a-d	F1:4	F2:4 a-d	
Loperamide				1,6	1,6	2,4		2,0	0,42
Losartan	35	77	47	170	250	375	240	410	0,62
Meclofenamic acid									15
Mefenamic acid									2,5
Memantine	2,9	9,4		11	22	23	9,4	19	0,62
Metformin	43	42	32	17	140	53	44	35	1,8
Methotrexate									50
Methylparaben	46	40	52	42	35	50	31	57	3,3
Metoprolol	58	680	77	690	1600	2400	780	2100	1,7
Metronidazole	18	6,9	1,8	10	35	43		16	1
Mirtazapine	1,2	47	2,4	85	110	180	55	150	0,53
Nicotine			8,9						2,3
Norfluoxetine									51
O-Desmethylvenlafaxine	8,6	94	7,6	180	200	380	150	370	0,42
Oxazepam	4,5	42	5,5	69	99	190	70	170	0,52
Oxycodone							35		1,5
Paraxanthine_Neg	6,1		11						3
Paroxetine									2,4
Phenazone		4,4		1,7	4,2	15		9,3	0,55
Propranolol	2,8	14	2,7	24	32	62	16	50	0,46
Propylparaben	6,8	4,6	6,5					4,8	2,2
Ranitidine									50
Roxithromycin			1,2		1,3	2,0		2,2	0,66
Sertraline		11		22	28	44	18	45	1,9
Sotalol								28	2,6
Sulfamethoxazole									67
Sulisobenzone	24	200	41	460	630	1170	410	920	17
Terbutaline									7,4
Tramadol	36	280	93	560	1400	1600	560	1500	4,7
Trimethoprim	4,1	27	3,3	41	55	97	50	110	1,9
Valsartan									50
Venlafaxine	15	110	21	220	200	490	200	440	0,99

Forts. Bilaga 7 Läkemedel per lokal

Uppmätta koncentrationer (ng/l). LOQ (kvantifieringsgränser) beräknade från lägsta kalibreringslösning med acceptabel spridning samt responser för respektive internstandard

Lokal namn	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	LOQ (ng/l)
Lokal kod	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2	
Period	1	1	2	2	3	3	4	4	
Datum	3/6 - 11/6	3/6 - 11/6	8/7 - 15/7	8/7 - 15/7	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	T1:1	T2:1	T1:2	T2:2	T1:3	T2:3	T1:4	T2:4 a-c	
Amitriptyline									0,65
Atenolol									7,3
Atovastatin (Lipitor)									3,2
Azithromycin									78
Bezafibrate									2,5
Bicalutamide									0,52
Bisoprolol									0,57
Budesonide									50
Caffeine	81	120	120	260	130	260	54	280	4,7
Carazolol								1,9	0,42
Carbamazepine		8,5		13		8,2		10	0,44
Cetirizine									0,48
Chloramphenicol									1,8
Chlorzoxazone									2,6
Citalopram		1,2		13	1,3	3,0	0,57	4,4	0,52
Clarithromycin									0,89
Climbazole									0,52
Clindamycin				2,6		0,97		1,7	0,92
Clozapine									4,7
Codeine									3,5
DEET)	1,4	32	1,9	95	1,1	67	1,4	82	0,64
Diazepam									0,54
Diclofenac									2,8
Diltiazem									0,42
Erythromycin									1,1
Ethylparaben									3,4
Fexofenadine									0,32
Fluconazole		3,9		3,9		4,1		2,9	0,41
Fluoxetine									1,3
Gemfibrozil								5,4	2,7
Glybenclamide									24
Irbesartan									0,45
Lamotrigine									1,3

Lokal namn	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	Avfallsanl. uppströms	Avfallsanl. nedströms	LOQ (ng/l)
Lokal kod	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2	
Period	1	1	2	2	3	3	4	4	
Datum	3/6 - 11/6	3/6 - 11/6	8/7 - 15/7	8/7 - 15/7	27/8 - 3/9	27/8 - 3/9	10/9 - 17/9	10/9 - 17/9	
År	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	2021	
Prov ID	T1:1	T2:1	T1:2	T2:2	T1:3	T2:3	T1:4	T2:4 a-c	
Lidocaine		15		23		17		19	0,39
Loperamide									0,42
Losartan								8,4	0,62
Meclofenamic acid									15
Mefenamic acid									2,5
Memantine									0,62
Metformin		3,2					2,8		1,8
Methotrexate									50
Methylparaben	67	150	78	190	77	68	45	50	3,3
Metoprolol				7,2		4,3		6,3	1,7
Metronidazole									1
Mirtazapine									0,53
Nicotine									2,3
Norfluoxetine									51
O-Desmethylvenlafaxine				3,7		2,5		3,4	0,42
Oxazepam									0,52
Oxycodone									1,5
Paraxanthine_Neg	7,8	32							3
Paroxetine									2,4
Phenazone		58	2,6	56		27	3,2	33	0,55
Propranolol									0,46
Propylparaben		18		3,6					2,2
Ranitidine									50
Roxithromycin									0,66
Sertraline									1,9
Sotalol									2,6
Sulfamethoxazole									67
Sulisobenzone				56				53	17
Terbutaline									7,4
Tramadol									4,7
Trimethoprim	2,9	4,5	2,3		2,0				1,9
Valsartan									50
Venlafaxine									0,99

Bilaga 8 Repeterbarhet fältstudie

Parallell provtagning med fyra separata TIMFIE och bestämning av läkemedel i lokalen nedströms avloppsreningsverket i Uppsala. RSD relativ standardavvikelse, som ett mått på spridning (precision). Koncentrationer angivna i ng/l.

Lokal namn Prov ID	Uppsala Fyrisån nedströms F2:3a	Uppsala Fyrisån nedströms F2:3b	Uppsala Fyrisån nedströms F2:3c	Uppsala Fyrisån nedströms F2:3d	Medel	RSD %
Amitriptyline	17	23	18	18	19	14
Atenolol	100	160	130	150	135	20
Atovastatin (Lipitor)	13	16	12	12	13	14
Bezafibrate	34	49	44	32	40	20
Bicalutamide	240	420	330	280	318	24
Bisoprolol	66	99	76	70	78	19
Caffeine	280	350	240	260	283	17
Carbamazepine	220	360	260	250	273	22
Cetirizine	95	140	94	98	107	21
Chlorzoxazone	20	38	19	17	24	41
Citalopram	130	160	120	120	133	14
Clarithromycin	43	66	51	48	52	19
Climbazole	8,9	14	9,4	9,7	11	22
Clindamycin	110	190	150	130	145	24
Clozapine	69	120	77	83	87	26
DEET	36	48	36	32	38	18
Diazepam	1,1	1,6	0,96	0,87	1,0	29
Diclofenac	300	550	430	380	415	25
Diltiazem	3,8	6,1	4,4	3,9	5,0	23
Erythromycin	14	9,5	11	8,9	11	21
Fexofenadine	210	300	210	240	240	18
Fluconazole	82	140	100	91	103	25
Fluoxetine	12	20	21	17	18	23
Gemfibrozil	25	38	27	25	29	22
Irbesartan	34	58	43	38	43	24
Lamotrigine	1500	2200	1400	1500	1650	22
Lidocaine	210	330	220	190	238	26
Loperamide	2,5	2,6	1,9	2,4	2,0	13
Losartan	310	500	360	330	375	23
Memantine	22	24	20	27	23	13
Metformin	49	46	59	59	53	13
Methylparaben	45	57	57	42	50	16
Metoprolol	2100	2600	2400	2700	2450	11
Metronidazole	40	38	44	50	43	12
Mirtazapine	140	220	180	170	178	19
O-Desmethylvenlafaxine	310	480	340	380	378	20
Oxazepam	140	250	190	160	185	26
Phenazone	15	12	17	16	15	14
Propranolol	55	75	57	59	62	15
Roxithromycin	2,1	1,9	1,6	2,3	2,0	15
Sertraline	36	49	45	45	44	13
Sulisobenzone	780	1700	1200	1000	1170	34
Tramadol	1500	1600	1200	2000	1575	21
Trimethoprim	82	120	100	85	97	18
Venlafaxine	400	640	460	440	485	22

Forts. Bilaga 8 Repeterbarhet fältstudie

Parallell provtagning med fyra separata TIMFIE och bestämning av växtskyddsmedel i lokalen nedströms avloppsreningsverket i Uppsala. RSD relativ standardavvikelse, som ett mått på spridning (precision). Koncentrationer angivna i ng/l.

Lokal namn Prov ID	Uppsala Fyrisån nedströms F2:3a	Uppsala Fyrisån nedströms F2:3b	Uppsala Fyrisån nedströms F2:3c	Uppsala Fyrisån nedströms F2:3d	Medel	RSD %
acetamiprid	2,8	3,7	3,0	2,5	3,0	17
azoxystrobin	19	36	27	26	27	25
BAM	117	176	131	119	136	20
fluxapyroxad	1,7	2,0	1,4	1,6	1,7	16
imidakloprid	20	30	23	22	24	18
isoproturon	6,9	10,5	7,5	7,1	8,0	21
karbendazim	79	120	93	81	93	20
prosulfokarb	3,7	3,8	3,6	4,0	3,8	4
terbutryn	17	31	24	21	23	26