



CENTRUM FÖR KEMISKA
BEKÄMPNINGSMEDEL
I MILJÖN

Gustaf Boström, Ove Jonsson, Bodil Lindström, Jenny Kreuger och
Mikaela Gönczi

Jämförelser av provtagningsmetoder för bekämpningsmedel i ytvatten



CKB rapport 2020:1

Uppsala 2020

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

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

Jämförelser av provtagningsmetoder för bekämpningsmedel i ytvatten

Gustaf Boström, Ove Jonsson, Bodil Lindström, Jenny Kreuger och Mikaela Gönczi

Utgivare: Sveriges lantbruksuniversitet, SLU Centrum för kemiska bekämpningsmedel i miljön (CKB)
Utgivningsår: 2020
Utgivningsort: Uppsala
Tryck: Repro, SLU
Omslagsbild: Vege å i september. Foto: Magnus Larsson
Serietitel: CKB rapport
Delnummer i serien: 2020:1
ISBN: 978-91-576-9755-4 (tryckt version)
978-91-576-9754-7 (elektronisk version)

1. Innehållsförteckning

2.	Sammanfattning.....	1
3.	English summary.....	4
4.	Inledning.....	8
5.	Materiel och metod.....	8
4.1	Studiens upplägg	8
4.2	Provtagnings- och analysmetoder.....	11
4.2.1	Momentanprovtagning	11
4.2.2	Passiv provtagning	12
4.2.3	TIMFIE-provtagning	14
6.	Resultat och analys.....	16
5.1	Jämförelse mellan provtagningsmetoder.....	16
5.1.1	Momentanprovtagning kontra passiv provtagning.....	17
5.1.2	Momentanprovtagning kontra TIMFIE-provtagning	25
5.1.3	Passiv provtagning kontra TIMFIE-provtagning	28
5.2	Tolkning av momentanprover	32
5.2.1	Summahalter.....	32
5.2.2	Substanser som detekteras oftast.....	34
5.2.3	Substanser som oftast överskrider sina riktvärden	35
5.2.4	Hur många prover behöver tas?.....	36
7.	Diskussion	42
8.	Slutsatser	47
9.	Tackord.....	48
10.	Referenser.....	49
11.	Bilagor.....	51
Bilaga 1.	Inkluderade substanser per metod.....	52
Bilaga 2.	Resultat från artificiell provtagning	57

2. Sammanfattning

I denna rapport jämförs tre olika metoder för provtagning av bekämpningsmedel (växtskyddsmedel) i ytvatten; momentanprovtagning, tidsintegrerad passiv provtagning och en ny tidsintegrerad provtagningsmetod kallad TIMFIE, som utvecklats inom SLU Centrum för kemiska bekämpningsmedel i miljön (CKB). Rapporten syftar även till att belysa vad man bör tänka på då man utformar provtagningsprojekt och tolkar resultaten från olika undersökningar.

De prover som jämförs i rapporten togs i samband med en screening av bekämpningsmedel i ytvatten och grundvatten som CKB genomförde under 2015, på uppdrag av Naturvårdsverket. I samband med denna screening utökades provtagningen i 7 av vattendragen och även andra provtagningsmetoder än momentanprovtagning användes, för att kunna jämföra resultaten mellan metoderna. Den utökade provtagningen utfördes i Skivarpsån, Vege å, Råån, Saxån, Sege å, Svarteån och Hjälstaviken. TIMFIE-provtagare låg ute veckovis i tre av vattendragen och passiva provtagare låg ute veckovis i två vattendrag samt i fyra veckors-perioder i sex av vattendragen. Momentanprovtagning utfördes i alla vattendragen i början och slutet av de perioder då prover samlades in tidsintegrerat med passiv respektive TIMFIE-provtagning.

De passiva provtagare som användes var av typen POCIS-HLB som i en tidigare vetenskaplig studie visat sig vara mest lämpad för analyser av moderna bekämpningsmedel. TIMFIE-provtagaren är en tidsintegrerad, aktiv (pumpad) provtagningsteknik, utan behov av el eller batteri och har utvecklats inom CKB under de senaste åren. TIMFIE-provtagaren ger kvantitativa resultat och bygger på traditionell fastfasextraktion som sker kontinuerligt i fält. TIMFIE-provtagaren och principerna bakom har publicerats i en vetenskaplig artikel.

Jämförelserna mellan provtagningsmetoderna gjordes parvis utifrån minsta gemensamma nämnare, alltså utifrån samma analyserade substanser, lokaler och tidpunkter. När momentanprover jämfördes med passiva prover och TIMFIE så användes en sammanvägning av momentanprovet som togs i början och i slutet av det tidsintegrerade provet.

Antalet detekterade substanser i de passiva proverna var genomgående betydligt högre än i momentanproverna. Vad gäller summahalter så sågs inte en lika tydlig skillnad mellan metoderna. Summahalterna var i genomsnitt högre i de passiva proverna men det fanns även prover där summahalterna i momentanproverna var högre. Uppmätta halter för enskilda substanser var generellt högre i de passiva proverna (i medel 2,6 gånger högre för 4-veckors prover och 3,6 gånger högre i de veckovisa proverna) men det varierade mycket mellan olika substanser och det fanns även substanser där halterna var högre i momentanproverna.

När momentanprover jämfördes med TIMFIE-prover sågs ett liknande mönster som när de jämfördes med passiva prover. Antalet detekterade substanser var genomgående högre i TIMFIE men för summahalter var skillnaden mellan metoderna inte lika tydlig och det fanns även här fall där summahalterna i momentanproverna var högre. Uppmätta halter för enskilda substanser var i genomsnitt 1,6 gånger högre i TIMFIE-proverna.

När de två tidsintegrerade metoderna, passiv respektive TIMFIE-provtagning, jämfördes så sågs mindre skillnader i antalet detekterade substanser. Generellt gick det inte att säga att någon av metoderna detekterade fler substanser. Summahalterna var högre i alla passiva prover utom ett, jämfört med TIMFIE. Uppmätta halter för enskilda substanser var i genomsnitt 2,1 gånger högre i de passiva proverna än i TIMFIE-proverna men det varierade mycket mellan olika substanser.

Tidsintegrerade prover ger generellt sett en större chans att detektera fler substanser jämfört med momentanprover. Detta beror dels på att de kan extrahera alla substanser som förekommer under den tid provet tas och dels på att de tidsintegrerade metoder som jämförts i denna rapport också har lägre detektionsgränser än metoden som används för momentanprover. För summahalterna såg vi dock inte en lika tydlig skillnad mellan de tidsintegrerade metoderna och momentanprovtagning. Detta kan bero på att de låga detektionsgränserna i de tidsintegrerade proverna kan göra att många av de detekterade substanserna uppmättes i låga halter och därmed endast bidrog marginellt till summahalterna.

Tidsintegrerade provtagningsmetoder som TIMFIE och passiva provtagare ger en medelhalt under hela den provtagna perioden, vilket är nödvändigt för utvärdering av de kroniska riskerna för vattenlevande organismer. Med både med momentanprover och med tidsintegrerade prover riskerar man dock att underskatta de högsta halterna, vilka kan ha betydelse för de akuta riskerna. För att fånga de högsta halterna behövs någon typ av provtagning som styrs av nederbörd eller vattenflöde. Denna typ av utrustning användes inte inom ramen för denna studie.

Vid provtagning med passiva provtagare sorberas (extraheras) endast den fraktion av substansen som är löst i vattenfasen och inte den som är fäst i eller på partiklar. Detta medför att analysen med passiva provtagare inte är en analys av helvatten. Vid momentanprovtagning eller provtagning med TIMFIE inkluderas däremot partiklarna i analysen vilket är en viktig fördel. Inom vattenförvaltningsarbetet ska helvatten analyseras för att uppföljning mot gränsvärden ska kunna genomföras.

Flera studier har visat att den ämnesspecifika upptagshastigheten på de passiva provtagarna, som bestäms experimentellt och som halterna beräknas från, kan variera relativt mycket beroende av miljövariabler så som flödehastighet, vattentemperatur, pH, salinitet, partikelmängd och partikelsammansättning, samt påväxt. De medelhalter som beräknas från passiva provtagare är därmed baserade på ett antal antaganden och bör betraktas som semi-kvantitativa, vilket kan ge svårigheter vid tolkning av resultaten i förhållande till olika gränsvärden.

En annan aspekt att beakta vid användning av passiva provtagare är att sorptionshastigheter måste bestämmas specifikt för varje substans vilket innebär att nya kalibreringsförsök behöver göras ifall nya substanser ska inkluderas i metoden. Att använda publicerade värden från tidigare kalibreringsexperiment för passiva provtagare innebär stora osäkerheter. Ifall man överväger att använda passiva provtagare bör man först bedöma om metoden är tillräckligt exakt för att besvara de frågor man har. I Havs- och vattenmyndighetens vägledning för tillämpning av HVMFS 2013:19 anges att passiv provtagning ska ses som en komplementär metod och att klassificering utifrån passiv provtagning bör göras med försiktighet, om inga andra data finns att tillgå. Som skäl till detta anges framförallt att en passiv provtagare inte tar upp den partikelbundna fraktionen samt att man behöver beakta om provtagaren har validerats för den aktuella substansen.

Eftersom TIMFIE är en ny metod finns ännu ingen vägledning eller praxis för huruvida resultaten kan användas för statusklassificering inom vattenförvaltningen. Vi ser dock inga hinder till detta då TIMFIE-metoden tar hänsyn till den totala koncentrationen inklusive partikelbunden fraktion samt kan valideras enligt gängse metoder. TIMFIE-metoden har utvecklats med målet att ha en multimetod som täcker in så många som möjligt av relevanta bekämpningsmedel i vatten. I dagsläget kan ett 90-tal substanser analyseras med metoden med god kvalitet.

Det finns många fördelar med tidsintegrerad provtagning men momentanprovtagning kommer troligen även i fortsättningen utföras i många studier på grund av enkelheten med provtagning och analys. I rapporten undersöktes hur resultaten från momentanprovtagning kan variera beroende på när på året man tar proverna, hur många prov som tas och med vilka tidsintervall. Som ”fallstudie” används

befintliga data från momentanprover tagna i Skivarpsån och Vege å under 2002-2017 inom ramen för den nationella miljöövervakningen.

Uppmätta summahalter i Vege å och Skivarpsån har varierat mer än hundrafalt, i Vege å mellan 0,21 µg/l och 26 µg/l och i Skivarpsån mellan 0,14 µg/l och 26 µg/l och det finns en viss säsongsvariation med högst summahalter uppmätta i juni och i oktober. Summahalter över 1 µg/l förekommer under hela perioden maj-november. I tidigare undersökningar har vi sett att det ofta är en eller ett fåtal substanser som utgör den största delen av en förhöjd summahalt. Vilka substanser det är varierar dock beroende på årstid då t.ex. glyfosat och isoproturon oftare förekommer i förhöjda halter på hösten och bentazon och MCPA i början på odlingssäsongen. Både Vege å och Skivarpsån ligger i Skåne och bilden kan se annorlunda ut i andra delar av landet, med en delvis annan användning av bekämpningsmedel.

En ofta återkommande fråga är hur många prover som behöver tas i ett vattendrag för att kunna göra en bra bedömning av eventuell bekämpningsmedelspåverkan. När det gäller momentanprover är detta en mycket svår fråga att svara på eftersom variationen i halter kan vara stor och förändringar kan ske mycket snabbt. Det leder till att halterna som uppmäts mer eller mindre är ett slumpmässigt urval av de halter som förekommer i vattendraget. Att endast utgå från ett fåtal momentanprov kan göra att bekämpningsmedelsbelastningen i ett vattendrag överskattas eller underskattas beroende på när proverna tas. Ett sätt att höja det vetenskapliga värdet från en kemisk analys av momentanprover, utan att totalkostnaderna blir orimligt höga, kan vara att samla in ett större antal delprov som slås ihop till ett samlingsprov vilket ger ett riktigare svar på medelkoncentrationen under en given period.

I denna rapport görs en statistisk bedömning av hur osäkerheterna minskar ju fler prover som tas. Detta görs genom något som kan kallas artificiell provtagning där uppmätta halter slumpmässigt dras från alla tillgängliga uppmätta halter, och medianhalter eller fyndfrekvens jämförs med dataunderlagets riktiga medianvärde eller fyndfrekvens. Detta görs för de fyra substanser som är oftast uppmätta över sina detektionsgränser i Skivarpsån och Vege å 2002-2017; BAM, bentazon, glyfosat och isoproturon samt för imidakloprid och cyprodinil som mer sällan detekterats. Resultaten visar att, för substanser som förekommer frekvent över sina detektionsgränser kan relativt få momentanprover räcka för att uttala sig om vanligt förekommande halter i ett vattendrag. För substanser med lägre fyndfrekvens är det vid några få prover mycket osäkert vilken fyndfrekvens man kommer att få för substansen, då det i vissa fall kan slumpa sig så att man får fynd i alla prover och i andra fall inte i något prov. Det specifika antalet prover som behöver tas för att få en bra uppskattning av förekomst eller representativa halter går således inte att ge ett entydigt svar på, då det helt beror på variationen i halter och vilka substanser som förekommer i de vattendrag som provtas.

Även vid vilken tid på året som proverna bör tas för att maximera möjligheterna att påvisa relevanta halter är svårt att svara entydigt på men lite grovt kan man säga att de högsta halterna av många enskilda substanser ofta uppmäts i samband med den period då substansen används inom lantbruket på stora arealer. Det är vanligast med förhöjda halter under tidig sommar och under början av hösten. Det finns dock substanser som används under andra delar av odlingssäsongen, t.ex. svampmedel i potatisodling som kan användas under större delen av sommaren.

3. English summary

Comparisons of sampling methods for pesticides in surface water

This report compares three different methods for sampling pesticides (plant protection products) in surface water; grab sampling, time-integrated passive sampling and a new time-integrated sampling method, called TIMFIE, developed within the SLU Centre for Pesticides in the Environment (CKB). The report also aims to shed light on what to consider when designing sampling projects and interpreting the results of various surveys.

The samples compared in the report were taken during a screening study of pesticides in surface water and groundwater in Sweden that CKB conducted in 2015, on behalf of the Swedish Environmental Protection Agency. In connection with this screening, sampling was extended in 7 of the watercourses, and other sampling methods were used to enable comparisons of the results between the methods. The extended sampling was carried out in Skivarpsån, Vege å, Råån, Saxån, Sege å, Svarteån and Hjälstaviken. TIMFIE sampling was performed weekly in three of the watercourses and passive sampling weekly in two watercourses and during four-week periods in six of the watercourses. Grab sampling was performed in all watercourses at the beginning and end of the periods when time integrated samples were collected with passive and TIMFIE sampling respectively.

The passive samplers used were of the type POCIS-HLB, which in a previous scientific study proved to be the most suitable sorbent for the analysis of modern pesticides. The TIMFIE sampler is a time-integrated, active (pumped) sampling technique, without the need for electricity or battery and has been developed within CKB in recent years. The TIMFIE sampler provides quantitative results and is based on traditional solid phase extraction that takes place continuously in the field. The TIMFIE sampler and the principles behind it have been published in a scientific article.

The comparisons between the sampling methods were made in pairs and on the same analyzed substances, locations and times. When comparing grab samples with the time-integrated passive and TIMFIE samples, grab samples collected both at the beginning and at the end of the time-integrated sample period were considered.

The number of detected substances in the passive samples was consistently much higher than in the grab samples. Regarding summed concentrations per sample, there was not as clear a difference between the methods. The summed concentrations were on average higher in the passive samples, but there were also samples where the mean summed concentrations in the grab samples were higher. Measured concentrations for individual substances were generally higher in the passive samples (on average 2.6 times higher for 4-week samples and 3.6 times higher in the weekly samples), but this varied widely between different substances and there were also substances where the concentrations were higher in the grab samples. See section 5.1.1.

When comparing grab samples with TIMFIE samples, a similar pattern was seen as when compared with passive samples. The number of detected substances was consistently higher in TIMFIE, but for summed concentrations the difference between the methods was not as clear and there were also cases where the mean summed concentrations in the grab samples were higher. Measured concentrations for individual substances were on average 1.6 times higher in the TIMFIE samples. See section 5.1.2.

When comparing the two time-integrated methods, passive and TIMFIE sampling, minor differences were seen in the number of substances detected. In general, it was not possible to say that any of the

methods detected more substances. Summed concentrations were higher in all passive samples except one, compared to TIMFIE. Measured concentrations for individual substances were on average 2.1 times higher in the passive samples than in the TIMFIE samples, but it varied a lot between different substances. See section 5.1.3.

Time-integrated samples generally provide a greater chance of detecting more substances than grab samples. This is partly because they can extract all the substances that occur during the time the sample is taken and partly because the time-integrated methods compared in this report also have lower detection limits than the method used for grab samples. However, for the summed concentrations, we did not see an equally clear difference between the time-integrated methods and grab sampling. This may be because the low detection limits for the time-integrated samples may cause many of the detected substances to be measured at low concentrations and thus only contribute marginally to the summed concentrations.

Time-integrated sampling methods such as TIMFIE and passive samplers provide an average concentration for the sampled period, which is useful for evaluating the chronic risks to aquatic organisms. However, with both grab samples and time-integrated samples, you risk underestimating the highest concentrations, which can have an impact on the acute risks. In order to capture the highest concentrations, some type of sampling that is controlled by rainfall or water flow is required. In this study no such sampling equipment was used.

When sampling with passive samplers, only the fraction of the substance dissolved in the aqueous phase is sorbed and not the fraction which is attached to particles. In the case of grab sampling or sampling with TIMFIE, however, the particles are included in the analysis, which is an important advantage. According to the EU Water Framework Directive, the whole water sample, including the particle bound fraction, must be analyzed for organic substances for comparisons to environmental quality standards.

Several studies have shown that the substance-specific uptake rates of the passive samplers, which are determined experimentally and from which the concentrations are calculated, can vary considerably depending on environmental variables such as flow rate, water temperature, pH, salinity, particle quantity and composition, and growth of biofilms. The mean concentrations calculated from passive samplers will therefore be based on different assumptions and should be considered semi-quantitative, which may present difficulties in interpreting the results in relation to different water quality objectives.

Another aspect to consider when using passive samplers is that sorption rates must be determined specifically for each substance, which means that new calibration experiments need to be made if new substances are to be included in the method. Using published values from previous calibration experiments for passive samplers entails major uncertainties. If you are considering using passive samplers, you should first determine if the method is sufficiently accurate to answer the questions you ask. The Swedish Agency for Marine and Water Management states in a guidance document that passive sampling should be seen as a complementary method and that status classification according to the EU Water Framework Directive based on passive sampling should be done with caution, if no other data is available. A major reason they mention for this, is that a passive sampler does not sorb the particle bound fraction and that it is necessary to consider whether the sampler has been validated for the substance in question.

As TIMFIE is a new method, there is as yet no guidance or practice as to whether the results can be used for status classification within water management. However, we do not see any obstacles to this

as the TIMFIE method takes into account the total concentration, including the particle bound fraction, and can be validated according to conventional methods. The TIMFIE method has been developed with the aim of having a multimethod that covers as many as possible of relevant pesticides in water. At present, around 90 substances can be analyzed with good quality.

There are many advantages of time-integrated sampling, but grab sampling will probably continue to be performed in many studies due to the simplicity of sampling and analysis. In this report we investigated how the results from grab sampling can vary depending on when during the year the samples are taken, how many samples are taken and at what time intervals. As a "case study", grab samples taken in two rivers included in the Swedish environmental monitoring program, Skivarpsån and Vege å, from 2002-2017 were used.

Measured summed concentrations of pesticides in Vege å and Skivarpsån have varied more than a hundredfold, in Vege å between 0.21 µg/l and 26 µg/l and in Skivarpsån between 0.14 µg/l and 26 µg/l and there is some seasonal variation with the highest summed concentrations measured in June and October. Summed concentrations above 1 µg/l occur throughout the period May-November. In previous investigations we have seen that it is often one or a few substances that make up the largest part of an elevated summed concentration. However, which substances this is will vary depending on the season. For example, glyphosate and isoproturon are more commonly found at elevated concentrations in the fall and bentazone and MCPA at the beginning of the growing season. Both Vege å and Skivarpsån are located in Skåne in the southernmost part of Sweden and the situation may look different in other parts of the country, with a partly different use of pesticides.

A frequently asked question is how many samples need to be taken in a stream to be able to make a good assessment of pesticide levels. When it comes to grab sampling, this is a very difficult question to answer as the variation in concentrations can be large and changes can take place very quickly. As a result, the concentrations measured are more or less a random selection of the concentrations present in the watercourse. Using only a few grab samples can cause the pesticide levels in a stream to be overestimated or underestimated depending on when the samples are taken. One way to increase the scientific value from a chemical analysis of grab samples, without the total costs being unreasonably high, may be to collect a larger number of sub-samples that are combined into a pooled sample which gives a more accurate answer to the average concentration in a given period.

In this report, a statistical assessment is made of how the uncertainties decrease the more samples taken. This is done through what can be called artificial sampling where measured concentrations are randomly sampled from all available measured concentrations, and the median concentration or detection frequency is compared to the true median value or detection frequency of the data set. This is done for the four substances that are most commonly measured above their detection limits in Skivarpsån and Vege å in 2002-2017; BAM, bentazone, glyphosate and isoproturon as well as for imidacloprid and cyprodinil which are less frequently detected. The results, presented in section 5.2.4., figures 25 and 27, show that for substances that occur frequently above their detection limits, relatively few grab samples may be sufficient to estimate common concentrations in a watercourse. For substances with lower detection rates, the frequency is very uncertain when taking few samples, since in some cases the substance might be found in all samples and in other cases not in any sample. The specific number of samples that need to be taken to obtain a good estimate of occurrence or representative concentrations cannot be given a clear answer as it is entirely dependent on the variation in concentrations and the substances present in the watercourses being tested.

Also at what time of year the samples should be taken to maximize the ability to detect relevant concentrations is difficult to answer unambiguously but roughly speaking the highest concentrations of many individual substances are measured in connection with the period when the substance is applied on larger areas. In Sweden elevated concentrations are most common during early summer and early autumn. However, there are substances used during other parts of the growing season, e.g. fungicides in potato cultivation that can be used during most of the summer.

4. Inledning

Resultat från den nationella miljöövervakningen av bekämpningsmedel (växtskyddsmedel) i ytvatten och sammanställningar av provresultat från annan provtagning visar att bekämpningsmedel förekommer frekvent i ytvatten i Sverige. I denna rapport undersöks skillnader mellan olika provtagningsmetoder för bekämpningsmedel i ytvatten och vilka för- och nackdelar som finns med de olika metoderna.

Inom den nationella miljöövervakningen av bekämpningsmedel används framförallt automatiska provtagare vid provtagning i mindre vattendrag (så kallade typområden). Dessa tar vattenprover med cirka 90 minuters intervall som sedan samlas ihop till ett prov per vecka, som därmed ger ett mått på genomsnittliga halter av olika substanser under veckan. Inom svensk vattenförvaltning och arbetet med EU:s ramdirektiv för vatten finns behov av att provta många olika vattendrag, med avseende på bland annat bekämpningsmedel, och installation av automatisk provtagningsutrustning är där inget alternativ, både på grund av kostnader, tidsåtgång och praktiska svårigheter. Den övervägande delen av denna provtagning av bekämpningsmedel i ytvatten sker därför med så kallad momentan provtagning vilket innebär att en flaska förs ner i vattnet och fylls. Detta ger en ögonblicksbild av vilka bekämpningsmedel som fanns i vattnet vid den tidpunkt då provet togs, och generella slutsatser om förekomst och halter kan vara svåra att dra. På grund av att halter av bekämpningsmedel i ett vattendrag kan variera mycket under kort tid så finns därför ett intresse för att utforska andra provtagningsmetoder så som olika typer av tidsintegrerad provtagning och flödesstyrd provtagning, för att bättre fånga haltvariationerna i vattnet.

I den nationella miljöövervakningen av bekämpningsmedel ingår förutom fyra typområden även två lite större åar, Skivarpsån och Vege å i Skåne. I åarna tas momentanprover 2 gånger per månad under maj och juni och 1 gång per månad under juli-november.

Under 2015 genomförde CKB, på uppdrag av Naturvårdsverket, en stor screening av bekämpningsmedel i ytvatten och grundvatten där 46 vattendrag provtogs (Boström et al., 2016). I samband med denna screening sågs en chans att utöka provtagningen och även använda andra provtagningsmetoder för att kunna jämföra resultaten mellan metoderna.

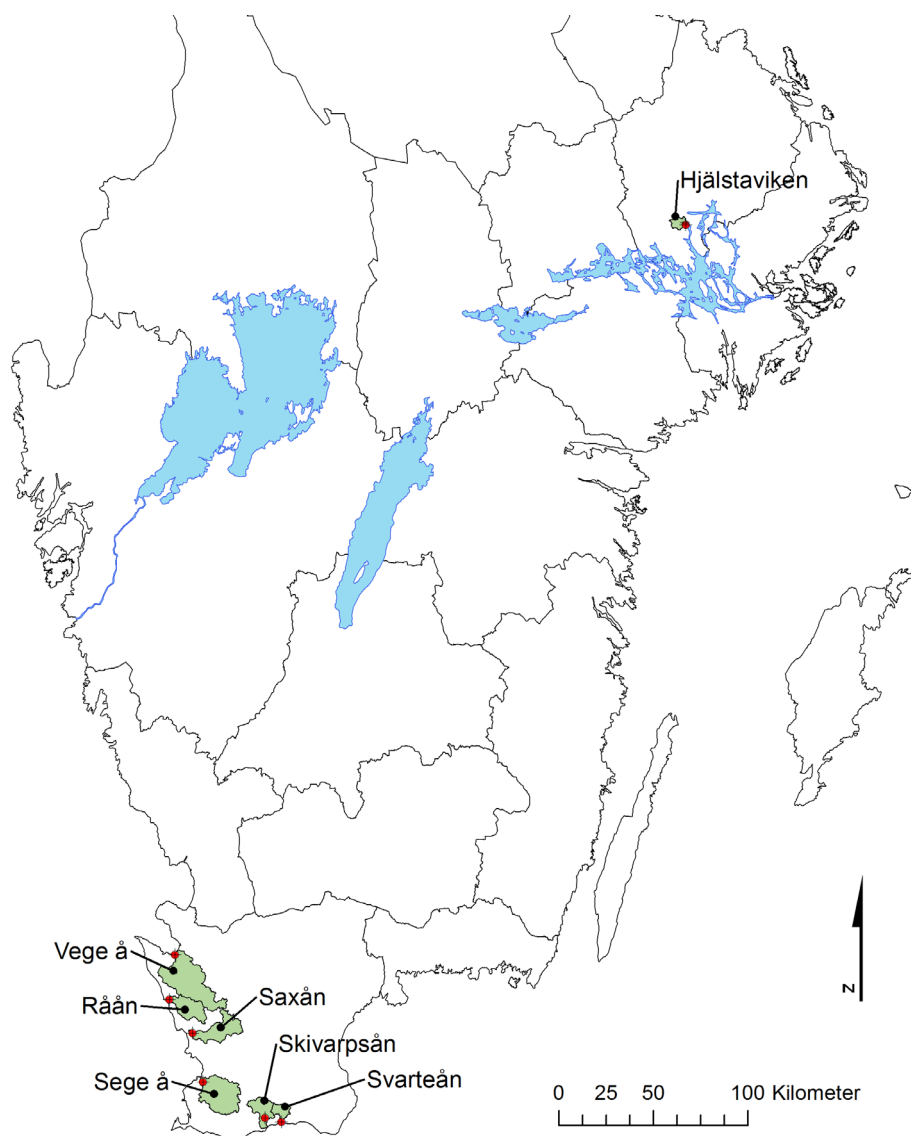
Denna rapport syftar till att jämföra tre olika provtagningsmetoder för bekämpningsmedel i ytvatten: momentan provtagning, tidsintegrerad passiv provtagning och en ny tidsintegrerad aktiv (pumpad) provtagningsmetod som utvecklats inom CKB, kallad TIMFIE. Rapporten syftar även till att belysa vad man bör tänka på då man utformar provtagningsprojekt och tolkar resultaten från olika undersökningar. Ett resonemang förs också om olika provtagningsförfaranden i relation till minimikraven i vattenförvaltningsförordningen.

5. Materiel och metod

4.1 Studiens upplägg

En översikt över alla prover som jämförs i denna rapport visas i Tabell 1. I Figur 1 har provtagningspunkterna och motsvarande avrinningsområden markerats ut. Provtagningen i Skivarpsån och Vege å utfördes med momentanprovtagning en gång i veckan under maj och juni samt från mitten av september till mitten av oktober. Under juli togs ett prov. TIMFIE-provtagare låg ute veckovis under samma period och passiva provtagare låg ute både veckovis samt under tre fyraveckors-

perioder. I fyra ytterligare vattendrag (Råån, Saxån, Sege å och Svarteån) togs momentanprover en gång per månad under tidsperioden (förutom i augusti) samt passiva provtagare i tre fyraveckorsperioder, och i ett annat vattendrag (Hjälstavikens nordvästra inlopp, i rapporten benämnt Hjälstaviken) togs momentanprover och veckovisa TIMFIE-prover.



Figur 1. Karta över södra Sverige med avrinningsområden (gröna fält) och provtagningspunkter (röda punkter) utmärkta för Hjälstaviken, Råån, Saxån, Sege å, Skivarpsån, Svarteån och Vege å. De svarta linjerna visar länsgränserna.

Tabell 1. Översikt av prover med provtagningsdatum och -metod i de 7 år som ingick i studien. M = momentanprov, T = TIMFIE, P = passiv provtagare. Proverna togs i vissa fall 1-2 dagar före eller efter angivet datum p.g.a. provtagarnas förutsättningar. Angivet datum är slutdatum för TIMFIE och passiva prover.

Datum		04 maj	11 maj	18 maj	25 maj	01 jun	08 jun	15 jun	22 jun	29 jun	06 jul	13 jul	14 sep	21 sep	28 sep	05 okt	12 okt
Veckonr		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	38	39	40	41	42
Vege å	Momentan		M	M	M	M	M	M	M	M	M		M		M	M	M
	Passiv		P						P					P			
	TIMFIE		P	P	P	P	P	P	P	P	P		P	P	P	P	
Skivarpån	Momentan		M	M	M	M	M	M	M	M	M		M	M	M	M	M
	Passiv		P						P					P			
	TIMFIE		P		P	P	P	P	P	P	P		P	P	P	P	
Saxån	Momentan		M		M		M				M		M			M	M
	Passiv		P						P					P			
	TIMFIE		T	T	T	T	T		T	T			T		T	T	
Sege å	Momentan		M				M				M		M				M
	Passiv		P						P					P			
Svarteån	Momentan		M				M				M		M				M
	Passiv		P						P					P			
Råån	Momentan		M				M				M		M				M
	Passiv		P						P					P			
Hjälstaviken	Momentan		M	M			M	M			M	M		M	M	M	
	TIMFIE		T	T			T				T		T	T	T		

4.2 Provtagnings- och analysmetoder

I detta avsnitt beskrivs de grundläggande principerna för de tre olika provtagningsmetoderna momentanprovtagning, passiv provtagning och TIMFIE-provtagning, samt efterföljande kemiska analyser så som de har utförts i den här studien. Alla prover analyserades på laboratoriet för organisk miljö kemi (OMK) vid Institutionen för vatten och miljö, SLU. Analysmetoderna som används för momentanproverna är ackrediterade av SWEDAC och laboratoriet deltar regelbundet i internationella interkalibreringar. TIMFIE-metoden är ännu inte ackrediterad men har validerats enligt samma principer som för de ackrediterade metoderna. Metoden för analys av de passiva provtagarna är inte validerad.

4.2.1 Momentanprovtagning

Momentanprovtagningen skedde genom att en glasflaska sänktes ner i vattnet ca 10 cm under ytan och fylldes. För analys av glyfosat och AMPA användes istället en plastflaska för att undvika risken för adsorption till glasytor. Provtagarna instruerades att försöka ta proverna en bit ut i vattenfåran, att undvika att röra upp sediment från botten samt att ta provet uppströms från där de stod. Proverna analyserades senare med OMK-laboratoriets fyra ackrediterade standardmetoder för analyser av vattenprover (Tabell 2), vilket för 2015 års prover omfattade 131 olika substanser. Alla metoder ger en totalkoncentration för varje substans i ”helvatten” d.v.s. även den fraktion som är bunden till partiklar ingår i analysen. Metoderna som används på OMK-laboratoriet valideras kontinuerligt genom tillsatsförsök till de faktiska proverna som analyseras. Detta sker till ett stort antal vatten med hög relevans för verksamheten och resultaten utvärderas årligen. Alla LC-metoderna (OMK 57, 58 och 59) är baserade på så kallad online-extraktion, vilket innebär att en, i sammanhanget, relativt stor volym provvatten (0,5 ml) injiceras på analysinstrumentet och substanserna extraheras på en liten fastfaskolonn. Efter detta extraktionssteg styrs vätskeflödet in på analyskolonnen och den kromatografiska separationen och efterföljande masspektrometriska detektionen sker som vanlig LC-MS/MS. Denna metodik är enkel och snabb och ger i de allra flesta fall tillräckligt låga detektionsgränser och lämpar sig därför väl för rutinmässig miljöövervakning.

Tabell 2. Analysmetoder som är ackrediterade för analys av bekämpningsmedel i vatten, vid laboratoriet för organisk miljö kemi, SLU. Antal substanser avser det antal som ingick under 2015

Analysmetod	Antal substanser	Typ av substanser	Detektionsmetod**
OMK 51	25	Opolära/Semipolära	GC-MS
OMK 57*	90	Semipolära/polära	LC-MS/MS
OMK 58*	16	Semipolära/polära (sura)	LC-MS/MS
OMK 59	2	Glyfosat, AMPA	LC-MS/MS

* Jansson & Kreuger, 2010

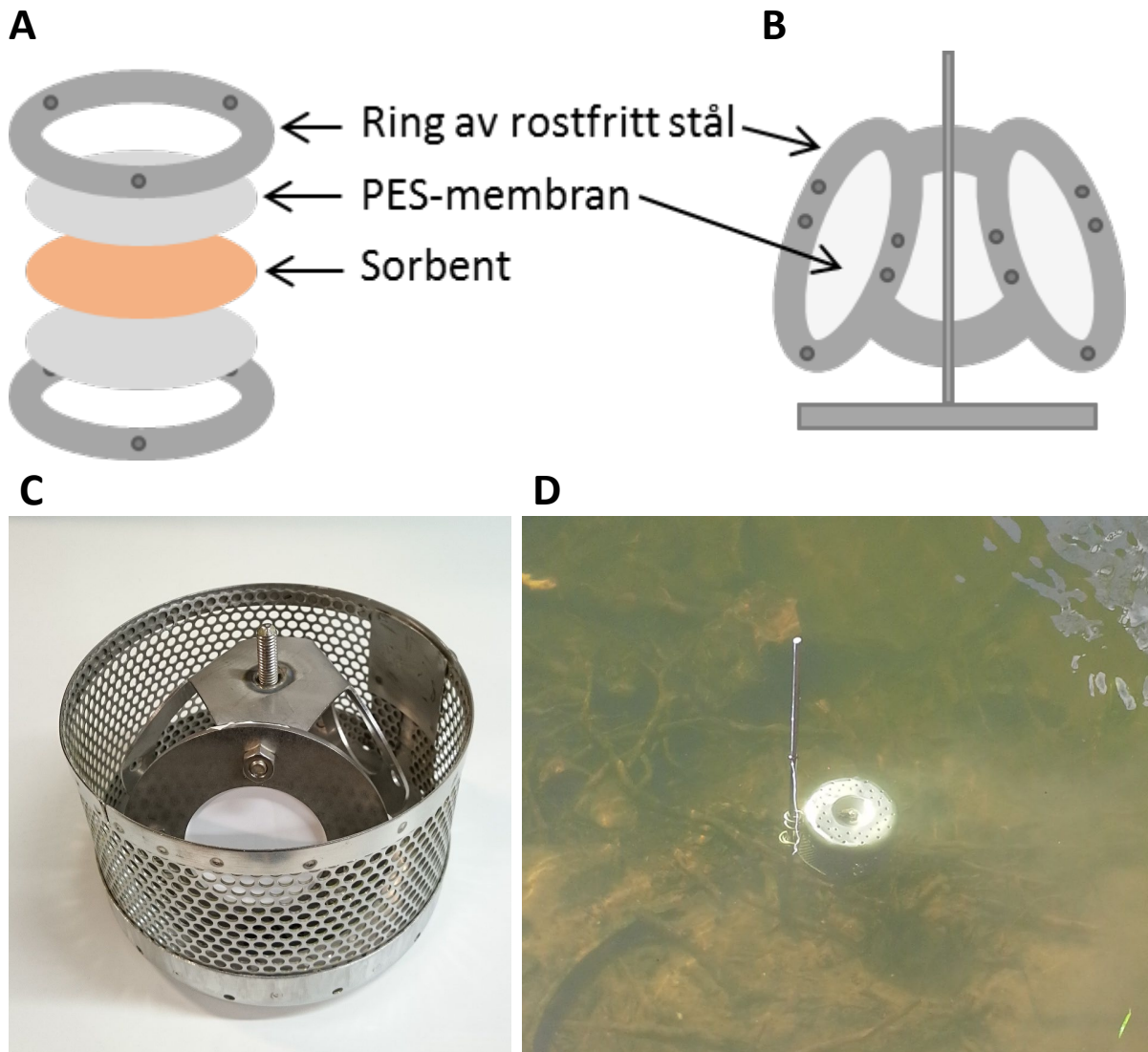
** GC-MS: Gaskromatografi med masspektrometrisk detektion, LC-MS/MS: vätskekromatografi följt av detektion med tandem masspektrometri.

Analysmetoderna OMK 57 och OMK 58, som användes för de momentana proverna, användes även för extrakten från passiva prover och TIMFIE-prover, vars principer beskrivs nedan. Skillnaden är att för de passiva och TIMFIE-proverna så sker förutom online-extraktionen även en extraktion och uppkoncentrering i fält, vilket resulterar i lägre detektionsgränser för merparten av de jämförda substanserna. Viktigt att notera är att det är fullt möjligt att göra motsvarande extraktion av en större

mängd vatten även på de momentana proverna. Man kan t.ex. extrahera 300 ml vatten och få ett slutextrakt på 3 ml från vilket 0,5 ml injiceras enligt metoden. Teoretiskt får man då en förkoncentrering och motsvarande sänkning av detektionsgränser med 100 ggr vilket kan jämföras med förkoncentreringen erhållen med TIMFIE som är 10 ggr. Detta extra, manuella extraktionssteg skulle dock innebära mycket mera jobb och är normalt sett inte resursmässigt eller ekonomiskt försvarbart.

4.2.2 Passiv provtagning

De passiva provtagarna som användes i denna studie består av ett sorberande material (sorbent), som bekämpningsmedlen kan sorbera till, som fixeras mellan två polyetersulfon(PES)-membran (Figur 2 A) och placeras på en hållare för en till tre provtagare (Figur 2 B). Hållaren sattes sedan i en kassett (Figur 2 C) som sattes ner i vattendraget (Figur 2 D) och lämnades i en respektive fyra veckor innan provtagarna skickades in till laboratoriet för analys. Sorbentet som användes var av typen POCIS-HLB (Polar Organic Chemical Integrative Sampler med HLB-sorbent), även kallad POCIS-A, vilket bedömts vara det bäst lämpade av fem olika sorbenter som testats för moderna bekämpningsmedel i en tidigare vetenskaplig studie (Ahrens et al., 2015).



Figur 2. Passiv provtagare av typen POCIS. Ett sorberande material (sorbent) fixeras mellan två polyetersulfon(PES)-membran (A) och placeras på en hållare för en till tre provtagare (B). Hållaren sätts i en kassett (C) som sätts ner i vattendraget (D). Figur A och B modifierade från Ahrens et al. (2016). Foto C av Gustaf Boström och foto D av Therese Nanos.

Analysen av passiva provtagare baseras på att den mängd (massa) av en substans som har bundit till sorbentet i provtagaren bestäms. Därefter uppskattas halten av substansen i vattnet baserat på fördefinierade värden för sorptionshastigheten för respektive substans. I en studie som utfördes innan detta projekt gjordes laboratorieförsök där sorptionshastighet och partitionskoefficient mellan den passiva provtagaren och vattnet som användes i försöket beräknades för 124 olika substanser. För analyserna i detta projekt inkluderades 82 av substanserna, motsvarande delar av analyspaketet OMK 57, för vilka en halt kunde beräknas (baserat på laboratorieförsöket) och som fungerar med POCIS-HLB. För mer detaljer angående försöken, se Ahrens et al. (2015) och Ahrens et al. (2016). I Ahrens et al. (2018) gjordes även tester i fält samt jämförelser med resultat från den tidsintegrerade automatiska provtagningen som bedrivs inom den nationella miljöövervakningen.

I korthet bestämdes sorptionshastigheten för olika substanser genom att de passiva provtagarna sänktes ner i akvarium med vatten från Fyrisån till vilket en känd mängd pesticider hade tillsatts. Försöken gjordes i rumstemperatur och vattnet hölls i rörelse (flödet var ~10 cm/s) med elektriska pumpar. För att minimera risken för nedbrytning till följd av fotolys så gjordes försöken i mörker, genom att täcka in akvariet i svart plast. Provtagarna togs sedan ur akvarierna i duplikat efter 5, 11, 20 och 26 dagar för att bestämma den sorberade mängden av de olika substanserna. Halterna i akvariets vatten mättes också vid dag 0, 5, 11, 20 och 26. Utifrån förhållandet mellan koncentrationerna i vattnet och mängden som sorberats på provtagarna vid olika tidpunkter kan sedan en sorptionshastighet beräknas. Upptaget av ämnen på provtagaren kan teoretiskt delas in i tre faser. I en första fas är upptaget i stort sett linjärt, då desorptionen tillbaka till vattnet är försumbar. Detta fortsätter ungefär tills provtagaren är halvt mättad då den andra fasen med kurvlinjärt (avtagande) upptag börjar. I den tredje fasen är provtagaren i jämvikt med det omgivande vattnet då adsorptionen och desorptionen av ämnet är lika stort. I denna studie hade de flesta substanserna en kort linjär fas på ca 5-10 dagar och hade nått jämvikt vid mätningen efter 26 dagar. Se Figur 3 för upptagskurvor för ett urval av substanserna som undersöktes i Ahrens et al. (2015). I den här studien användes inga s.k. ”performance reference compounds” som kan användas för att försöka ta hänsyn till förändringar i upptagshastighet som kan uppkomma vid skiftande förhållanden i fält. Resultaten från sådana försök har haft begränsad framgång när det gäller den här typen av passiva provtagare för mer polära substanser (Harman et al., 2012, Fauvelle et al., 2017).

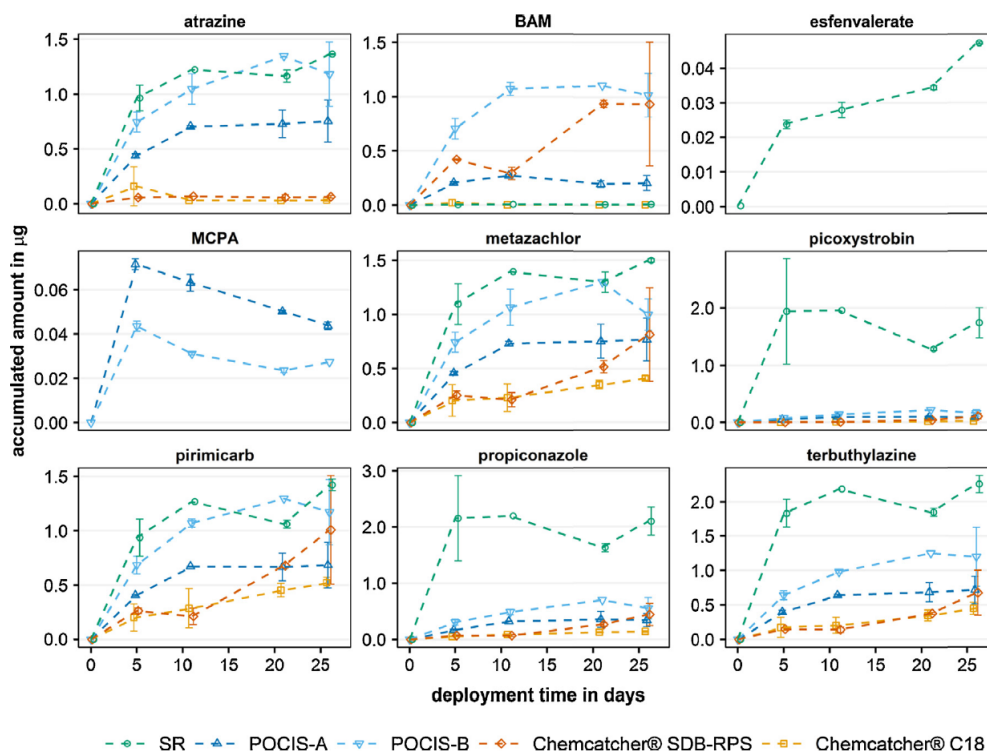


Fig. 1. Uptake profiles of selected pesticides in water (μg absolute) for silicone rubber (SR), polar organic chemical integrative sampler (POCIS)-A, POCIS-B, Chemcatcher[®] SDB-RPS, and Chemcatcher[®] C₁₈ at time intervals of 0, 5, 11, 20, and 26 days.

Figur 3. Figur på upptagningskurvor för ett urval av 9 substanser (från Ahrens et al., 2015). Det sorbent som användes i denna studie var av typen POCIS-HLB, visat som POCIS-A i figuren (mörkblå linjer).

De passiva provtagarna sorberar fraktionen av substanserna som är lösta i vattenfasen och inte den fraktion som kan vara bunden till partiklar, och ger alltså inte en analys av helvatten. Försöket som ligger till grund för alla haltberäkningar i de passiva proverna är alltså utfört vid ett tillfälle, med ett enda vatten, vid en temperatur, en flödes hastighet och en påväxtsituation, osv. Alla dessa parametrar varierar i själva verket stort under fältförhållanden, i olika lokaler och vid olika tillfällen, vilket medför att också relevansen för de uträknade sorptions hastigheterna varierar.

Då upptagseffektiviteten på sorbentet varierar stort mellan olika substanser blir koncentrationerna i de slutliga extrakten som analyseras på instrumenten mycket varierande. För att anpassa sig till analysinstrumentens linjära mätområden måste extrakten i allmänhet injiceras flera gånger, både ospädda, och spädda i olika steg, t.ex. 10 gånger och 100 gånger. Uppkoncentreringen är av stort värde då man söker låga spårhalter av intressanta ämnen, men behovet av spädningar ger också mycket extrajobb och ökar resultatens osäkerhet.

4.2.3 TIMFIE-provtagning

TIMFIE-provtagaren är en tidsintegrerad, pumpad provtagningsteknik som har utvecklats inom CKB under de senaste åren. TIMFIE-provtagaren och principerna bakom har publicerats i en vetenskaplig artikel (Jonsson et al., 2019). TIMFIE är en förkortning för Time Integrated Micro Flow In-line Extraction. Provtagaren består av en 100 ml plastspruta vars pistong dras ut och låses med en sprint. Detta ger ett kraftigt undertryck i sprutbehållaren vilket suger vatten från vattendraget vid ett mycket lågt, kontinuerligt flöde via en insugslang (PTFE), genom en kolonn för fastfasextraktion (SPE), av samma typ som används på laboratorier för extraktion av vattenprover, och vidare in i sprutan. För att reglera flödet genom SPE-kolonnen monteras en flödesrestriktor bestående av en plastledning (PEEK)

bundna till de partiklar som ingår i vattenprovet extraheras vid den efterföljande elueringen av SPE-kolonnen gör att TIMFIE-metoden ger en analys av helvatten.

TIMFIE-metoden har utvecklats med målet att ha en multimetod som täcker in så många som möjligt av relevanta bekämpningsmedel i vatten. I skrivande stund kan ett 90-tal substanser analyseras med god kvalitet, men för proverna som analyserades inom ramen för denna studie ingick 72 substanser. De substanser som ingick i TIMFIE-metoden är framförallt de som analyseras i metoden OMK 57.

TIMFIE-provtagaren erbjuder som nämnts ovan stor flexibilitet vad gäller applicering i fält, inte bara för olika typer av lite större vattendrag, utan även provpunkter som normalt sett är mycket svåra att hantera. Eftersom endast den lilla insugslangen som leder till SPE-kolonnen behöver vara under vattenytan och provflödet och totalvolymen är så små, kan TIMFIE-provtagaren även användas där det finns ytterst lite vatten, t.ex. i mycket små, grunda vattendrag eller i ledningar för dräneringsvatten, dagvatten eller avloppsvatten.

6. Resultat och analys

5.1 Jämförelse mellan provtagningsmetoder

I detta avsnitt jämförs resultaten från de tre olika provtagningsmetoderna - momentanprovtagning, passiv provtagning och TIMFIE-provtagning. Alla jämförelser mellan metoderna har gjorts utifrån minsta gemensamma nämnaren för de parvis jämförda provtagningsmetoderna, alltså utifrån samma analyserade substanser, lokaler och tidpunkter. Därför varierar antalet datapunkter mellan jämförelserna. Se Tabell 3 för en sammanfattning av hur många substanser som ingick i respektive metod i denna studie samt hur många av substanserna som är prioriterade ämnen, särskilda förorenande ämnen (SFÄ) eller inkluderade i EU:s bevakningslista samt spannet för detektions- och kvantifieringsgränser i de olika metoderna. Generellt är detektionsgränserna lägre i de tidsintegrerade metoderna tack vare uppkoncentreringen som sker vid extraktionen i fält. En motsvarande uppkoncentrering av momentanprover, alternativt vatten samlat på annat sätt, skulle kunna utföras på analyslaboratoriet för att erhålla lägre detektions- och kvantifieringsgränser även i den ackrediterade verksamheten. Detta skulle dock medföra betydligt mer jobb och de ackrediterade LC-MS/MS metoderna, baserade på on-line extraktion av en provvolym på endast 0,5 ml, ger för de allra flesta substanserna tillräckligt bra känslighet. I Bilaga 1 finns en tabell över alla substanser som ingick i respektive metod samt deras detektionsgräns och kvantifieringsgräns i metoderna. För substanser som är prioriterade ämnen eller SFÄ så visas även kvalitetskravet i Bilaga 1.

Tabell 3. Antal substanser som ingick i respektive metod i denna studie, samt antal av dessa som är prioriterade ämnen (Prio) eller särskilda förorenande ämnen (SFÄ) enligt HVMFS 2019:25 (HaV, 2019) eller står med på bevakningslistan (Bevakning) enligt kommissionens genomförandebeslut (EU) 2018/840 (EU, 2018), samt spannet för detektionsgränser (LOD) och kvantifieringsgränser (LOQ) i de olika metoderna, i µg/l.

	Momentan provtagning	Passiv provtagning	TIMFIE- provtagning
Antal substanser			
Totalt	131	82	72
Prio	21	9	10
SFÄ	12	7	5
Bevakning	6	5	5
LOD	0,0001 – 0,1	0,000004 – 0,05	0,0001 – 0,01
LOQ	0,001 – 0,25	-	0,0002 – 0,03

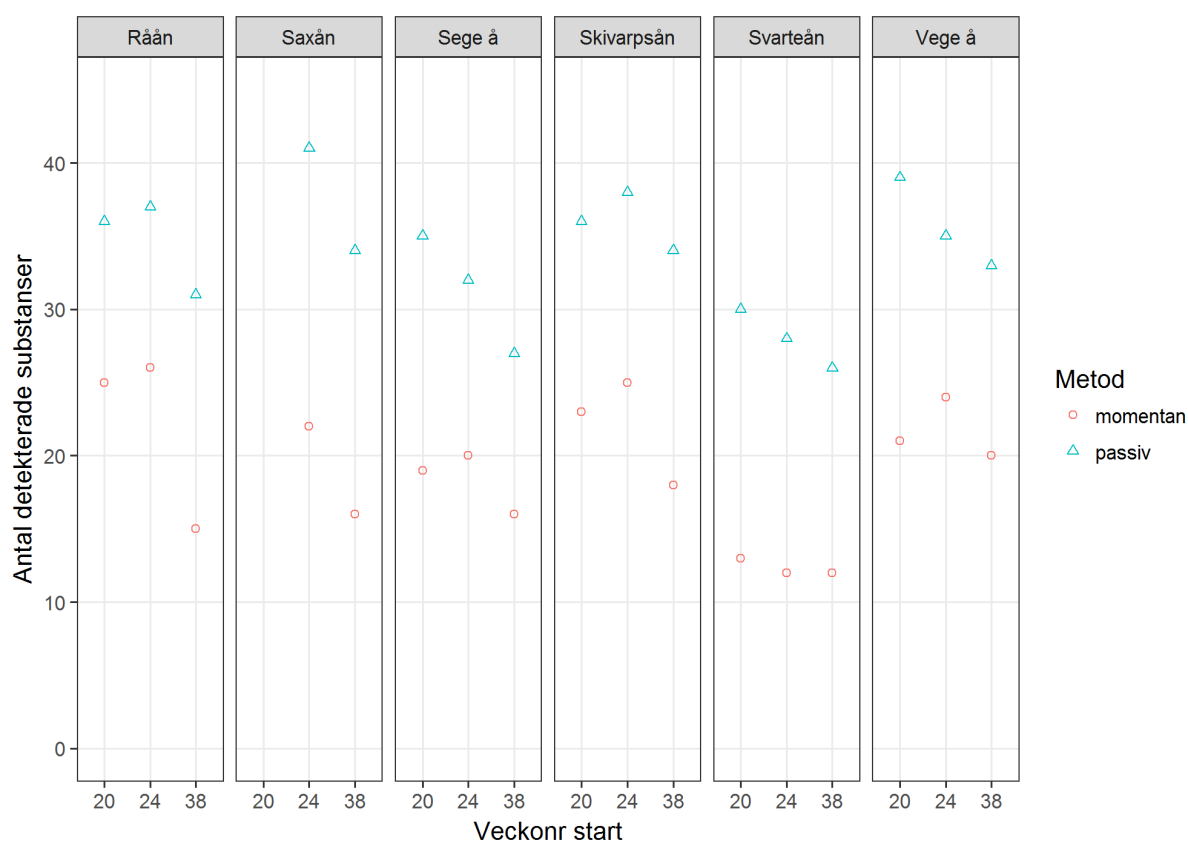
5.1.1 Momentanprovtagning kontra passiv provtagning

Fyra veckors provtagning

Passiva prover med fyra veckors provtagningstid togs i sex år i Skåne; Vege å, Skivarpsån, Råån, Saxån, Sege å och Svarteån, i maj, juni och september. Uppmätta halter och summahalter från de passiva proverna jämförs här med medelvärdet av momentanproverna som togs i början och slutet av dessa fyra veckor. För jämförelsen av antal detekterade substanser används, istället för ett medelvärde, antalet unika detekterade substanser när man lägger ihop de båda momentanproverna. Totalt ingår 17 datapar i jämförelsen.

De passiva fyraveckors-proverna analyserades för 82 olika substanser och alla dessa substanser var även inkluderade i analyserna av motsvarande momentanprover.

Antalet detekterade substanser är i genomsnitt nästan dubbelt så högt i de passiva proverna jämfört med momentanproverna (Figur 5 och Tabell 4). Medelvärdet för antal detekterade substanser i de passiva proverna är 33,6 och i momentanproverna 19,2. Antalet är avsevärt högre i alla de passiva proverna och detta beror troligen dels på att de passiva proverna är tidsintegrerade och dels på att detektionsgränserna för de passiva proverna är lägre. Eftersom de passiva provtagarna är tidsintegrerade över fyra veckor kan de sorbera alla substanser som förekommer i vattendraget under fyraveckors-perioden medan momentanproverna endast ger en chans att detektera substanserna som förekom vid provtagningstillfällena i början och slutet av perioden.



Figur 5. Antal detekterade substanser i prover tagna med passiva provtagare under fyra veckor (blå trianglar), jämfört med antalet unika detekterade substanser då man lägger ihop de två momentanproverna tagna i början och slutet av fyraveckors-perioden (röda ringar), uppdelat per provpunkt.

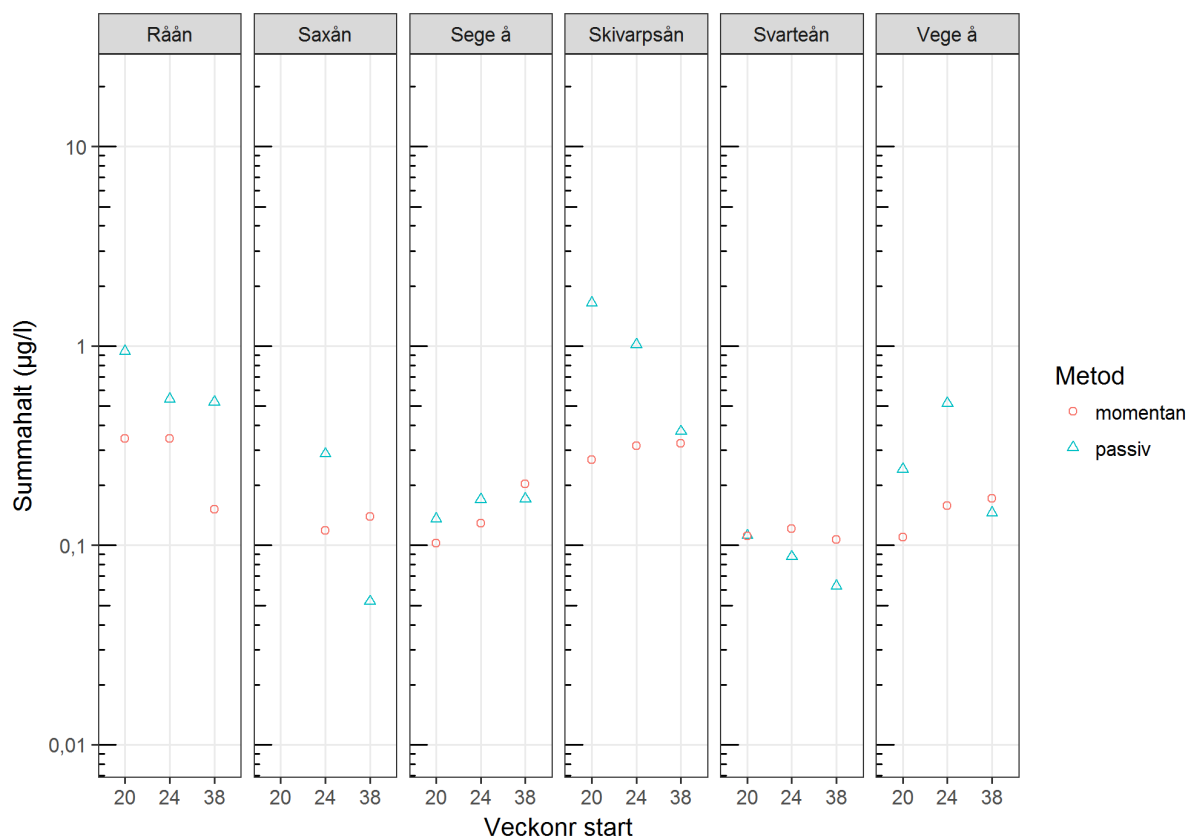
I Tabell 4 visas antalet substanser som detekterats med de olika metoderna, per provpunkt och fyraveckors-period. I tabellen visas även hur många av substanserna som detekterats med båda

metoderna eller bara med ena metoden. Man kan se att fler substanser har detekterats i de passiva proverna, men i alla parvisa jämförelser finns det 2-5 substanser som endast har detekterats i momentanproverna.

Tabell 4. Antal substanser som detekterats i prover tagna med passiva provtagare (4 veckor), i momentanprover tagna i början och slutet av fyraveckors-perioden eller med båda metoderna, per provpunkt och provtagningsperiod

Provpunkt	Råån			Saxån			Sege å			Skivarpsån			Svarsteån			Vege å		
	20	24	38	24	38	20	24	38	20	24	38	20	24	38	20	24	38	
Passiva provtagare	36	37	31	41	34	35	32	27	36	38	34	30	28	26	39	35	33	
Momentanprover	25	26	15	22	16	19	20	16	23	25	18	13	12	12	21	24	20	
Varav detektion gjordes i;																		
båda provtyperna	20	22	12	20	14	17	18	14	21	22	16	11	10	9	19	22	17	
endast passiva provtagare	16	15	19	21	20	18	14	13	15	16	18	19	18	17	20	13	16	
endast momentanprover	5	4	3	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	3	2	2	3	

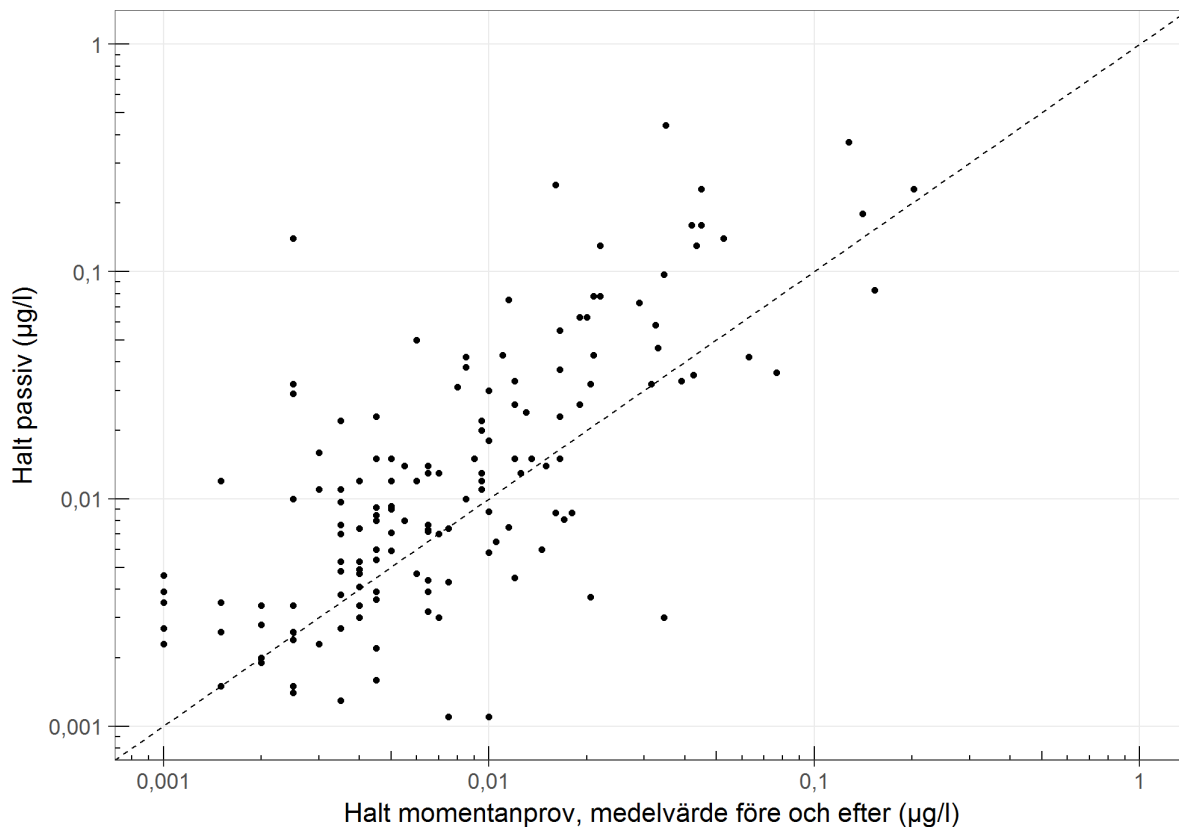
Summahalterna per prov (Figur 6) ger inte en lika tydlig skillnad mellan passiva provtagare och momentanprover som antal detekterade substanser. Medelvärde för passiva prover är 0,41 µg/l och för momentanprover 0,19 µg/l, så summahalterna är i genomsnitt dubbelt så höga i de passiva proverna, men vissa momentanprover har högre summahalter än motsvarande passiva prover. Anledningen till att ungefär dubbelt så många substanser detekteras i passiva prover men att summahalten inte konsekvent är högre, jämfört med momentan provtagning, kan bero på två saker. Dels att de passiva proverna analyseras med lägre detektionsgränser vilket leder till att många av de detekterade substanserna uppmäts i låga halter och ger ett litet bidrag till summahalterna. Dels kan det bero på att en eller ett fåtal substanser uppmäts i förhöjda halter i något av momentanproven, men att detta ”späds ut” i det passiva provet som tas kontinuerligt under fyra veckor.



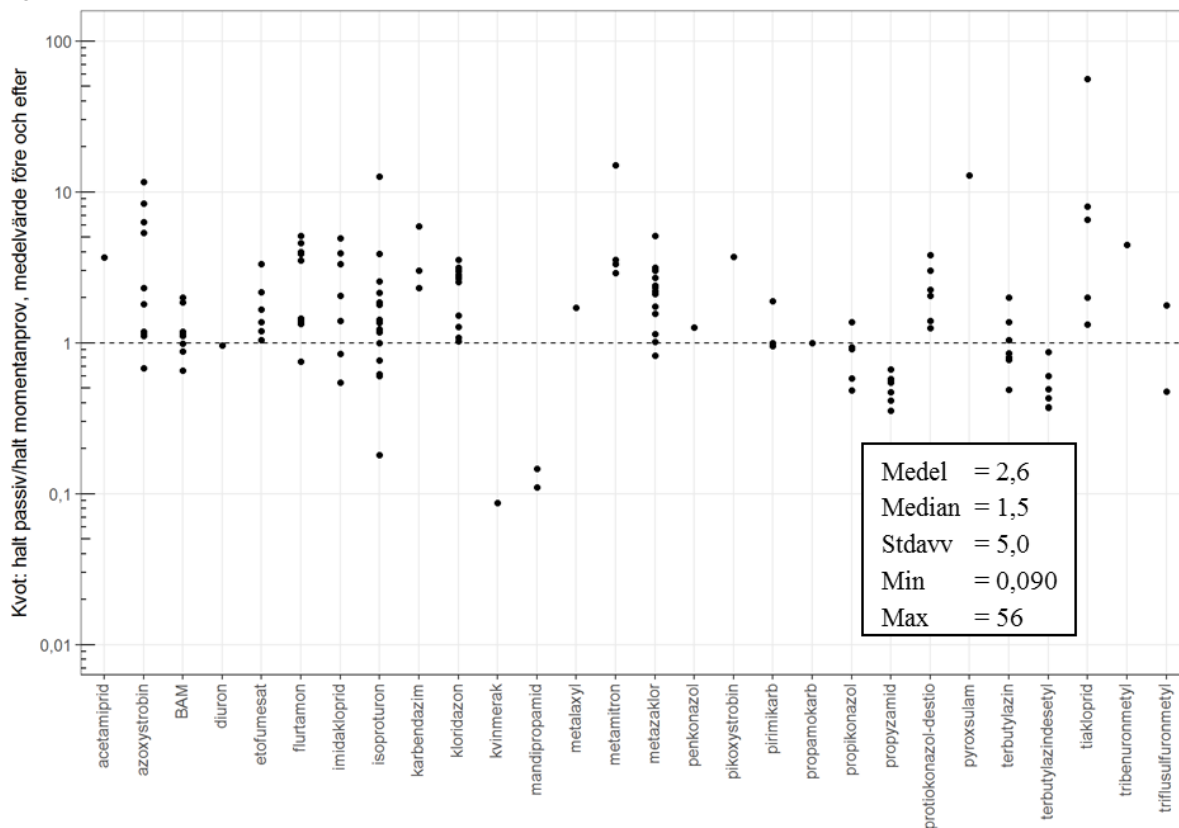
Figur 6. Summahalt i prover tagna med passiva provtagare under 4 veckor (blå trianglar), jämfört med medelvärdet i momentanprover tagna i början och slutet av fyraveckors-perioden (röda ringar), uppdelat per provpunkt. Summahalter är beräknade inklusive spårhalter. Notera att y-axeln är logaritmisk.

I Figur 7 ses enskilda substansers uppmätta halter i de passiva proverna jämfört med medelvärdet i momentanprover tagna i början och slutet av fyraveckors-perioden, för alla datapar där halten är högre än högsta detektionsgränsen för substansen i de båda metoderna. Man kan se att spridningen runt $x = y$ -linjen är relativt stor ($r = 0,72$ med 10-logaritmerade data) och att fler punkter är över linjen än under linjen, d.v.s. halten i det passiva provet är oftare högre än i det momentana provet.

I Figur 8 visas samma data, men som kvoter mellan halter uppmätta i de passiva proverna och i de momentana proverna, uppdelat per substans. Figuren visar att halten i de passiva proverna generellt är högre (i medel 2,6 gånger högre) men att det varierar mycket mellan olika substanser och att det även finns substanser där halterna är högre i de momentana proverna.



Figur 7. Halter för enskilda substanser i passiva prover jämfört med medelvärdet för momentanprover tagna i början och slutet av fyraveckors-perioden, för alla datapar med halter över högsta detektionsgränsen för substansen, i de båda metoderna. Den diagonala linjen visar $x = y$, d.v.s. där halten är lika hög i båda typerna av prover. Notera att båda axlarna är logaritmiska.



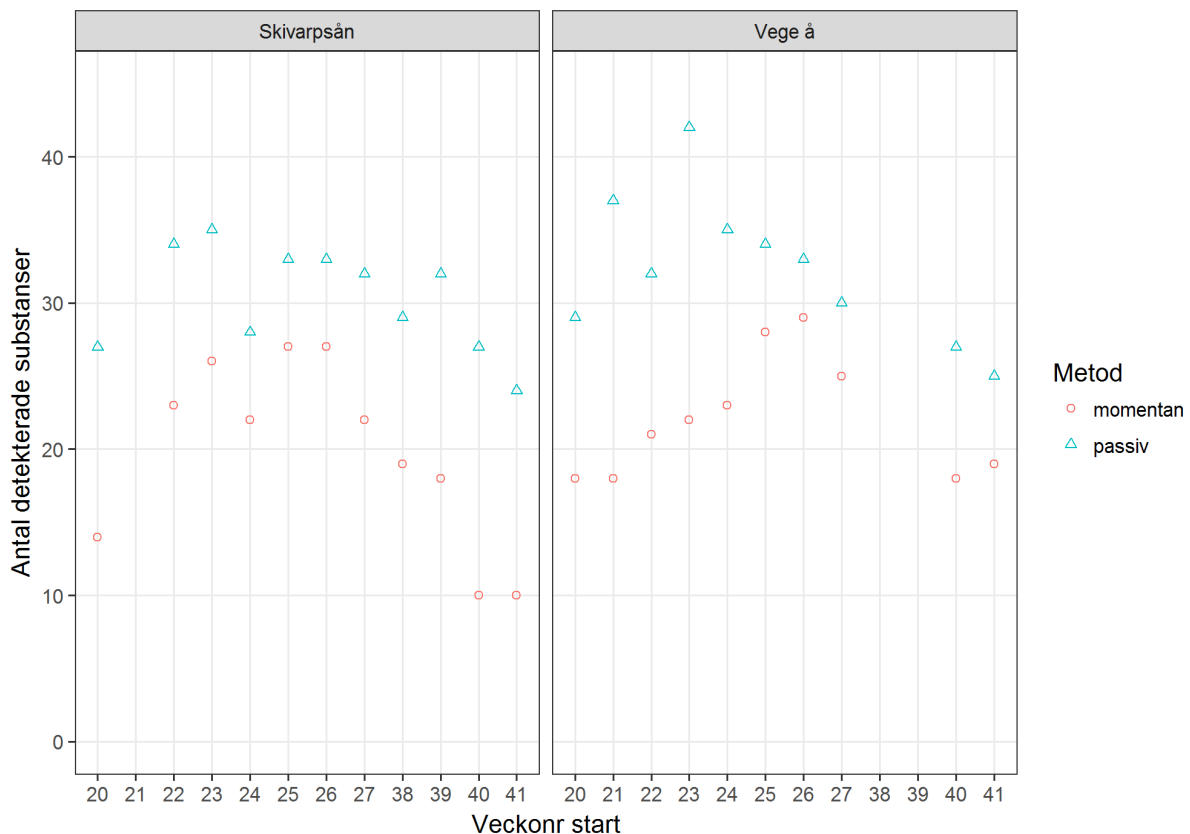
Figur 8. Kvoter mellan uppmätt halt i tidsintegrerade passiva prover (fyra veckor) och medelvärdet för momentanprover (tagna i början och slutet av fyraveckors-perioden), för alla substanser som detekterats med båda metoderna (halter över högsta detektionsgränsen för substansen, i de båda metoderna). Den streckade linjen visar kvoten 1, då halterna är lika. Notera att y-axeln är logaritmisk.

En veckas provtagning

Passiva prover togs även med en veckas provtagningstid i Skivarpsån och Vege å (Tabell 1) vilket möjliggör ytterligare jämförelser med den tätare momentanprovtagning som gjorts i dessa två vattendrag. Här görs jämförelserna av uppmätta halter och summahalter i de passiva proverna med de momentanprover som togs i början och slutet av veckan för respektive passivt prov. För jämförelsen av antal detekterade substanser används, istället för ett medelvärde, antalet unika detekterade substanser när man lägger ihop de båda momentanproverna. Totalt ingår 21 datapar i jämförelsen mellan momentanprovtagning och en veckas passiv provtagning.

De passiva enveckas-proverna analyserades för 82 olika substanser och 80 av dessa substanser var även inkluderade i analyserna av de motsvarande momentanproverna. Denna jämförelse bygger därmed på 80 gemensamma substanser.

Antalet detekterade substanser per prov var genomgående högre i de passiva proverna än i momentanproverna (Figur 9, Tabell 5), precis som sågs vid fyraveckorsprovtagningen. Medelvärdet för antal detekterade substanser i passiva prover var 31,3 och för momentanprover 20,9.



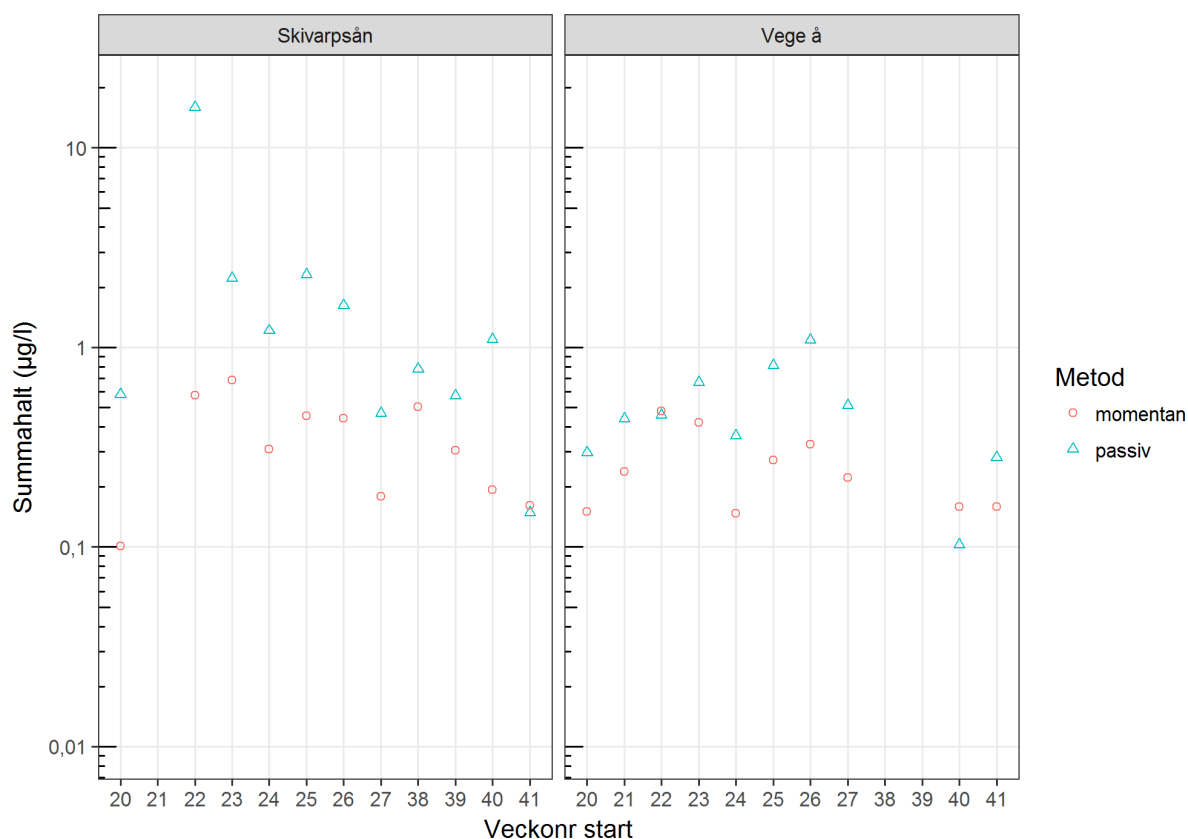
Figur 9. Antal detekterade substanser i prover tagna med passiva provtagare under en vecka (blå trianglar), jämfört med antalet unika detekterade substanser då man lägger ihop de två momentanproverna tagna i början och slutet av veckan (röda ringar), uppdelat per provpunkt.

I likhet med jämförelsen mellan fyra-veckors passiva prover och momentanprover har de flesta substanserna som detekterats i momentanproverna även detekterats i passiva prover, men i alla parvisa jämförelser finns det 2-5 substanser som bara detekterats i momentanproverna (Tabell 5).

Tabell 5. Antal substanser som detekterats i prover tagna med passiva provtagare (1 vecka), i momentanprover tagna i början och slutet av veckan eller med båda metoderna, per provpunkt och provtagningsperiod

Provpunkt	Skivarpsån											Vege å										
	20	22	23	24	25	26	27	38	39	40	41	20	21	22	23	24	25	26	27	40	41	
Passiva provtagare	27	34	35	28	33	33	32	29	32	27	24	29	37	32	42	35	34	33	30	27	25	
Momentanprover	14	23	26	22	27	27	22	19	18	10	10	18	18	21	22	23	28	29	25	18	19	
Varav detektion gjordes i;																						
båda provtyperna	12	21	24	20	24	22	20	17	16	6	7	15	15	19	20	21	25	25	22	14	14	
endast passiva provtagare	15	13	11	8	9	11	12	12	16	21	17	14	22	13	22	14	9	8	8	13	11	
endast momentanprover	2	2	2	2	3	5	2	2	2	4	3	3	3	2	2	2	3	4	3	4	5	

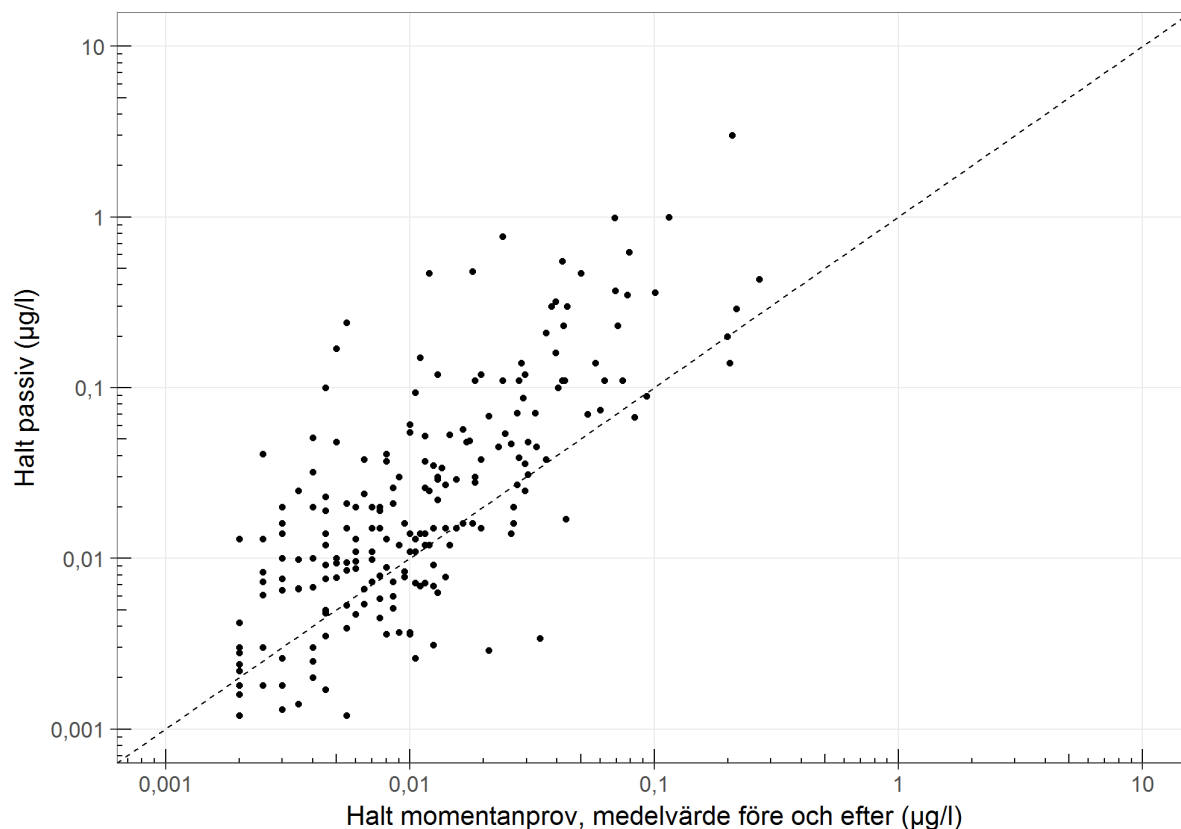
Summahalterna var generellt sett högre i de passiva proverna än i momentanproverna, dock var halterna i stort sett lika i två fall och något högre i momentanproverna i ett fall (Figur 10). Under hela provtagningsperioden var medelvärdet för summahalterna 1,5 µg/l i de passiva proverna och 0,31 µg/l i momentanproverna, dock drivs medelvärdet för de passiva proverna upp av att ett prov har en summahalt på 16 µg/l. Denna höga summahalt motsvaras inte av halterna i de momentanprov som tagits i början (0,21 µg/l) och slutet på veckan (0,94 µg/l). Den stora skillnaden mellan momentanproverna och det passiva provet kan bero på att halterna kortvarigt var kraftigt förhöjda någon gång under veckan men att detta inte var fallet då momentanproverna togs. Detta styrks av att TIMFIE-provet som togs under samma period också har en relativt hög summahalt (se Figur 18).



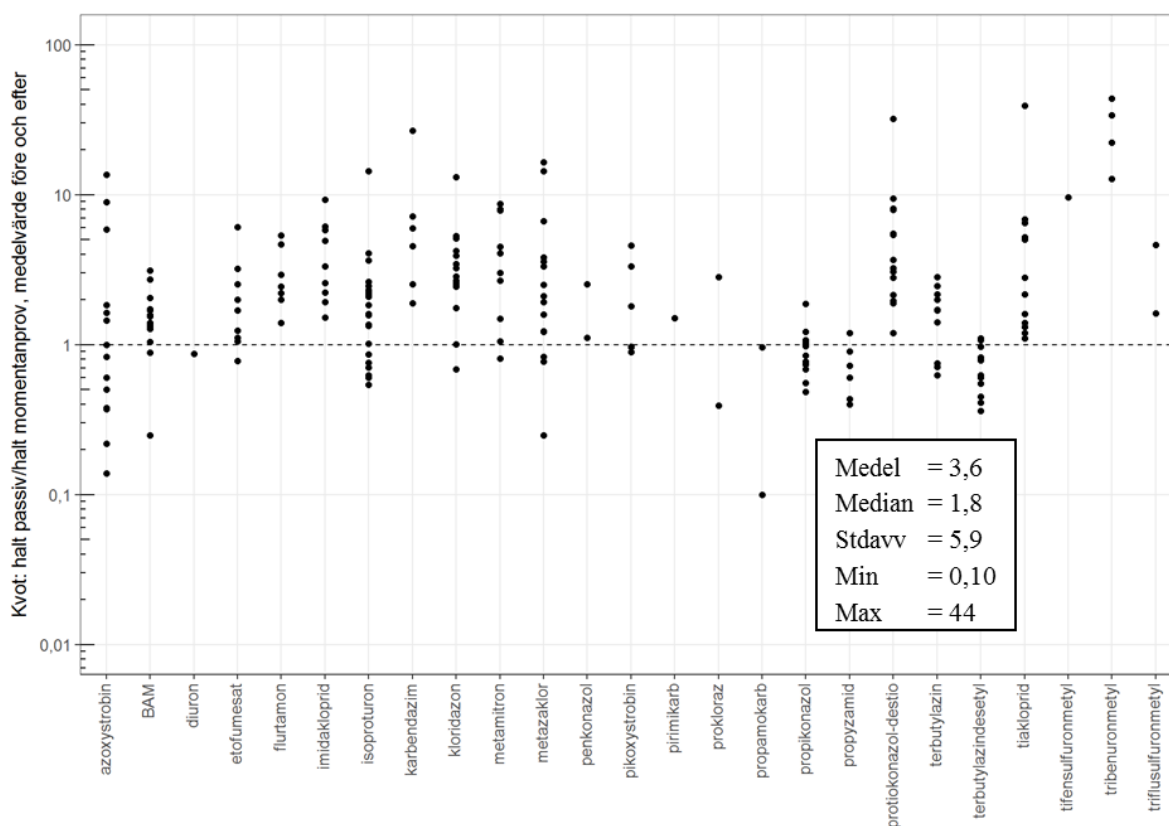
Figur 10. Summahalt i prover tagna med passiva provtagare under en vecka (blå trianglar), jämfört med medelvärdet i momentanprover tagna i början och slutet av veckan (röda ringar), uppdelat per provpunkt. Summahalter är beräknade inklusive spårhalter. Notera att y-axeln är logaritmisk.

I Figur 11 jämförs uppmätta halter för enskilda substanser i de passiva proverna med medelvärdet för momentanprover tagna i början och slutet av veckan, för alla datapar där halten är högre än högsta detektionsgränsen för substansen i de båda metoderna. Man kan se att spridningen runt $x = y$ -linjen är ungefär lika stor som när momentanprover jämfördes med fyra-veckors passiva prover ($r = 0,74$ med 10-logaritmerade data) och att även här är fler punkter över linjen (halten i det passiva provet är högre).

Kvoter mellan halter uppmätta i de passiva proverna och momentanproverna, uppdelat per substans (Figur 12) visar tydligt att halten i de passiva proverna generellt är högre (i medel 3,6 gånger högre). Kvoterna varierar dock mycket mellan olika substanser och det finns substanser (främst propyzamid och terbutylazindesetyl) där de uppmätta halterna oftare är högre i momentanproverna än i de passiva proverna.



Figur 11. Halter för enskilda substanser i passiva prover, tagna under en vecka, jämfört med medelvärdet för momentprover tagna i början och slutet av veckan, för alla datapar med halter över högsta detektionsgränsen för substansen, i de båda metoderna. Den diagonala linjen visar $x = y$, d.v.s. där halten är lika hög i båda typerna av prover. Notera att båda axlarna är logaritmiska.

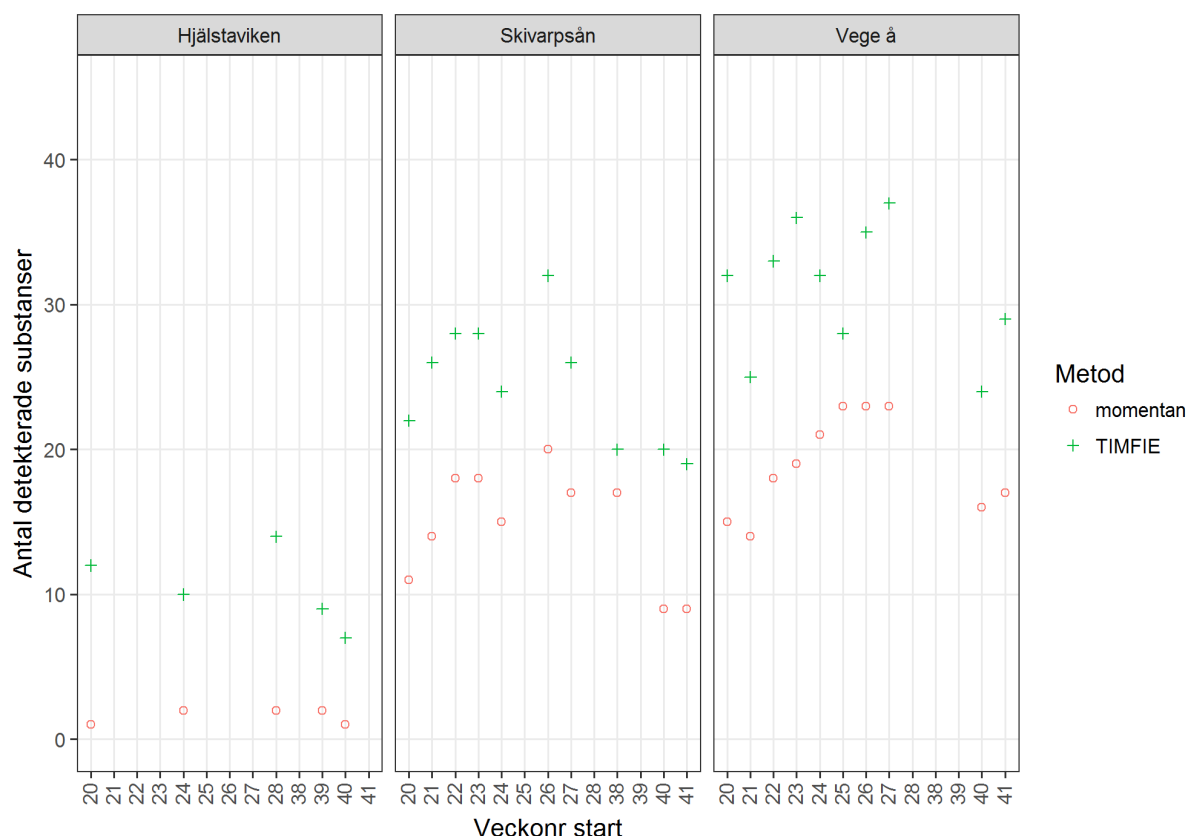


Figur 12. Kvoter mellan uppmätt halt i passiva prover tagna under en vecka och medelvärdet för momentprover tagna i början och slutet av den veckan, för alla datapar med halter över högsta detektionsgränsen för substansen, i de båda metoderna. Den streckade linjen visar kvoten 1, då halterna är lika. Notera att y-axeln är logaritmisk.

5.1.2 Momentanprovtagning kontra TIMFIE-provtagning

TIMFIE-provtagaren gav tidsintegrerade prover över en vecka och uppmätta halter och summahalter i dessa prover har jämförts med medelvärdet av momentanproverna som togs i början och slutet av den vecka då respektive TIMFIE-prov togs. För jämförelsen av antal detekterade substanser används, istället för ett medelvärde, antalet unika detekterade substanser när man lägger ihop de båda momentanproverna. TIMFIE-prover togs i Skivarpsån, Vege å och i Hjälstaviken i maj, juni och september. Totalt ger detta 25 datapar för jämförelsen mellan momentanprovtagning och TIMFIE-provtagning. Analysmetoderna för momentanprovtagning och TIMFIE hade 70 substanser gemensamma, som denna jämförelse bygger på.

Antalet detekterade substanser är konsekvent högre i TIMFIE-proverna jämfört med momentanproverna (Figur 13 och Tabell 6). I genomsnitt är det nästan dubbelt så många detekterade substanser i TIMFIE-proverna, då medelvärdet är 24,3 jämfört med 13,8 för momentanproverna. Precis som för de tidsintegrerade passiva proverna så finns en större chans att detektera fler substanser som förekommer i vattendraget, och som ibland bara förekommer under en kort tid, i de tidsintegrerade TIMFIE-proverna. TIMFIE-metoden har också generellt lägre detektionsgränser än analysmetoderna för momentanprover, på grund av en större uppkoncentrering vid fastfasextraktionen, vilket gör att fler substanser som förekommer i låga koncentrationer kan detekteras.



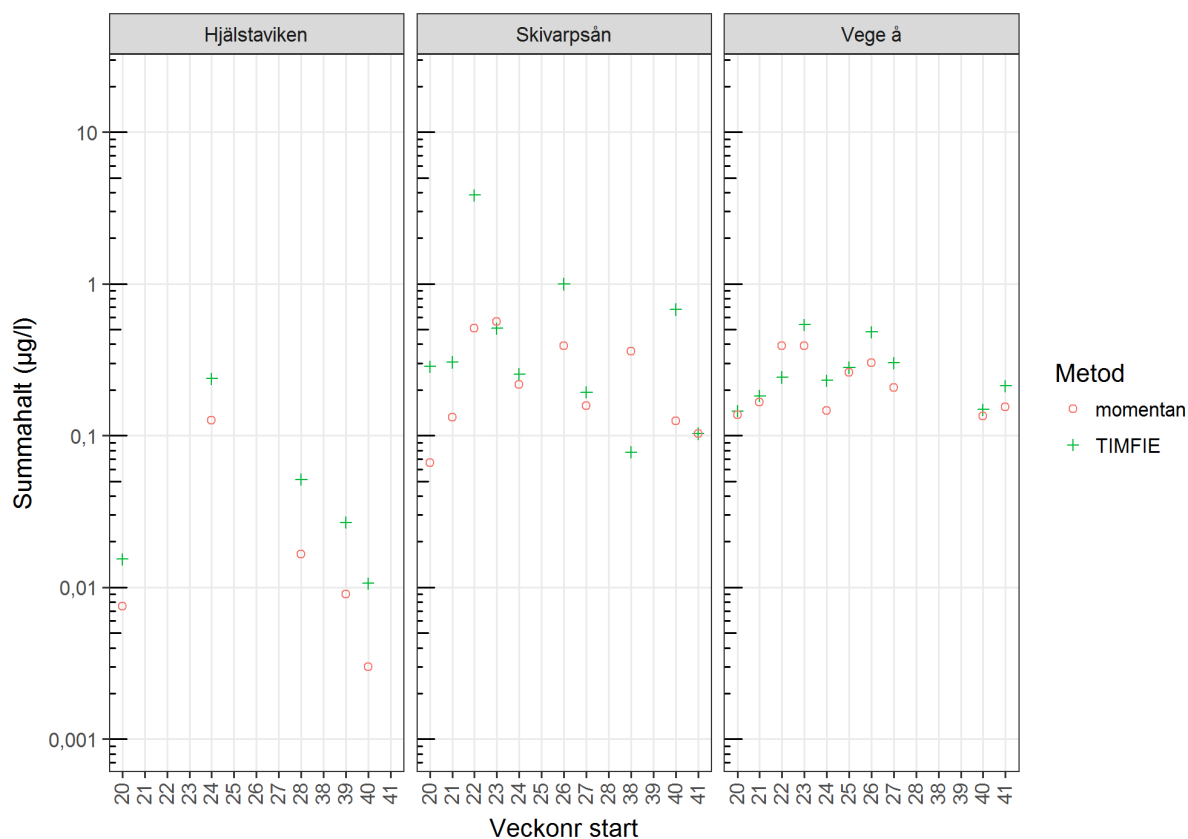
Figur 13. Antal detekterade substanser i TIMFIE-prover tagna under en vecka (gröna plus), jämfört med antalet unika detekterade substanser då man lägger ihop de två momentanproverna tagna i början och slutet av veckan, uppdelat per provpunkt.

I de flesta fallen har alla substanser som detekterats i momentanproverna också detekterats med TIMFIE-provtagaren, men i fem av de 25 parvisa jämförelserna har en eller två substanser endast detekterats i momentanproverna (Tabell 6).

Tabell 6. Antal substanser som detekterats i TIMFIE-prover (1 vecka), i momentanprover eller med båda metoderna, per provpunkt och provtagningsperiod

Provpunkt	Hjälstaviken					Skivarsån											Vege å									
	20	24	28	39	40	20	21	22	23	24	26	27	38	40	41	20	21	22	23	24	25	26	27	40	41	
TIMFIE	12	10	14	9	7	22	26	28	28	24	32	26	20	20	19	32	25	33	36	32	28	35	37	24	29	
Momentanprover	1	2	2	2	1	11	14	18	18	15	20	17	17	9	9	15	14	18	19	21	23	23	23	16	17	
Varav detektion gjordes i;																										
båda provtyperna	1	2	2	2	1	11	14	18	18	15	20	17	15	9	9	15	13	18	19	21	21	23	23	15	16	
endast TIMFIE	11	8	12	7	6	11	12	10	10	9	12	9	5	11	10	17	12	15	17	11	7	12	14	9	13	
endast momentanprover	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	1	0	0	0	2	0	0	1	1	

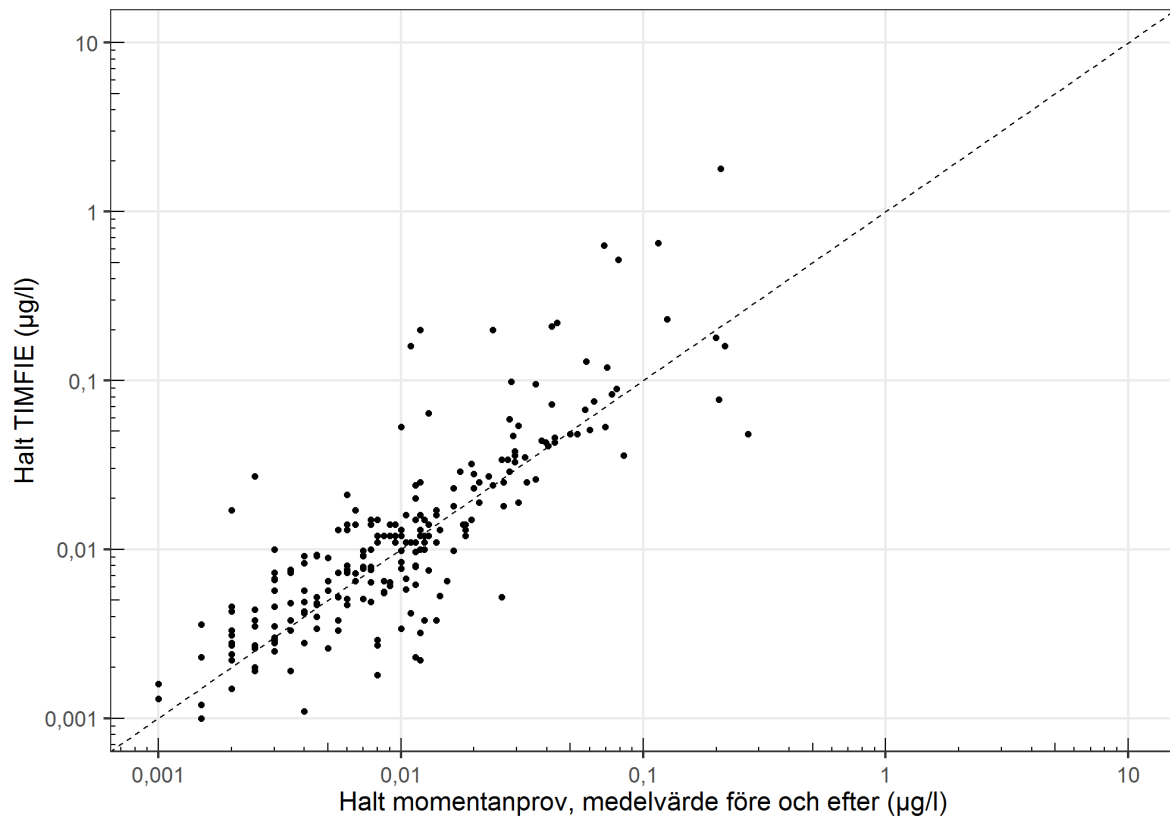
Summahalten är i genomsnitt högre i TIMFIE-proverna än i de momentana proverna, med undantag för vissa momentanprover som har en högre summahalt än motsvarande TIMFIE-prov (Figur 14). Ett liknande mönster sågs i jämförelsen mellan passiva och momentana prover. Medelvärdet för TIMFIE-proverna är 0,41 µg/l och för momentanproverna 0,20 µg/l.



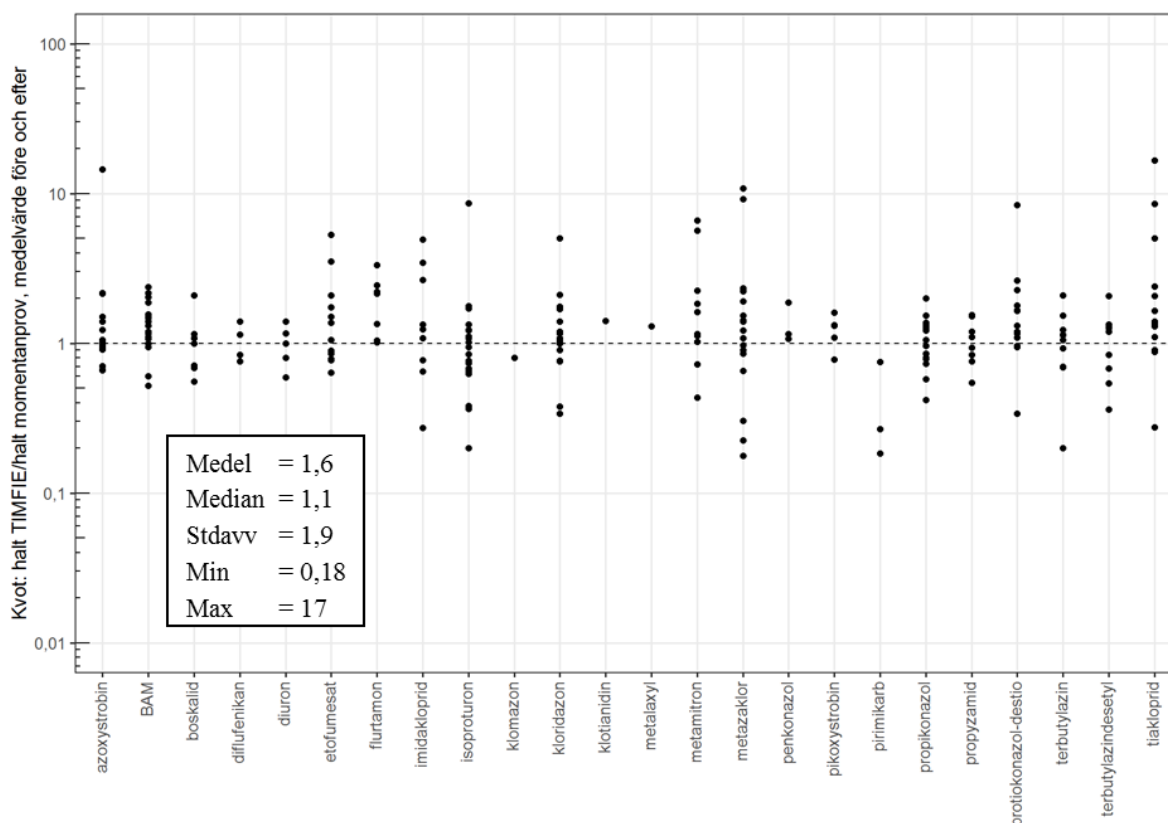
Figur 14. Summahalt i TIMFIE-prover tagna under en vecka (gröna plus), jämfört med medelvärdet av momentanprover tagna i början och slutet av veckan (röda ringar), uppdelat per provpunkt. Summahalter är beräknade inklusive spårhalter. Notera att y-axeln är logaritmisk.

I Figur 15 visas förhållandet mellan enskilda substansers uppmätta halter i TIMFIE-proverna och medelvärdet för momentanprover tagna i början och slutet av veckan då TIMFIE-provet togs, för alla datapar där halten är högre än högsta detektionsgränsen för substansen i de båda metoderna. Spridningen runt $x = y$ -linjen är relativt stor, dock mindre än vid motsvarande jämförelse mellan passiv provtagning och momentan provtagning ($r = 0,84$ med 10-logaritmerade data).

I Figur 16 visas samma data, men som kvoter mellan halter uppmätta i de passiva proverna och momentanproverna, uppdelat per substans. Figuren visar att halterna i medel är 1,6 gånger högre i TIMFIE-proverna.



Figur 15. Halter för enskilda substanser i TIMFIE-prover jämfört med medelvärdet för momentanprover tagna i början och slutet av veckan, för alla datapar med halter över högsta detektionsgräns för substansen, i de båda metoderna. Den diagonala linjen visar $x = y$, d.v.s. där halten är lika hög i båda typerna av prover. Notera att båda axlarna är logaritmiska.



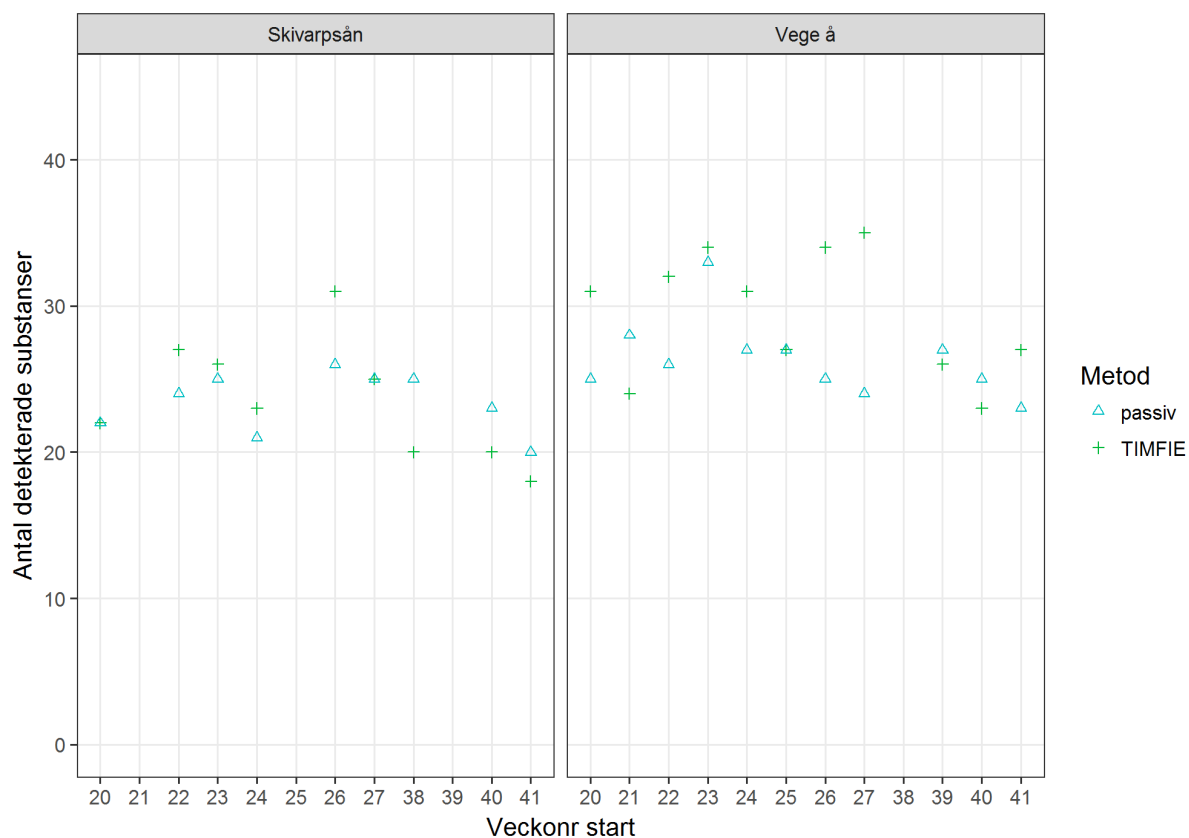
Figur 16. Kvoter mellan uppmätt halt i TIMFIE-prover, tagna under en vecka, och medelvärdet för momentanprover tagna i början och slutet av veckan, för alla datapar med halter över högsta detektionsgräns för substansen, i de båda metoderna. Den streckade linjen visar kvoten 1, då halterna är lika. Notera att y-axeln är logaritmisk.

5.1.3 Passiv provtagning kontra TIMFIE-provtagning

Både passiva prover och TIMFIE-prover togs veckovis i Skivarpsån och Vege å i maj, juni och september. Detta ger en jämförelse med 20 prover per provtagningsslag. Analyserna av passiva och TIMFIE-prover hade 63 substanser gemensamma.

Antalet detekterade substanser per prov är överlag relativt lika mellan passiva prover och TIMFIE-prover, och det skiftar mellan veckorna vilken metod som ger flest detekterade substanser (Figur 17 och Tabell 7). Medelvärdet för passiva prover är 25,0 och för TIMFIE 26,8.

Eftersom båda metoderna är tidsintegrerade och prover tagna under samma vecka jämförs är det väntat att skillnaderna är mindre än för jämförelserna med de momentana proverna. De skillnader som ändå kan ses kan bero på hur väl olika substanser sorberas av provtagarna, vid vilken detektionsgräns de kan analyseras, samt hur väl koncentrationerna i de passiva proverna kan beräknas utifrån de fördefinierade sorptionshastigheterna (som beskrevs i avsnitt 4.2.2). Skillnader kan eventuellt även bero på att TIMFIE-prover analyseras inklusive partiklar medan de passiva proverna bara inkluderar den fraktion som är löst i vattenfasen.



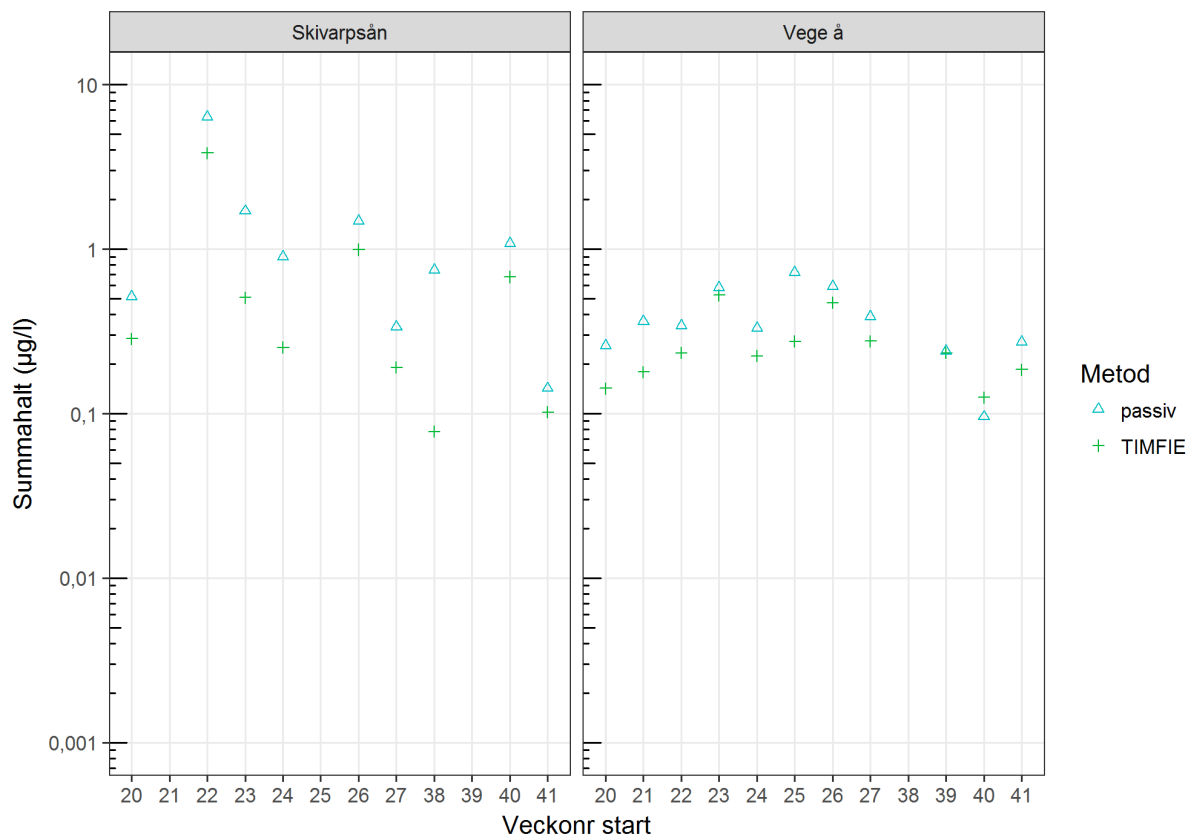
Figur 17. Antal detekterade substanser i passiva prover (blå trianglar) och TIMFIE-prover (gröna plus) tagna under samma vecka, uppdelat per provpunkt.

Majoriteten av substanserna som påträffats har detekterats i både passiva prover och TIMFIE-prover (Tabell 7) och det går inte att säga att en av metoderna detekterar fler substanser.

Tabell 7. Antal substanser som detekterats i prover tagna med passiva provtagare, i TIMFIE-prover, eller med båda metoderna, per provpunkt och provtagningsperiod

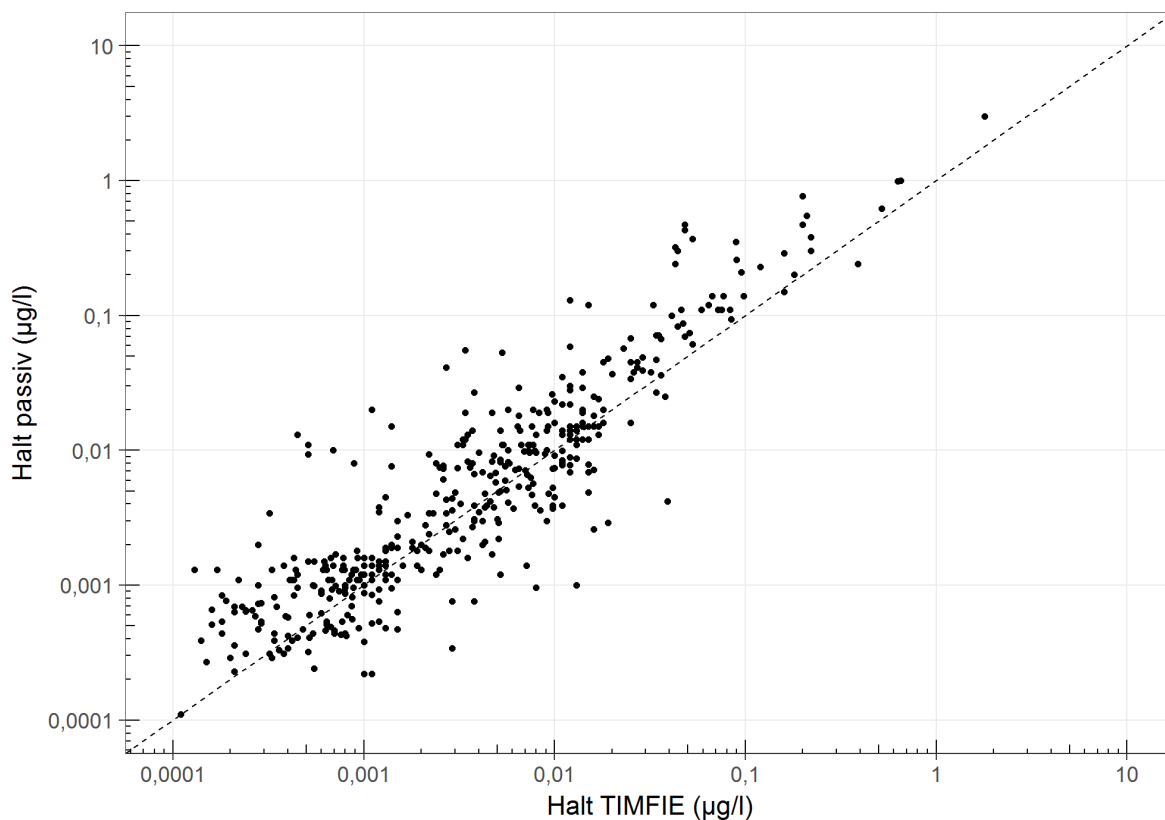
Provpunkt	Skivarpsån										Vege å										
	20	22	23	24	26	27	38	40	41		20	21	22	23	24	25	26	27	39	40	41
Passiva provtagare	22	24	25	21	26	25	25	23	20		25	28	26	33	27	27	25	24	27	25	23
TIMFIE	22	27	26	23	31	25	20	20	18		31	24	32	34	31	27	34	35	26	23	27
Varav detektion gjordes i;																					
båda provtyperna	19	22	22	20	24	22	18	16	13		23	23	25	30	25	23	25	24	24	20	22
endast passiva provtagare	3	2	3	1	2	3	7	7	7		2	5	1	3	2	4	0	0	3	5	1
endast TIMFIE	3	5	4	3	7	3	2	4	5		8	1	7	4	6	4	9	11	2	3	5

Summahalterna är högre i alla passiva prover utom ett, jämfört med TIMFIE. Medelvärdet för passiva prover är 0,87 µg/l och för TIMFIE 0,49 µg/l.



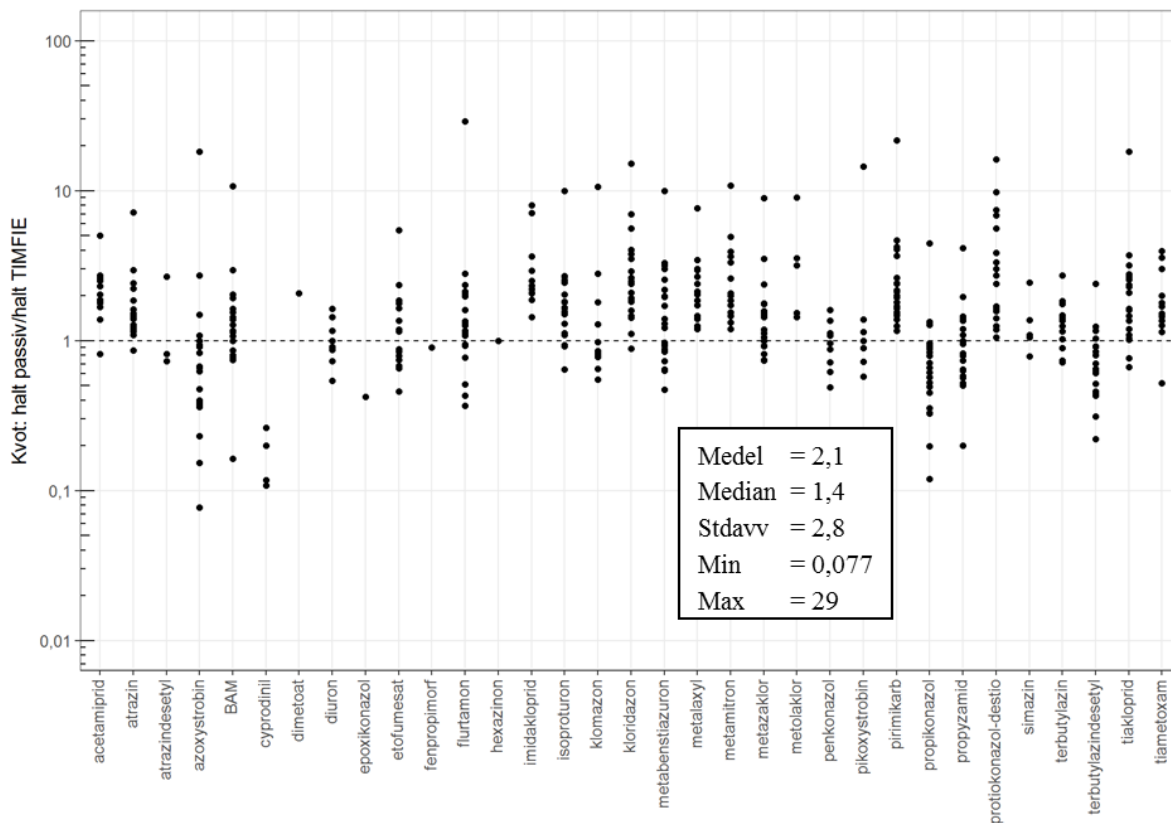
Figur 18. Summahalt i passiva prover (blå trianglar) och TIMFIE-prover (gröna plus) tagna under samma vecka, uppdelat per provpunkt. Summahalterna är beräknade inklusive spårhalter. Notera att y-axeln är logaritmisk.

I Figur 19 visas förhållandet mellan halterna i passiva prover och TIMFIE-prover, för alla datapar där halten är högre än högsta detektionsgränsen för substansen i de båda metoderna. Samvariationen är starkare när vi jämför dessa båda tidsintegrerade metoder ($r = 0,90$ med 10-logaritmerade data) jämfört med när metoderna jämfördes med momentanprover (r-värden på 0,72 till 0,84).



Figur 19. Halter för enskilda substanser i passiva prover jämfört med TIMFIE-prover tagna under samma vecka, för alla datapar med halter över högsta detektionsgränsen för substansen, i de båda metoderna. Den diagonala linjen visar $x = y$, d.v.s. där halten är lika hög i båda typerna av prover. Notera att båda axlarna är logaritmiska.

I Figur 20 visas samma data som kvoter för enskilda substanser mellan halter uppmätta i passiva prover och TIMFIE-prover, tagna under samma vecka. I medel är halterna i de passiva proverna 2,1 gånger högre än i TIMFIE-proverna, men det varierar mycket per substans. Exempelvis är alla kvoter för pirimikarb över 1 (d.v.s. halterna är högre i passiva prover) medan för cyprodinil är alla kvoter under 1 (d.v.s. halterna är högre i TIMFIE-prover).



Figur 20. Kvoter mellan uppmätt halt i passiva prover och TIMFIE-prover tagna under samma vecka, för alla datapar med halter över högsta detektionsgränsen för substansen, i de båda metoderna. Den streckade linjen visar kvoten 1, då halterna är lika. Notera att y-axeln är logaritmisk.

5.2 Tolkning av momentanprover

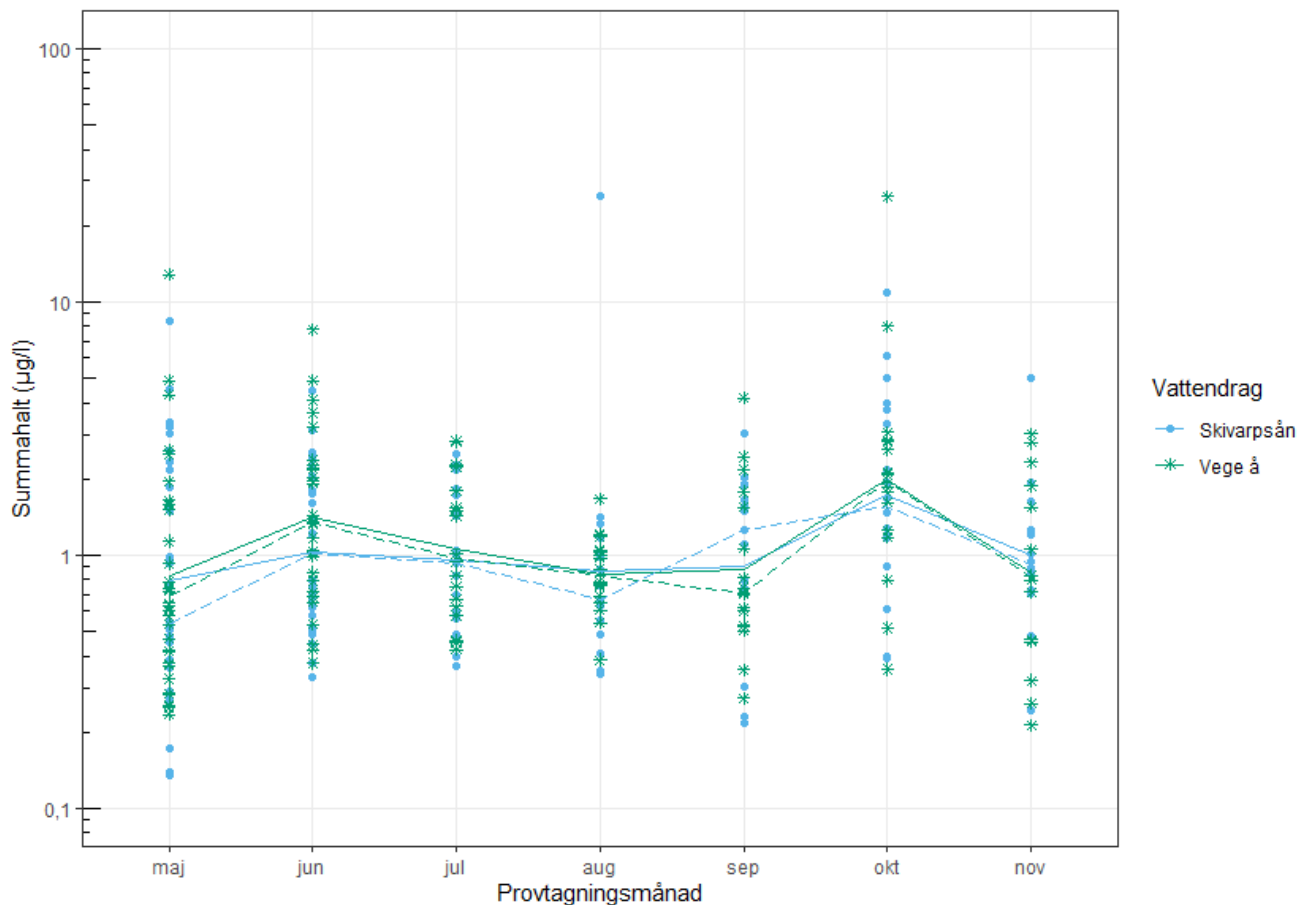
Som tidigare avsnitt av rapporten visar så finns många fördelar med tidsintegrerad provtagning. Trots detta kommer troligen momentanprovtagning även i fortsättningen utföras i många studier på grund av enkelheten med provtagning och analys. I detta avsnitt undersöks hur resultaten från momentanprovtagning kan variera beroende på när på året man väljer att ta proverna och hur resultaten kan variera beroende på hur många prov som tas och med vilka tidsintervall. Som ”fallstudie” har vi här använt momentanprover tagna i Skivarpsån och Vege å under 2002-2017, då dessa två år ingår i den nationella miljöövervakningen och är två av de mest undersökta åarna i Sverige vad gäller bekämpningsmedel. Båda åarna ligger i Skåne och det är viktigt att påpeka att bilden kan se annorlunda ut i andra delar av landet, med en delvis annan användning av bekämpningsmedel.

5.2.1 Summahalter

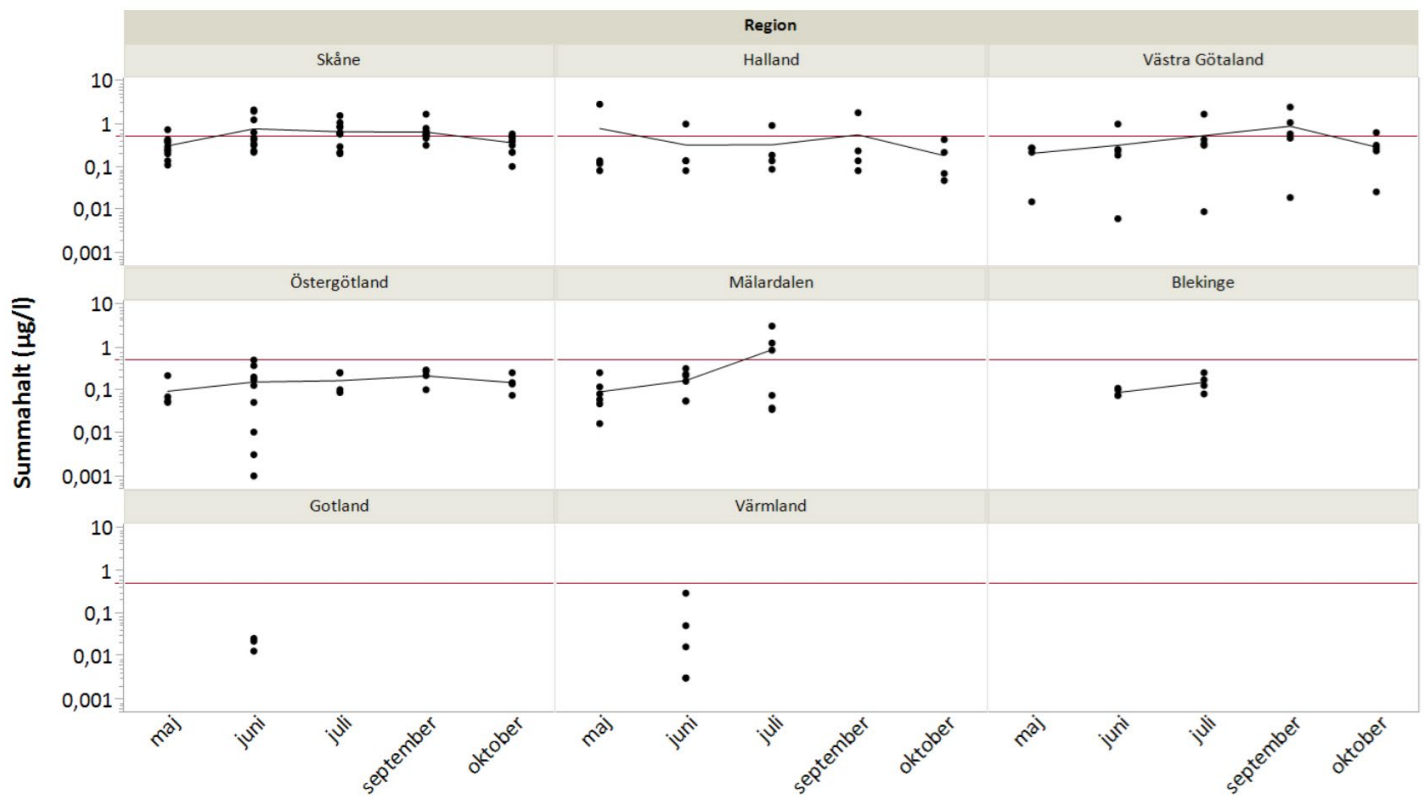
De uppmätta summahalterna under 2002-2017 i Vege å och Skivarpsån har varierat mer än hundrafalt, i Vege å mellan 0,21 µg/l och 26 µg/l och i Skivarpsån mellan 0,14 µg/l och 26 µg/l (Figur 21). Det finns en viss säsongsvariation med högst summahalter uppmätta i juni och i oktober. Mediansummalhalten per månad ligger i Vege å mellan 0,68 µg/l och 2,0 µg/l och i Skivarpsån mellan

0,54 µg/l och 1,6 µg/l. I båda åarna är den högsta medianen i oktober, men summahalter över 1 µg/l förekommer under hela perioden maj-november. I tidigare undersökningar har vi sett att det ofta är en eller ett fåtal substanser som utgör den största delen av en förhöjd summahalt (Lindström et al., 2015; Lindström et al., 2017). Vilka substanser det är varierar dock beroende på årstid då t.ex. glyfosat och isoproturon oftare förekommer i förhöjda halter på hösten och bentazon och MCPA i början på odlingsäsongen (se Figur 23 och Figur 24).

Figur 21 visar data från Skivarpsån och Vege å, som båda ligger i Skåne. I Figur 22 visas ett liknande diagram med summahalter per månad från den nationella screeningen som genomfördes 2015 (Boström et al., 2016), uppdelat på olika regioner. Notera dock att alla provtagna vattendrag i samma region visas tillsammans och att inga prover togs i augusti. Medelvärdet per månad har lagts in som streckad linje i Figur 21 för att underlätta jämförelsen mellan Figur 21 och Figur 22. Figur 22 visar att både nivåerna för summahalter och deras säsongsvariation skiljer sig mellan de olika regionerna. Jämförelsen bygger dock på relativt få prover, och i screeningen bara under ett år, så det är svårt att säga om de olika mönstren skulle bestå vid flera års provtagning.



Figur 21. Uppmätta summahalter i momentanprover från Skivarpsån och Vege å under olika månader 2002-2017. De heldragna linjerna visar medianen per månad och de streckade linjerna visar medelvärdet. Notera att y-axeln är logaritmisk.

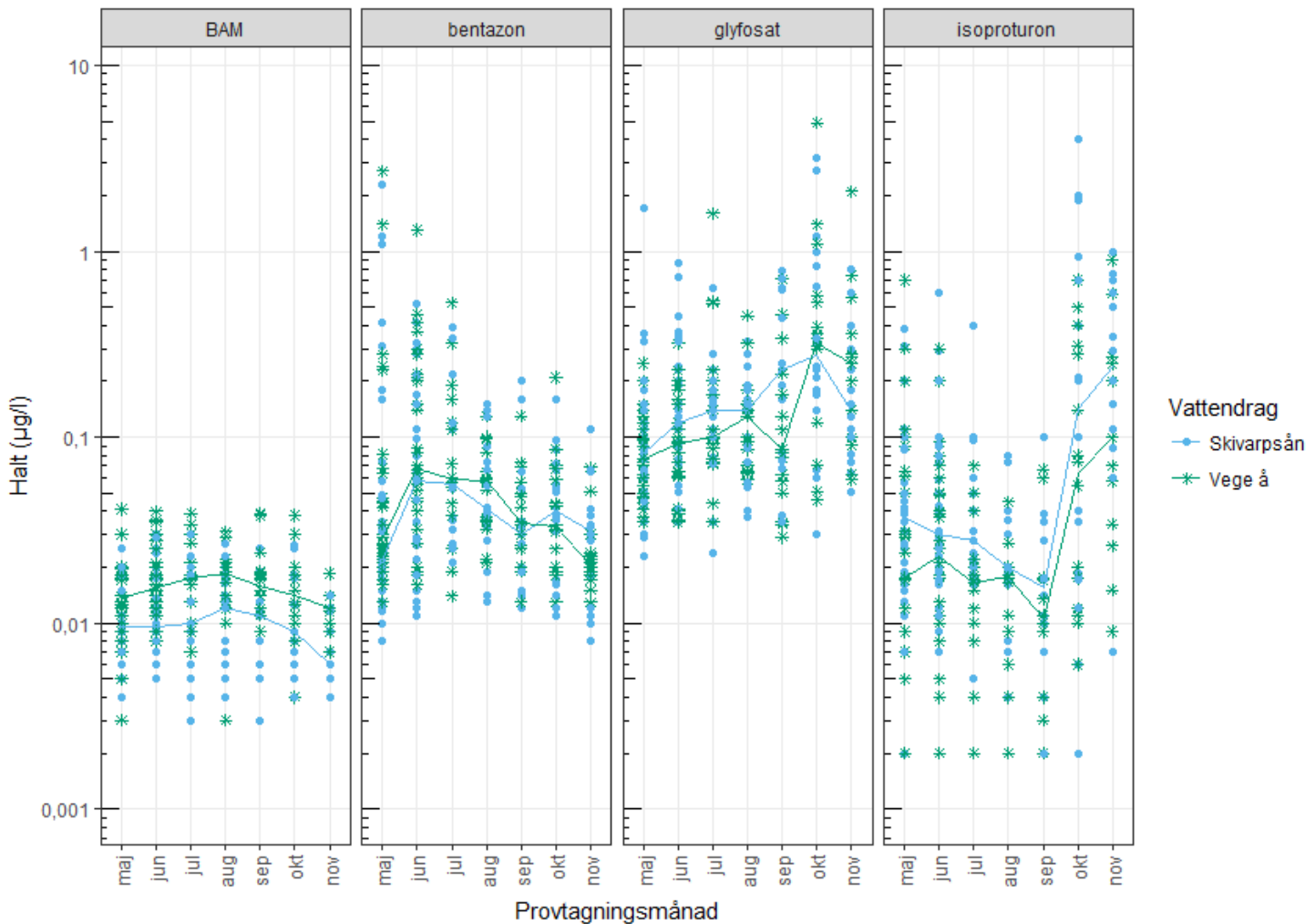


Figur 22. Figur från Boström et al., 2016 som visar summahalter per momentanprov uppdelat på månad och provtagningsområde (Skåne, Halland, Västra Götaland, Östergötland, Mälardalen, Blekinge, Gotland och Värmland). De svarta linjerna visar medelvärdet i regionen per månad. Den röda horisontella linjen anger gränsvärdet för summahalt i dricksvatten på 0,5 µg/l. Notera att y-axeln är logaritmisk.

5.2.2 Substanser som detekteras oftast

De substanser som oftast detekterats i Skivarpsån och Vege å 2002-2017 är bentazon (99,7 % av proverna), glyfosat (97,9 %), isoproturon (96,6 %) och BAM (94,8 %). I Figur 23 visas uppmätta halter uppdelat per månad och det blir då tydligt att de olika substanserna har olika säsongsvariationer. Bentazon uppmäts i de högsta halterna under början på odlingssäsongen medan glyfosat och isoproturon har högre koncentrationer under hösten, vilket korresponderar med när på året de olika substanserna huvudsakligen används/har använts. För BAM finns dock ingen tydlig säsongsvariation. BAM är främst¹ en nedbrytningsprodukt av diklobenil som inte har använts sedan 1990 och avsaknaden av säsongsvariation beror troligen på att substansen endast ligger kvar i marken och kontinuerligt läcker ut till åarna i låga koncentrationer.

¹ BAM är även en nedbrytningsprodukt till fluopikolid som godkändes i Sverige 2012.



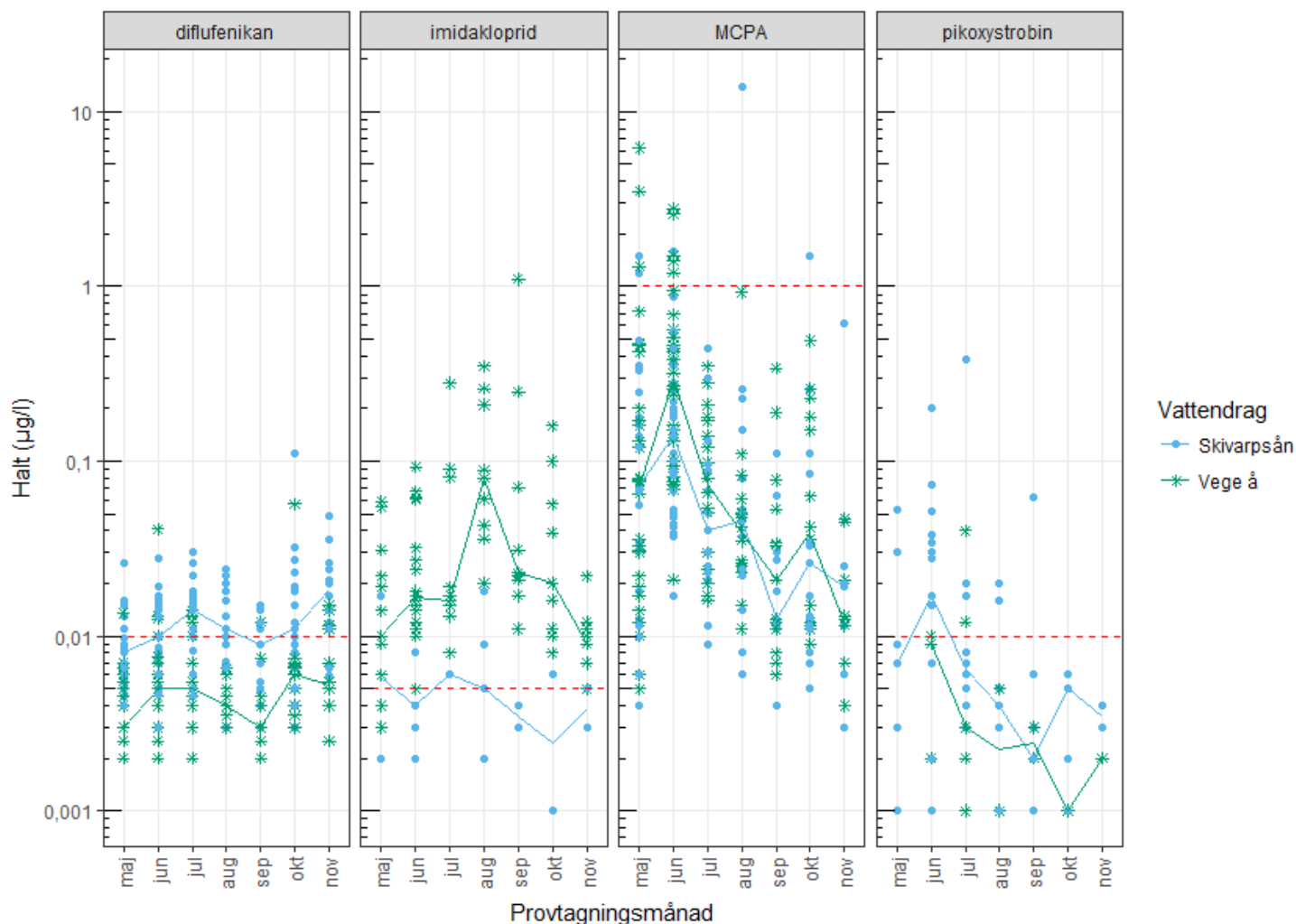
Figur 23. Uppmätta halter i momentanprover av BAM, bentazon, glyfosat och isoproturon i Skivarsån och Vege å under olika månader 2002-2017. Linjerna visar medianen för alla fynd (värden under detektionsgränsen exkluderade) per månad. Notera att y-axeln är logaritmisk.

5.2.3 Substanser som oftast överskrider sina riktvärden

I detta avsnitt används de fyra substanserna diflufenikan, imidaklopid, MCPA och pikoxystrobin som exempel på substanser som relativt ofta överskrider sina riktvärden. Dessa substanser valdes ut eftersom de var de fyra som oftast överskred sitt riktvärde enligt en tidigare sammanställning av data från flera olika undersökningar (Boström et al., 2017). Om man ser till dataunderlaget från Skivarsån och Vege å under 2002-2017 så är imidaklopid, diflufenikan, pikoxystrobin och mesosulfuronmetyl de fyra substanser som oftast överskrider sitt riktvärde (ca 35 %, 31 %, 11 % respektive 10 % av proverna över sitt riktvärde). MCPA har dock valts ut som exempel här (5 % av proverna över sitt riktvärde), istället för mesosulfuronmetyl, då MCPA mer frekvent överskridit sitt riktvärde i andra undersökningar och då dess användning är mer utbredd (större försäljning).

I Figur 24 visas uppmätta halter av dessa fyra substanser i Skivarsån och Vege å under 2002-2017. Även här kan vi se vissa säsongsvariationer då MCPA och pikoxystrobin har högre halter under början på odlingsäsongen och följaktligen är det framförallt under de månaderna man kan uppmäta dem över sina respektive riktvärden. För diflufenikan kan man se att högre halter generellt uppmäts i Skivarsån än i Vege å men att deras medianhalter varierar på liknande sätt under året med högst halter under

hösten. För imidakloprid är dock halterna generellt sett högre i Vege å än i Skivarpsån och den högsta medianhalten är i augusti.



Figur 24. Uppmätta halter i momentanprover av diflufenikan, imidakloprid, MCPA och pikoxytrobin i Skivarpsån och Vege å under olika månader, 2002-2017. De heldragna blå/gröna linjerna visar medianen för alla fynd (halter under detektionsgränsen exkluderade) per månad och den streckade röda linjen visar riktvärdet för varje substans. Notera att y-axeln är logaritmisk.

5.2.4 Hur många prover behöver tas?

En ofta återkommande fråga inför provtagning är hur många prover som behöver tas i ett vattendrag för att man ska kunna göra en bra bedömning av bekämpningsmedelspåverkan. När det gäller momentanprover är detta en mycket svår fråga att svara på eftersom halterna som uppmäts är mer eller mindre ett slumpmässigt urval av de halter som förekommer i vattendraget.

Ett försök till att få ett bättre underlag för att bedöma detta gjordes under den nationella screeningen som genomfördes under 2016 (Lindström et al., 2017), som en uppföljning på screeningen 2015 (Boström et al., 2016). I screeningen 2016 togs momentanprover en gång i veckan i Råån, och en gång varannan vecka för övriga vattendrag, i jämförelse med en gång per månad som tillämpades i screeningen 2015.

De extraprover som förtätade screeningen 2016 visade överlag liknande antal detekterade substanser och summahalter som de andra proverna tagna före eller efter extraproven. Även fyndfrekvensen var liknande för de flesta substanserna. Det var dock några extraprover som hade förhöjda summahalter, fler substanser per prov eller fler riktvärdesöverskridanden. Att endast utgå från ett fåtal momentanprov kan göra att bekämpningsmedelsbelastningen i ett vattendrag överskattas eller underskattas beroende på när proverna tas. Det är dock förstås inte möjligt att veta vad man eventuellt har missat utifrån de prover man faktiskt tar.

En annan typ av ansats för att försöka svara på frågan om hur många prover som behöver tas är någon form av statistisk bedömning av hur osäkerheterna minskar ju fler prover som tas. Här har vi gjort något som kan kallas artificiell provtagning av de fyra substanser som är oftast uppmätta över sina detektionsgränser i Skivarpsån och Vege å 2002-2017; BAM, bentazon, glyfosat och isoproturon. Inräknat halter från både Skivarpsån och Vege å så finns 290 värden för respektive substans och substanserna har uppmätts över sina detektionsgränser i majoriteten av proverna (fyndfrekvens för bentazon på 99,7 %, glyfosat 97,9 %, isoproturon 96,6 % och BAM 94,8 %).

För varje substans har stickprov med olika antal uppmätta halter dragits slumpmässigt från alla tidigare uppmätta halter i Skivarpsån och Vege å. Stickprovets storlek har varierats från 1 till 60 uppmätta halter och detta visas av x-axeln i Figur 25. Stickprovets medianhalt har beräknats (med undantag för ett stickprov med endast en halt) och detta har sedan upprepats 100 gånger för varje storlek på stickprovet, för att få en statistisk fördelning av beräknade medianvärden. De beräknade medianvärdena har sedan dividerats med den riktiga medianen för uppmätta halter av substansen och dessa kvoter plottas på y-axeln som boxplots² i Figur 25. Genom att den beräknade medianen divideras med den riktiga medianen så närmar sig värdena 1 då storleken på stickprovet ökar (åt höger på x-axeln). På detta sätt kan avvikelsen lättare jämföras mellan olika substanser. De beräknade medianhalterna (istället för kvoter) från den artificiella provtagningen visas i Bilaga 2.

För att ge ett exempel som åskådliggör metoden:

- 1. Ett stickprov av en (1) halt tas från de 290 halter av BAM som finns tillgängliga**
 2. Steg 1 upprepas 99 gånger
 3. Var och en av de 100 halterna från steg 1-2 divideras med det riktiga medianvärdet av alla 290 halter
 4. Fördelningen av de 100 kvoterna från steg 3 visas som den första boxploten i Figur 25
- 5. Ett stickprov av två (2) halter tas från de 290 halter av BAM som finns tillgängliga**
 6. En median av dessa två halter beräknas
 7. Steg 5-6 upprepas 99 gånger
 8. Var och en av de 100 medianhalterna från steg 6-7 divideras med det riktiga medianvärdet av alla 290 halter
 9. Fördelningen av de 100 kvoterna från steg 8 visas som boxplot nummer två i Figur 25
- 10. Ett stickprov av tre (3) halter tas... och så vidare, upp till ett stickprov på 60 halter³**

Medianen istället för det aritmetiska medelvärdet har beräknats här eftersom uppmätta halter av bekämpningsmedel ofta antar en lognormal fördelning snarare än en normalfördelning och

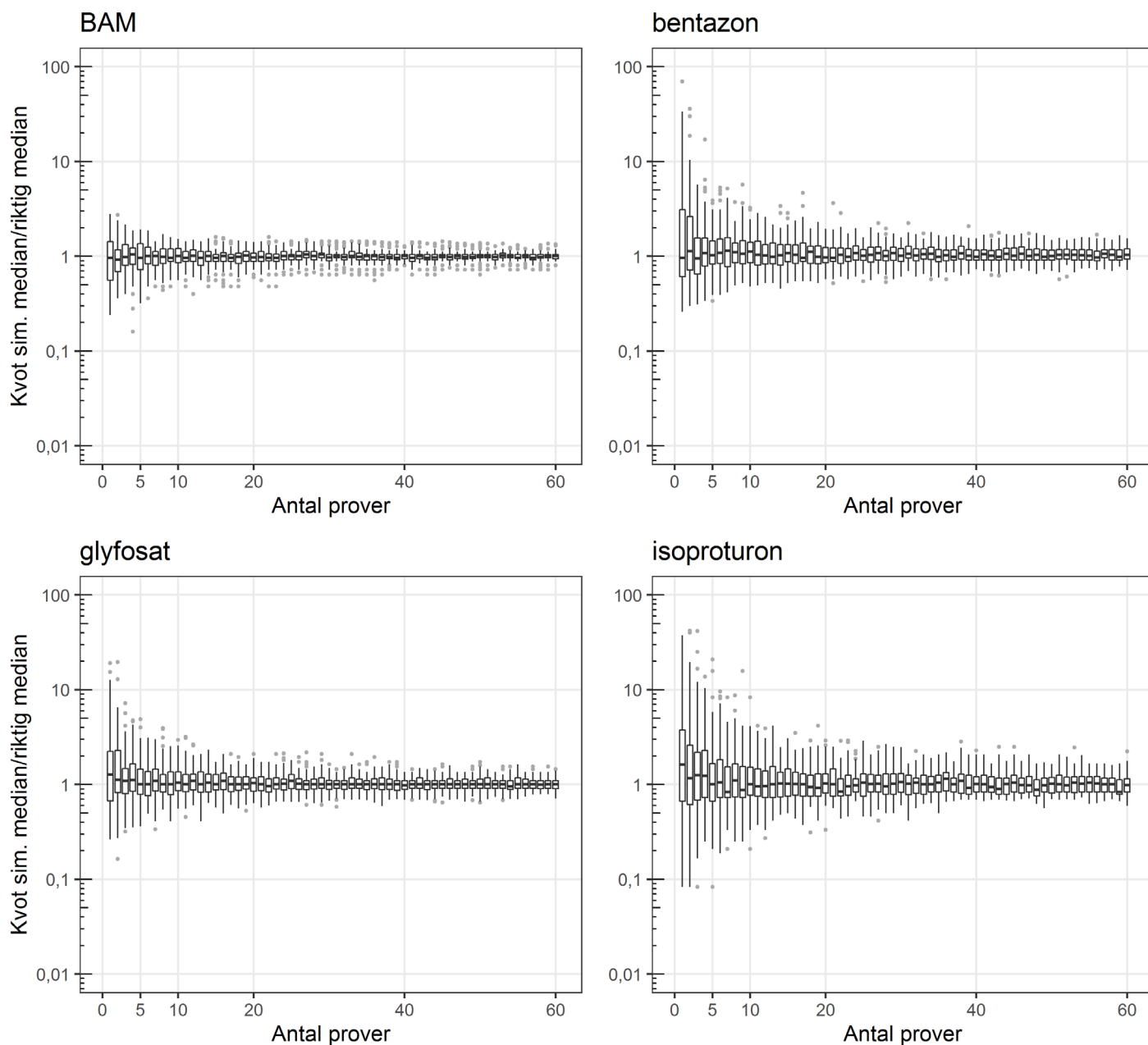
² I rapporten används s.k. Tukey boxplots där den horisontella linjen visar medianen, längden av lådan innefattar hälften av mätvärdena (25:e till 75:e percentil, även kallat kvartilavståndet) och ”morrhåren” (de vertikala strecken som går ut från lådan) dras till det lägsta eller högsta värdet som ligger inom $1,5 \cdot$ kvartilavståndet. Värden utanför $1,5 \cdot$ kvartilavståndet visas som separata punkter.

³ ”Sample with replacement” har använts, vilket gör det möjligt att samma halt dras mer än en gång.

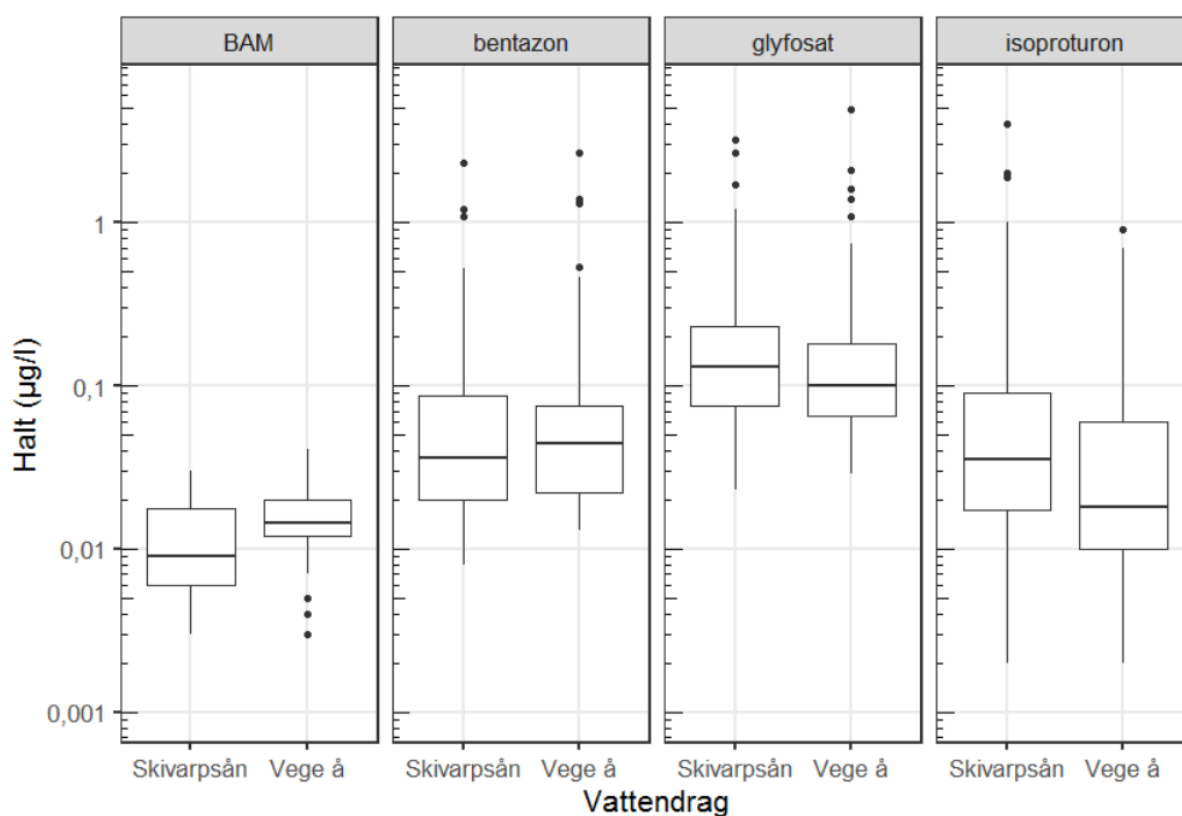
medianvärdet ger därmed ett bättre mått på de vanligast uppmätta halterna. Det finns även stöd för att använda median istället för aritmetiskt medelvärde vid statusklassning i vägledningen till Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter (HaV, 2016) där de skriver *”Om uppmätta halter tydligt avviker från en normalfördelning är det rimligt att utgå ifrån median istället för aritmetiskt medelvärde vid klassificeringen.”*

Från Figur 25 kan man se att det varierar relativt mycket mellan substanserna hur osäker uppskattningen av medianhalten är och hur detta minskar genom att man tar fler prover. Detta är direkt relaterat till spridningen i de uppmätta halterna för respektive substans (Figur 26). Till exempel är spridningen i halterna av BAM relativt liten, då medianen för ett stickprov kan vara 0,16-2,8 gånger den riktiga medianen (exklusive de 4 gånger då ett 0-värde slumpmässigt har dragits, då mätvärdet var under detektionsgränsen). Den relativt lilla variationen kan, som tidigare nämnts, troligen bero på att diklobenil, som BAM huvudsakligen härstammar från, inte använts sedan 1990 och de halter som uppmäts härstammar från äldre föroreningar som sakta läcker ut till ytvatten. För de övriga substanserna är spridningen större, t.ex. för isoproturon där ett stickprov kan vara mellan ca 0,08-40 gånger den riktiga medianen (exklusive de 3 gånger då ett 0-värde slumpmässigt har dragits, då mätvärdet var under detektionsgränsen). Den stora spridningen för uppmätta halter av isoproturon kan bero på att de uppmätta halterna både kommer från då substansen hade relativt stor användning och från de senaste åren då isoproturon har varit förbjuden (användningsförbud fr.o.m. 2014-11-16) och då halterna börjar minska.

Generellt är det svårt att säga hur många prover som bör tas för att vara säkra på att man uppmätt representativa halter. För att få ett större dataunderlag har vi använt halter från två olika år och från flera år och i praktiken kan variationen förstås vara både större och mindre under ett enskilt år i ett annat vattendrag. Exemplet i Figur 25 kan ge en fingervisning om hur spridningen minskar ju fler prover man tar. Det är viktigt att understryka att det här exemplet bara berör beräkningen av medianhalter (t.ex. för statusklassning inom vattenförvaltningen) för substanser som uppmäts över sina detektionsgränser i alla eller nästan alla prover, och inte någon bedömning av de maximala halter som kan förekomma i vattendragen (som kan vara minst lika relevant när det gäller ekotoxikologiska effekter, men där någon form av flödesstyrd provtagning troligen behövs) eller någon bedömning av t.ex. säsongsvariationer, där fler prover kan behöva tas.



Figur 25. Resultat från artificiell provtagning av BAM, bentazon, glyfosat och isoproturon med data från Skivarpsån och Vege å 2002-2017. Figurerna visar boxplots av kvoterna mellan simulerad median och datats riktiga median då man tar ett stickprov ur datat med storleken som visas på x-axeln. Varje boxplot baseras på 100 upprepningar (iterationer). Observera att y-axeln är logaritmisk.



Figur 26. Boxplots för uppmätta halter av BAM, bentazon, glyfosat och isoproturon i Skivarpsån och Vege å 2002-2017.

Exemplet ovan gäller bara för substanser som förekommer över detektionsgränsen i alla eller nästan alla prover. För substanser som oftast inte kan uppmätas över detektionsgränsen är det ännu svårare att uttala sig om representativa halter i vattendraget. För att försöka åskådliggöra osäkerheterna även för dessa substanser har vi gjort en motsvarande artificiell provtagning men beräknat fyndfrekvens istället för medianhalter (Figur 27). Detta har gjorts för cyprodinil som i detta dataunderlag har ca 24 % fyndfrekvens och imidakloprid med ca 42 % fynd. För att åskådliggöra skillnaderna visas även resultat för bentazon med 99,7 % fyndfrekvens och glyfosat med 97,9 % fynd. Utifrån de slumpmässiga stickproven så har alltså andelen fynd beräknats när man tar 0-60 prover (x-axeln), och detta har jämförts med substansens riktiga fyndfrekvens i dataunderlaget (streckad blå linje).

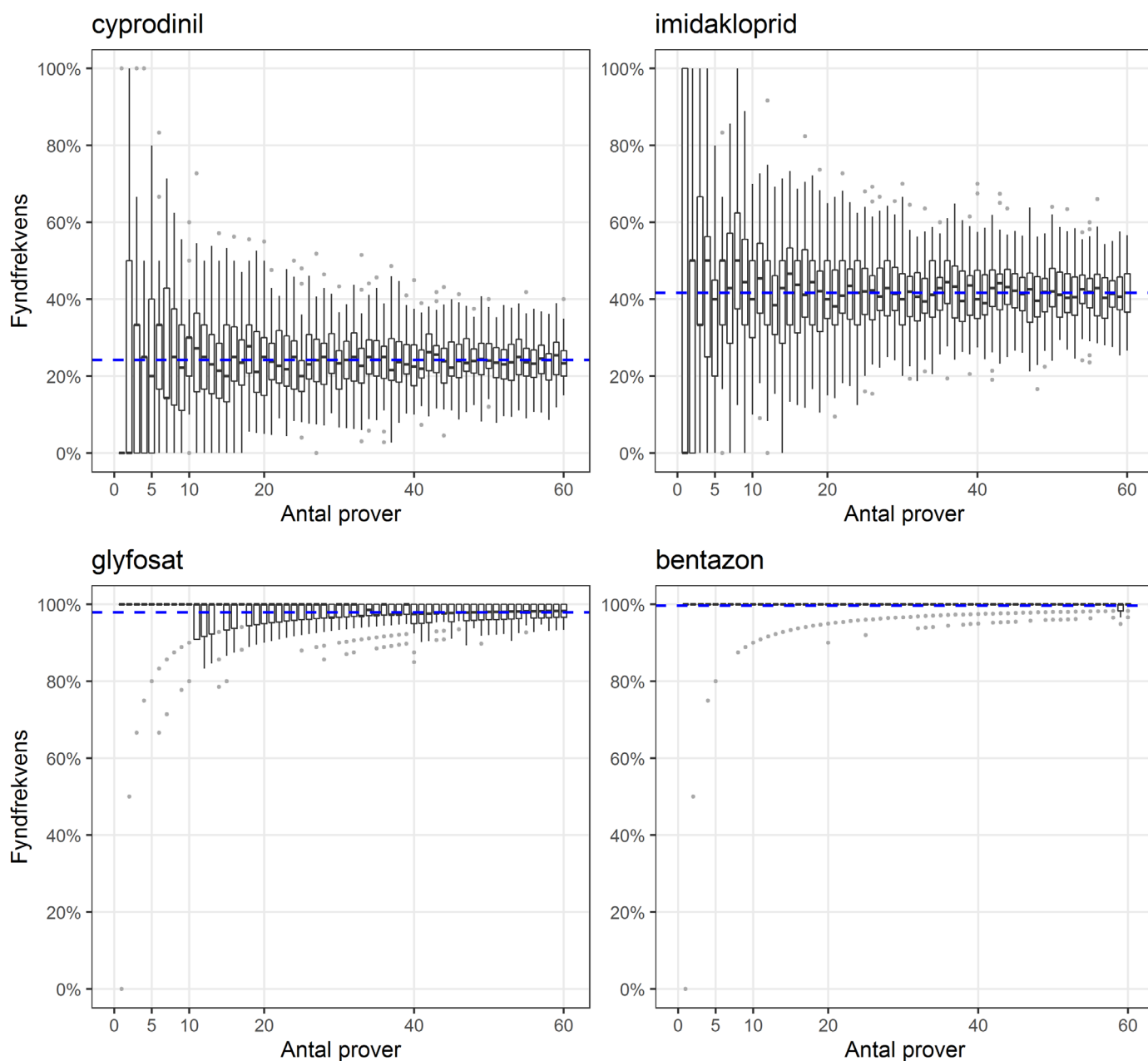
Resultaten visar att, för substanser med lägre fyndfrekvens, är det vid några få prover mycket osäkert vilken fyndfrekvens man kommer att få för substansen, då det i vissa fall kan slumpa sig så att man får fynd i alla prover och i andra fall inte i något prov. Det viktiga här är inte den exakta fyndfrekvensen utan sannolikheten att man uppmäter substansen över detektionsgränsen i något prov, så att man får någon information om att substansen förekommer i vattnet.

Till exempel så visar Figur 27 att för en substans som cyprodinil med fynd i ca en fjärdedel av alla prover i det här dataunderlaget verkar man behöva ta minst 6 prover för att i minst 75 % av fallen detektera substansen i minst ett prov (vilket visas av att "boxen" i boxplots inte går ner till 0 % fyndfrekvens). För imidakloprid som har fynd i ca 42 % av alla prover så behöver man ta minst 3 prover för att i minst 75 % av fallen detektera substansen i något prov. Det kan dock slumpa sig så att

man tar fler prover än så, men ändå inte detekterar substansen i något prov, vilket i det här exemplet visas av att boxploten eller en punkt går ner till 0 % fyndfrekvens.

Precis som det förra exemplet med estimering av medianhalter så får man komma ihåg att det här bygger på ett dataunderlag från både Skivarpsån och Vege å under flera år. Sannolikheten att detektera olika substanser varierar förstås från år till år och mellan olika vattendrag och även beroende på när på året proverna tas.

För substanser som är vanligt förekommande, som glyfosat och bentazon i detta dataunderlag, behöver man dock endast ett fåtal prover för att påvisa deras förekomst, eftersom de i stort sett alltid detekteras. Om man däremot ska estimerar representativa halter kan det krävas fler prover även för dessa substanser, vilket det föregående exemplet visar.



Figur 27. Resultat från artificiell provtagning av substanser med olika fyndfrekvens (cyprodinil, imidaklopid, glyfosat och bentazon) med data från Skivarpsån och Vege å 2002-2017. Figureerna visar boxplots av fyndfrekvensen då man tar ett stickprov ur datat med storleken som visas på x-axeln. Substansens riktiga fyndfrekvens i dataunderlaget visas som blå streckad linje. Varje boxplot baseras på 100 upprepningar (iterationer).

7. Diskussion

Vid jämförelse av de båda tidsintegrerade provtagningsmetoderna, passiva provtagare och TIMFIE, med momentanprovtagning så ser man en stor skillnad i antalet substanser som detekteras. Tidsintegrerade prover ger generellt sett en större chans att detektera fler substanser jämfört med momentanprover. Detta beror dels på att de kan extrahera alla substanser som förekommer under den tid provet tas och dels på att de tidsintegrerade metoder som jämförs i denna rapport också har lägre detektionsgränser och alltså kan detektera substanser vid lägre halter. För summahalterna ser vi dock inte en lika tydlig skillnad mellan de tidsintegrerade metoderna och momentanprover. I tidigare undersökningar, till exempel i den ordinarie nationella miljöövervakningen (Lindström et al., 2015), är det ofta en eller ett fåtal av substanserna som står för majoriteten av den uppmätta koncentrationen. De ytterligare substanser som uppmäts i låga halter bidrar inte så mycket till summahalterna.

Halter av bekämpningsmedel i ett vattendrag varierar ofta mycket och kan vara kraftigt förhöjda i kortvariga toppar. Det är därför inte sannolikt att ett enstaka momentanprov tas då halterna av de analyserade substanserna är som högst. Det finns dock en möjlighet att provet av en slump tas då det är förhöjda halter i vattendraget. Vid jämförelserna mellan provtagningsmetoderna finns också ett fåtal exempel på substanser som detekterats i något av momentanproverna, tagna i början eller i slutet av provtagningsperioden för det tidsintegrerade provet, men som inte återfunnits över sina detektionsgränser i det tidsintegrerade provet. Detta skulle kunna förklaras med att substansen temporärt har förekommit i en halt över detektionsgränsen vid tiden då momentanprovet togs men att medelhalten över hela tiden som det tidsintegrerade provet tagits är under detektionsgränsen. Vid insamling av enstaka momentanprover är det dock i princip omöjligt att veta om halten som uppmäts är en låg eller hög halt jämfört med den faktiska medelhalten för det studerade vattendraget och den studerade tidsperioden.

Tidsintegrerade provtagningsmetoder, som den aktiva provtagaren TIMFIE och passiva provtagare, ger en medelhalt under hela den provtagna perioden, vilket är nödvändigt för utvärdering av de kroniska riskerna för vattenlevande organismer. Dessa medelhalter inkluderar de förhöjda halter som kan förekomma under korta eller längre perioder t.ex. under flödestoppar efter kraftiga regn,. Inte heller med de tidsintegrerade provtagningsmetoderna får man dock någon bra uppfattning om de högsta halterna, vilka har betydelse för bedömningen av de akuta riskerna. För att fånga de högsta halterna behövs någon typ av situationsstyrd provtagning som tar prover t.ex. vid ett förhöjt flöde eller kort tid efter regn, något som i praktiken dock är kostsamt och komplicerat (både teoretiskt och praktiskt) och därför sällan tillämpas för kortvariga provtagningskampanjer. Inom den långsiktiga nationella miljöövervakningen av bekämpningsmedel tas, utöver tidsintegrerade prover, även flödesstyrda prover i typområdet i Skåne. De flödesstyrda proverna tas med en automatisk provtagare som aktiveras då en viss volym vatten har passerat och därmed tar fler prover när flödet ökar, t.ex. efter ett kraftigt regn. Vid en jämförelse mellan de flödesstyrda proverna och de tidsintegrerade prover som tagits under en vecka med flödestopp så detekteras överlag fler substanser i de flödesstyrda proverna. Vad gäller uppmätta halter så är de ofta högre i de flödesstyrda proverna jämfört med de tidsintegrerade, men det förekommer även att det flödesstyrda provet visar lägre halter för vissa substanser som alltså späts ut vid det högre flödet. Halterna för enskilda substanser varierar oftast inom en faktor 10 mellan de två provtyperna (Boye et al., 2019).

Vid jämförelse av de två tidsintegrerade provtagningsmetoderna, passiv provtagning och TIMFIE, så ser vi en bättre samstämmighet i antal detekterade substanser och uppmätta halter än då vi jämför med momentanprovtagning. Halterna och samstämmigheten varierar dock mycket mellan olika substanser.

Vid provtagning med passiva provtagare sorberas endast den fraktion av substansen som är löst i vattenfasen och inte det som är fäst i, eller på, partiklar. Detta medför att analysen med passiva provtagare inte är en analys av helvatten. Vid momentanprovtagning eller provtagning med TIMFIE inkluderas däremot partiklarna i analysen vilket är en viktig fördel med dessa metoder eftersom analyser av helvatten krävs för uppföljning mot gränsvärden inom vattenförvaltningsarbetet.

Eftersom TIMFIE även inkluderar den partikelbundna fraktionen skulle man kunna tänka sig att halterna som uppmäts med TIMFIE borde vara högre än i de passiva proverna, men i denna sammanställning såg vi tvärtom att halterna i de passiva proverna i genomsnitt var ungefär dubbelt så höga som i TIMFIE-proverna. Vad detta beror på är svårt att svara på, men flera studier har visat att den ämnesspecifika upptagshastigheten på sorbentet i de passiva provtagarna, som bestäms experimentellt och som halterna beräknas från, kan variera relativt mycket beroende av miljövariabler så som flödeshastighet, vattentemperatur, pH, salinitet, partikelmängd och partikelsammansättning, samt påväxt. Enligt Bernard et al. (2019) kan upptagshastigheten variera med upp till en faktor 2 beroende på flödeshastighet, vattentemperatur och påväxt. Det har gjorts olika ansatser för att förbättra skattningen av medelkoncentrationer med passiva provtagare, t.ex. genom kalibrering i fält, genom att använda s.k. "performance reference compounds" eller genom att använda andra typer av sorbenter som ska påverkas mindre av olika miljövariabler. Grundproblemet är dock att man inte kan veta hur upptagshastigheten varierar i fält och hur väl den stämmer med den som bestämts under kontrollerade laboratorieförsök. De medelhalter som kan beräknas från passiva provtagare anses därför ofta vara semi-kvantitativa (Harman et al., 2012; Poulier et al., 2015).

En annan aspekt att beakta vid användning av passiva provtagare är att sorptionshastigheter måste bestämmas specifikt för varje substans vilket innebär att nya kalibreringsförsök behöver göras ifall nya substanser ska inkluderas i metoden. Försök som är betydligt mer tids- och arbetskrävande än de relativt snabba och enkla försök som behövs för att lägga till substanser i en vanlig analysmetod. Betonas bör att bestämningen av olika substansers sorptionshastighet till den passiva provtagaren normalt sett utförs laborativt vid ett tillfälle och med ett eller ett fåtal olika vatten. Valideringen av de ackrediterade analysmetoderna, som använts för momentanproverna och TIMFIE-proverna i denna studie, görs däremot med ett stort antal olika vatten.

Att använda publicerade värden från tidigare kalibreringsexperiment innebär stora osäkerheter (Harman et al., 2012). Mazzella et al. (2008) visade till exempel i en jämförelse av den passiva provtagaren POCIS och momentanprover i kontrollerade mikrokosmexperiment att de beräknade koncentrationerna med POCIS visade på en systematisk och signifikant överskattning (11-49 % högre), vilket författarna bedömde mest troligt beror på att upptagningshastigheterna tagits fram vid tidigare kalibreringsförsök där det varit ett lägre flöde än vad som rått vid mikrokosmexperimenten. Ett annat exempel visas i Hageman et al., (2019), där halter av atrazin beräknade med en tidigare publicerad upptagningshastighet för POCIS-provtagare jämförs med halter som beräknas efter att upptagningshastigheten justerats för temperaturer och flödeshastigheter vid varje provtagningsplats, enligt en metod som föreslås av Djomte et al. (2018). Jämförelsen visar att halterna beräknade med den justerade upptagningshastigheten var i snitt 1,4 gånger högre än halter beräknade med den publicerade upptagningshastigheten i vattendrag med högt flöde (6-21 cm/s) och 3,8 gånger högre i vattendrag med lågt flöde (<6 cm/s).

Ännu mer osäkert blir det ifall man ska använda upptagshastigheter för olika substanser som har publicerats i olika källor och därmed tagits fram under olika förutsättningar. Här är det i praktiken omöjligt att veta hur stor del av skillnader i publicerade värden som beror på olika egenskaper hos

substanserna och hur stor del som beror på skillnader i kalibreringsexperimenten (Harman et al., 2012).

Ifall man överväger att använda passiva provtagare bör man bedöma om metoden är tillräckligt exakt för att besvara de frågor man har. Passiv provtagning kan t.ex. vara en användbar metod för att bestämma vilka substanser som förekommer i vattnet, då detektionsgränserna är låga, och för att på ett grovt sätt undersöka rumslig variation i halter, men är inte en bra metod för att t.ex. jämföra de uppmätta halterna med gränsvärden. Om halter ska jämföras mellan olika lokaler är det viktigt att komma ihåg att upptagshastigheterna på provtagarens sorbent kan variera relativt mycket ifall förhållanden som flödes hastighet, vattentemperatur, pH, salinitet, partikelmängd och partikelsammansättning samt, inte minst, påväxt skiljer sig mellan lokalerna.

I HaV:s föreskrifter om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten, HVMFS 2019:25 (HaV, 2019) som ersatte HVMFS 2013:19, anges att gränsvärden och bedömningsgrunder uttrycks som totala koncentrationer i hela vattenprovet, d.v.s. helvatten, och inte bara i den upplösta fasen (med undantag för vissa metaller). I Havs- och vattenmyndighetens vägledning för tillämpning av HVMFS 2013:19 (HaV, 2016) anges att passiv provtagning ska ses som en komplementär metod och att klassificering utifrån passiv provtagning bör göras med försiktighet, om inga andra data finns att tillgå. Som skäl till detta anges framförallt att en passiv provtagare inte tar upp den partikelbundna fraktionen samt att man behöver beakta om provtagaren har validerats för den aktuella substansen. För organiska föreningar där bedömningsgrunden alltid uttrycks som total koncentration anges att uppmätta halter bara kan användas för att ”fälla” om bedömningsgrunden överskrids och inte för att ”fria”. Eftersom TIMFIE är en ny metod finns ännu ingen vägledning eller praxis för huruvida resultaten kan användas för statusklassificering inom vattenförvaltningen. Vi ser dock inga hinder till detta då TIMFIE-metoden tar hänsyn till den totala koncentrationen inklusive partiklar samt kan valideras enligt gängse metoder.

TIMFIE-metoden är under ständig utveckling och målet är att ha en multimetod som täcker in så många som möjligt av relevanta bekämpningsmedel i vatten. I dagsläget kan ett 90-tal substanser analyseras med metoden med god kvalitet.

En fördel med momentanprovtagning är den praktiska enkelheten och korta tidsåtgången vid själva provtagningen. Vid både provtagning med passiva provtagare och TIMFIE behövs förberedelser med att montera själva provtagarna och att applicera dem i fält på ett sätt där de inte riskerar att försvinna. Det förekommer t.ex. att provtagningar förstörs genom att utrustningen kastas upp på land, så man kan behöva gömma dem. För de tidsintegrerade metoderna är det också bra med en bättre kännedom om det vattendrag man ska provta än vad som behövs vid momentanprovtagning. Till exempel eftersom vattenståndet kan ändras kraftigt om man provtar över en eller flera veckors tid, och provtagningsutrustningen, vid en höjning, kan vara svår att hämta in om man inte är förberedd för detta. Om vattenståndet istället sjunker mycket kan utrustningen hamna i luften. För både passiva provtagare och TIMFIE är dessutom det efterföljande arbetet med provupparbetning på labb betydligt mer arbetskrävande än det som vanligen utförs på momentanprover och hur arbetskrävande metoden är på laboratoriet reflekteras i kostnaden för analyserna. Den högre kostnaden för de tidsintegrerade metoderna balanseras dock av att man kan behöva ta färre tidsintegrerade prover än momentanprover under en tidsperiod för att få en bra bild av medelhalter i vattnet.

Andra viktiga aspekter att ta hänsyn till då man bedömer olika provtagnings- och analysmetoder är kvantifieringsgräns och mätosäkerhet, särskilt för de analyser som ska användas i vattenförvaltningsarbetet eller för att bedöma om vatten är tjänligt som dricksvatten. Det ställs krav på

detta i Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter HVMFS 2015:26 (HaV, 2015) respektive i Livsmedelsverkets föreskrifter om dricksvatten, SLVFS 2001:30 (SLV, 2001). I båda föreskrifterna anges att kvantifieringsgränsen ska vara lika med eller under 30 % av kvalitetskraven (gränsvärden eller bedömningsgrunder). Vad gäller mätosäkerheten anges i HVMFS 2015:26 att den ska vara högst 50 % och i SLVFS 2001:30 30 % av kvalitetskravet⁴. Uppfyllande av dessa kvalitetsparametrar är viktiga att kontrollera vid upphandling av analyser, oavsett vilken metod för provtagning och analys som används. Kraven på detektionsgränser och mätosäkerhet är dock mycket svåra att uppnå för vissa bekämpningsmedelssubstanser som är toxiska vid mycket låga halter (t.ex. cypermetrin, heptaklor och heptaklorepoxid). Om ingen metod kan uppfylla kvalitetskraven till en rimlig kostnad så ska den bästa möjliga tekniken användas.

Hur stort antal momentanprover som bör tas för att kunna bedöma riskerna för ett vattendrag är en svår fråga att svara på, då variationen i halter kan vara stor och variera mycket snabbt. Som diskuterats ovan ger momentanprovtagningen därför bara en ögonblicksbild av eventuella risker för de vattenlevande organismerna. Tidsintegrerad provtagning har däremot en klar fördel om man vill få en uppfattning om medelhalter i ett vattendrag. Utifrån statistiska metoder som beskrevs i avsnitt 5.2.4 verkar det dock som att för substanser som förekommer frekvent kan relativt få momentanprover räcka för att uttala sig om vanligt förekommande halter i ett vattendrag. För substanser som mer sällan förekommer över detektionsgränsen kan man dock behöva fler prover för att med relativt stor sannolikhet uppmäta halter över detektionsgränsen i något av proven. Om man dessutom ska uttala sig om medelhalter för dessa substanser, för att till exempel jämföra med bedömningsgrunder, behövs ännu fler prover. Det specifika antalet prover som behöver tas för att få en bra uppskattning av förekomst eller representativa halter går inte att ge ett entydigt svar på då det helt beror på variationen i halter och vilka substanser som förekommer i de vattendrag som provtas.

Ett intressant alternativ till enstaka momentanprover är att ta ett större antal prover, t.ex. ett eller flera prover per vecka under en månad eller årstid. De olika delproven, som måste vara lika stora, poolas sedan till ett större samlingsprov som förvaras i frys under perioden. Detta skulle kunna höja det vetenskapliga värdet av provet väsentligt då det poolade provet ger en bättre uppfattning om medelhalter under hela perioden än vad man får genom att ta enstaka momentanprover. Och förutsatt att provtagningen kan utföras på ett enkelt och billigt sätt behöver totalkostnaden inte påverkas så mycket då det ofta är de kemiska analyserna som utgör den största kostnaden.

I Ramdirektivet för vatten (EU, 2000) anges att provtagning ska ske varje månad för prioriterade ämnen och var tredje månad för särskilda förorenande ämnen. Det finns dock utrymme för att avvika från detta. I Havs- och vattenmyndighetens vägledning (HaV, 2016) anges att övervakningsfrekvensen bör anpassas från fall till fall utifrån t.ex. ”variationen på platsen (indirekt kopplat till t.ex. flöden och utsläppet), hur långt ifrån aktuell bedömningsgrund uppmätta koncentrationer ligger och analysosäkerheten”. I vägledningen framgår det också att proverna som används för att beräkna ett medelvärde som jämförs med bedömningsgrunden inte behöver vara tagna över hela året om exponeringen för den specifika substansen är känt för att vara episodiskt, som är fallet t.ex. för flera bekämpningsmedel. Provtagningen kan fokuseras på en viss årstid eller säsong då substanserna kan förekomma ”under en förhållandevis lång period i jämförelse med förväntad livscykel hos de

⁴ I SLVFS 2001:30 anges att ”Metodkriterierna för enskilda bekämpningsmedel anges som indikation. Värden för mätosäkerhet så låga som 30 % kan uppnås för flera bekämpningsmedel, högre värden upp till 80 % får tillåtas för ett antal bekämpningsmedel”.

organismer som finns på platsen, men endast en viss säsong eller årstid” (HaV, 2016). Detta öppnar upp för att bara ta prover under en viss tid av året.

Vid vilken tid på året bör proverna då tas för att maximera möjligheterna att påvisa relevanta halter? Även detta är svårt att svara på men lite grovt kan man säga att de högsta halterna av många enskilda substanser uppmäts i samband med den period då substansen används inom lantbruket på stora arealer. Det är vanligast med förhöjda halter under tidig sommar och under början av hösten. Detta mönster kan ses i denna sammanställning (Avsnitt 5.2) och ses även inom den nationella miljöövervakningen för många substanser. Det finns dock substanser som används under andra delar av odlingssäsongen, t.ex. svampmedel i potatisodling som kan användas under större delen av sommaren.

8. Slutsatser

I denna studie har styrkor och svagheter med momentanprovtagning, passiv provtagning och TIMFIE-provtagning av bekämpningsmedel i ytvatten jämförts (Tabell 8). Passiv provtagning och de kemiska analyserna som följer momentanprovtagning kan utföras på många olika sätt och jämförelserna och slutsatserna vi drar i denna rapport gäller metoderna och de efterföljande analyserna som de har utförts i denna studie. I stora drag är dock jämförelserna mellan de olika metoderna allmängiltiga.

Tabell 8. Sammanfattning av styrkor och svagheter med momentanprovtagning, passiv provtagning och TIMFIE-provtagning

	Styrkor	Svagheter
Momentan	Enkelt, kvantitativt, mäter helvatten, valideras enligt etablerade principer, stor flexibilitet vad gäller analysmetoder, kan enkelt inkludera nya substanser	Ögonblicksbild (tolkningssvårigheter)
Passiv	Tidsintegrerat, låga detektionsgränser	Arbetskrävande (vs momentan), semi-kvantitativt, mäter endast löst fraktion, ej möjlig att validera på ett relevant sätt, problematiskt att inkludera nya substanser
TIMFIE	Tidsintegrerat, låga detektionsgränser, kvantitativt, mäter helvatten, valideras enligt etablerade principer, kan enkelt inkludera nya substanser, kan appliceras i mycket små vattendrag	Arbetskrävande (vs momentan)

Tidsintegrerad provtagning har en fördel över momentanprovtagning då det ger ett bättre mått på medelhalter som förekommit i vattnet under provtagningsperioden, vilket är nödvändigt för utvärdering av de kroniska riskerna och för jämförelse med gränsvärden. Med både momentanprover och med tidsintegrerade prover riskerar man dock att underskatta de högsta halterna, vilka kan ha betydelse för de akuta riskerna. För att fånga de högsta halterna behövs någon typ av provtagning som styrs av nederbörd eller vattenflöde.

Med passiva provtagare finns ett antal olika faktorer som gör att det är svårt att få en säker haltbestämning. De medelkoncentrationer som kan beräknas från dessa provtagare anses därför ofta vara semi-kvantitativa. Vill man använda passiva provtagare bör man först bedöma om metoden är tillräckligt exakt för att besvara de frågor man har.

TIMFIE är en ny tidsintegrerad metod som inte kräver el eller annan kringutrustning och kan därför lätt användas även vid tillfälliga provtagningskampanjer. De medelkoncentrationer som metoden ger är kvantitativa.

Momentanprovtagning är praktiskt enkel på många sätt och kommer troligtvis att användas i många studier även framöver. Det är dock viktigt att fundera noga på utformningen av studien gällande antal prover samt tidpunkt för provtagningen, t.ex. beroende på vilka substanser man är intresserad av samt

vilken sorts vattendrag man provtar, så att resultatet kan svara på den frågeställning man har. Man kan även överväga att samla in ett större antal mindre delprov som slås ihop till ett samlingsprov och därmed ger ett bättre svar på medelkoncentrationer under en given period.

9. Tackord

Här vill vi rikta ett stort tack till alla som har bidragit till studiens genomförande. Tack till Lutz Ahrens för utförande av laboratorieexperiment och fältarbete med passiva provtagare. Tack också till de externa provtagare som deltagit: Anette Andrén (Skivarpsån), Nils-Erik Johansson (Vege å) och Ekologgruppen (Råån, Saxån, Sege å och Svarteån). Kemiska analyser har genomförts av Atlasi Daneshvar, Emma Gurnell, Henrik Jernstedt, Ove Jonsson, Elin Paulsson och Märit Peterson (Sektionen för organisk miljökemikemi och ekotoxikologi, Institutionen för vatten och miljö. SLU). Tack till Therese Nanos och Kerstin Johansson (Sektionen för organisk miljökemikemi och ekotoxikologi, Institutionen för vatten och miljö. SLU) för datalagging samt allt övrigt arbete med resultaten av proverna. Tack också till Claudia Von Brömssen (Enheten för tillämpad statistik och matematik, Institutionen för energi och teknik. SLU) för hjälp med statistiska analyser.

10. Referenser

- Ahrens, L., Daneshvar, A., Lau, A.E. & Kreuger, J. 2018. Concentrations, fluxes and field calibration of passive water samplers for pesticides and hazard-based risk assessment. *Science of The Total Environment*. 637–638, 835-843.
- Ahrens, L., Daneshvar, A., Lau, A.E. & Kreuger, J. 2016. Characterization and Application of Passive Samplers for Monitoring of Pesticides in Water. *Journal of Visualized Experiments*. 114, e54053, DOI:10.3791/54053.
- Ahrens, L., Daneshvar, A., Lau, A. E. & Kreuger, J. 2015. Characterization of five passive sampling devices for monitoring of pesticides in water. *Journal of Chromatography A*, 1405, 1–11.
- Bernard, M., Boutry S., Lissalde S., Guibaud G., Saüt M., Rebillard J-P. & Mazzella N. 2019. Combination of passive and grab sampling strategies improves the assessment of pesticide occurrence and contamination levels in a large-scale watershed. *Science of the Total Environment*. 651, 684–695.
- Boström, G., Gönczi, M. & Kreuger, K. 2017. Växtskyddsmedel som regelbundet överskrider riktvärden för ytvatten – en undersökning av bakomliggande orsaker. CKB rapport 2017:2. Sveriges lantbruksuniversitet.
- Boström, G., Lindström, B., Gönczi, M. & Kreuger, J. 2016. Nationell screening av bekämpningsmedel i yt- och grundvatten 2015. Kompetenscentrum för kemiska bekämpningsmedel, CKB rapport 2016:1. Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala.
- 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*, Vol 48, Issue 4, 1109-1119
- Djomte, V. T., Taylor, R. B., Chen, S., Booij, K & Chambliss C. K. 2018. Effects of Hydrodynamic Conditions and Temperature on Polar Organic Chemical Integrative Sampling Rates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 37, Nr 9, 2331–2339
- 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.
- EU. 2008. Europaparlamentets och rådets direktiv 2008/105/EG av den 16 december 2008 om miljökvalitetsnormer inom vattenpolitikens område och ändring och senare upphävande av rådets direktiv 82/176/EEG, 83/513/EEG, 84/156/EEG, 84/491/EEG och 86/280/EEG, samt om ändring av Europaparlamentets och rådets direktiv 2000/60/EG. Ändrad genom 2013/39/EU. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SV/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0105&qid=1541077882664&from=SV>
- EU. 2018. Kommissionens genomförandebeslut (EU) 2018/840 av den 5 juni 2018 om upprättande av en bevakningslista över ämnen för unionsomfattande övervakning inom vattenpolitikens område i enlighet med Europaparlamentet och rådets direktiv 2008/105/EG samt om upphävande av kommissionens genomförandebeslut (EU) 2015/495.
- Fauvelle V., Kaserzon S. L., Montero N., Lissalde S., Allan I. J., Mills G., Mazzella N., Mueller J. F., & Booij K. 2017. Dealing with Flow Effects on the Uptake of Polar Compounds by Passive Samplers. *Scientific Opinion*, non-peer reviewed. *Environmental Science & Technology*, 51, 2536–2537

Hageman, K. J., Aebig, C. H. F., Luong, K. H., Kaserzon, S. L., Wong, C. S., Reeks, T., Greenwood, M., Macaulay, S. & Matthaei, C. D. 2019. Current-use pesticides in New Zealand streams: Comparing results from grab samples and three types of passive samplers. *Environmental Pollution*, Vol. 254, 112973

Harman, C., Allan, I. J. & Vermeirssen, E. L. M. 2012. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler – A critical Review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 31, No. 12, pp. 2724–2738, 2012

HaV. 2019. Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten. HVMFS 2019:25. <https://www.havochvatten.se/hav/vagledning--lagar/foreskrifter/register-vattenforvaltning/klassificering-och-miljokvalitetsnormer-avseende-ytvatten-hvmfs-201925.html>

HaV. 2016. Miljögifter i vatten – klassificering av ytvattenstatus, Vägledning för tillämpning av HVMFS 2013:19. Havs- och vattenmyndighetens rapport 2016:26. <https://www.havochvatten.se/download/18.6d9c45e9158fa37fe9f57c25/1482143211383/vagledn-miljogiftsklassning-hvmfs201319.pdf>

HaV. 2015. HVMFS 2015:26, Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om övervakning av ytvatten enligt förordningen (2004:660) om förvaltning av kvaliteten på vattenmiljön. Ändrad genom HVMFS 2015:26, NFS 2015:7 och HVMFS 2016:2. <https://www.havochvatten.se/hav/vagledning--lagar/foreskrifter/register-vattenforvaltning/overvakning-av-ytvatten-hvmfs-201526.html>

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. 2019. TIMFIE Sampler—A New Time-Integrating, Active, Low-Tech Sampling Device for Quantitative Monitoring of Pesticides in Whole Water. *Environmental Science & Technology*. 53, 1, 279-286. DOI: 10.1021/acs.est.8b02966

Lindström, B., Boström, G., Gönczi, M. & Kreuger, J. 2017. Nationell screening av bekämpningsmedel i åar i jordbruksområden 2016. Uppföljning av 2015 års undersökning. Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för vatten och miljö, Rapport 2017:5

Lindström, B., Larsson, M., Boye, K., Gönczi, M. & Kreuger, J. 2015. Resultat från miljöövervakningen av bekämpningsmedel (växtskyddsmedel). Långtidsöversikt och trender 2002-2012 för ytvatten och sediment. Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för vatten och miljö, Rapport 2015:5.

Mazzella N., Debenest T. & Delmas F. 2008. Comparison between the polar organic chemical integrative sampler and the solid-phase extraction for estimating herbicide time-weighted average concentrations during a microcosm experiment. *Chemosphere*. 73. 545–550

Poulier G., Lissalde S., Charriau A., Buzier R., Cleries K., Delmas F., Mazzella N. & Guibaud G. 2015. Estimates of pesticide concentrations and fluxes in two rivers of an extensive French multi-agricultural watershed: application of the passive sampling strategy. *Environmental Science and Pollution Research*. 22:8044–8057

SLV. 2001. LIVSFS 2001:30. Livsmedelsverkets föreskrifter om dricksvatten.

11. Bilagor

Bilaga 1. Inkluderade substanser per metod

Bilaga 2. Resultat från artificiell provtagning

Bilaga 1. Inkluderade substanser per metod

Tabell över vilka substanser som inkluderas i respektive metod, markerade med kryss, samt vilken typ av substans det är (H = herbicid, F = fungicid, I = insekticid, N = nedbrytningsprodukt, B = biprodukt), markering för vilka som är prioriterade ämnen (Prio) eller särskilda förorenande ämnen (SFÄ) enligt HVMFS 2019:25 (HaV, 2019) eller står med på bevakningslistan (Bevakning) enligt kommissionens genomförandebeslut (EU) 2018/840 (EU, 2018), samt kvalitetskrav för prioriterade ämnen och SFÄ (årsmedelvärde, inlandsytvatten, µg/l) och median för detektionsgränser (LOD) och kvantifieringsgränser (LOQ) i de olika metoderna (µg/l).

Substans	Typ	Prio/SFÄ/ Bevakning	Kvalitets- krav	Momentan	Passiva	TIMFIE	LOD mom.	LOQ mom.	LOD pass.	LOQ pass.	LOD TIMFIE	LOQ TIMFIE
2,4-D	H			X			0,01	0,05	-	-	-	-
acetamiprid	I	Bevakning		X	X	X	0,001	0,002	0,000009	-	0,0001	0,0002
aklonifen	H	Prio	0,12	X			0,008	0,02	-	-	-	-
alaklor	H	Prio	0,3	X	X	X	0,005	0,01	0,00006	-	0,001	0,005
alfacypermetrin	I			X			0,0005	0,005	-	-	-	-
amidosulfuron	H			X	X		0,001	0,002	0,00003	-	-	-
amisulbrom ^a	F					X	-	-	-	-	0,005	0,025
AMPA	N			X			0,02	0,05	-	-	-	-
atrazin	H	Prio	0,6	X	X	X	0,001	0,002	0,000006	-	0,0001	0,0002
atrazindesetyl	N			X	X	X	0,001	0,002	0,000009	-	0,0002	0,001
atrazindesisopropyl	N			X	X	X	0,005	0,01	0,00008	-	0,001	0,005
azoxystrobin	F			X	X	X	0,001	0,002	0,00002	-	0,0001	0,0002
BAM	N			X	X	X	0,002	0,01	0,00004	-	0,0002	0,001
bentazon	H	SFÄ	27	X			0,005	0,01	-	-	-	-
betacyflutrin	I			X			0,001	0,01	-	-	-	-
bifenox	H	Prio	0,012	X		X	0,02	0,04	-	-	0,005	0,025
bifenox-syra	N			X			0,01	0,05	-	-	-	-
bitertanol	F			X	X	X	0,01	0,05	0,0003	-	0,001	0,005
boskalid	F			X		X	0,005	0,01	-	-	0,001	0,005
cyanazin	H			X	X	X	0,003	0,01	0,00004	-	0,0002	0,001
cyazofamid	F			X	X	X	0,002	0,005	0,0001	-	0,0002	0,0002
cybutryn ^b	(biocid)	Prio	0,0025	X	X	X	0,005	0,01	0,0002	-	0,0005	0,001
cyflufenamid	F			X	X	X	0,002	0,01	0,002	-	0,0005	0,001
cyflutrin	I			X			0,001	0,01	-	-	-	-
cykloxidim	H			X	X		0,01	0,05	0,0001	-	-	-

Substans	Typ	Prio/SFÄ/ Bevakning	Kvalitets- krav	Momentan	Passiva	TIMFIE	LOD mom.	LOQ mom.	LOD pass.	LOQ pass.	LOD TIMFIE	LOQ TIMFIE
cypermetrin	I	Prio	0,00008	X			0,002	0,01	-	-	-	-
cyprodinil	F			X	X	X	0,005	0,01	0,0001	-	0,0002	0,001
deltametrin	I			X			0,001	0,02	-	-	-	-
difenokonazol	F			X	X	X	0,005	0,01	0,0003	-	0,001	0,005
diflufenikan	H	SFÄ	0,01	X	X	X	0,002	0,004	0,0003	-	0,001	0,005
diklorprop	H	SFÄ	10	X			0,005	0,01	-	-	-	-
diklorvos	I/N ^c	Prio	0,0006	X			0,005	0,01	-	-	-	-
dimetoat	I			X	X	X	0,001	0,002	0,000009	-	0,0002	0,001
diuron	H	Prio	0,2	X	X	X	0,002	0,005	0,00004	-	0,0002	0,001
endosulfan-alfa	I	Prio	0,005	X			0,0002	0,001	-	-	-	-
endosulfan-beta	I	Prio	0,005	X			0,0002	0,001	-	-	-	-
endosulfansulfat	N			X			0,0002	0,001	-	-	-	-
epoxikonazol	F			X	X	X	0,005	0,01	0,0001	-	0,0005	0,001
esfenvalerat	I			X			0,0003	0,003	-	-	-	-
etofumesat	H			X	X	X	0,003	0,01	0,00004	-	0,0005	0,001
fenitrothion	I			X			0,007	0,02	-	-	-	-
fenmedifam	H			X			0,001	0,002	-	-	-	-
fenpropidin	F			X	X		0,005	0,05	0,00008	-	-	-
fenpropimorf	F			X	X	X	0,025	0,05	0,001	-	0,001	0,005
florasulam	H			X	X		0,005	0,01	0,002	-	-	-
fluazinam	F			X			0,002	0,01	-	-	-	-
fludioxonil	F			X	X	X	0,002	0,01	0,00009	-	0,0002	0,001
flufenacet	H			X		X	0,002	0,01	-	-	0,0002	0,001
fluopikolid	F			X		X	0,002	0,01	-	-	0,001	0,003
flupyrsulfuronmetyl-Na	H			X			0,002	0,002	-	-	-	-
fluroxipyr	H			X			0,01	0,05	-	-	-	-
flurtamon	H			X	X	X	0,001	0,002	0,00001	-	0,0001	0,0002
flusilazol	F			X	X	X	0,003	0,01	0,00009	-	0,0002	0,001
flutriafol	F			X	X	X	0,002	0,002	0,00002	-	0,0002	0,001
foramsulfuron	H			X	X		0,005	0,01	0,0001	-	-	-
fuberidazol	F			X	X	X	0,001	0,002	0,00002	-	0,0002	0,001
glyfosat	H	SFÄ	100	X			0,01	0,025	-	-	-	-
HCH-alfa	B	Prio	0,02	X			0,0004	0,001	-	-	-	-

Substans	Typ	Prio/SFÄ/ Bevakning	Kvalitets- krav	Momentan	Passiva	TIMFIE	LOD mom.	LOQ mom.	LOD pass.	LOQ pass.	LOD TIMFIE	LOQ TIMFIE
HCH-beta	B	Prio	0,02	X			0,0004	0,003	-	-	-	-
HCH-delta	B	Prio	0,02	X			0,0004	0,001	-	-	-	-
hexazinon	H			X	X	X	0,001	0,002	0,000008	-	0,0001	0,0002
hexyiazox	I			X	X	X	0,01	0,05	0,00008	-	0,001	0,005
imazalil	F			X	X		0,05	0,25	0,01	-	-	-
imidakloprid	I	SFÄ, bevakning	0,005	X	X	X	0,002	0,01	0,00004	-	0,001	0,003
indoxakarb ^a	I					X	-	-	-	-	0,001	0,005
isoproturon	H	Prio	0,3	X	X	X	0,001	0,002	0,00001	-	0,0001	0,0002
jodsulfuronmetyl-Na	H			X	X		0,002	0,01	0,00002	-	-	-
karbendazim	F/N ^d			X	X		0,002	0,005	0,00003	-	-	-
karfentrazonetyl	H			X	X	X	0,002	0,01	0,00007	-	0,0002	0,001
karfentrazonsyra	N			X			0,025	0,2	-	-	-	-
klomazon	H			X	X	X	0,001	0,002	0,000009	-	0,0001	0,0002
klopyralid	H			X			0,01	0,02	-	-	-	-
klorfenvinfos	I	Prio	0,1	X	X	X	0,002	0,005	0,00004	-	0,0002	0,001
kloridazon	H	SFÄ	10	X	X	X	0,002	0,002	0,00002	-	0,0002	0,001
klorpyrifos	I	Prio	0,03	X			0,0001	0,001	-	-	-	-
klotianidin	N/(I) ^e	Bevakning		X	X	X	0,005	0,01	0,00008	-	0,001	0,005
kvinmerak	H			X	X		0,001	0,002	0,0008	-	-	-
lambda-cyhalotrin	I			X			0,0002	0,002	-	-	-	-
lindan	I	Prio	0,02	X			0,0004	0,001	-	-	-	-
linuron	H			X	X	X	0,003	0,01	0,00009	-	0,0002	0,001
mandipropamid	F			X	X	X	0,001	0,002	0,00006	-	0,0002	0,001
MCPA	H	SFÄ	1	X			0,005	0,01	-	-	-	-
mekoprop	H	SFÄ	20	X			0,005	0,01	-	-	-	-
mesosulfuronmetyl	H			X			0,005	0,01	-	-	-	-
metabenstiazuron	H			X	X	X	0,001	0,002	0,00001	-	0,0001	0,0002
metalaxyl	F			X	X	X	0,001	0,002	0,000008	-	0,0001	0,0002
metamitron	H			X	X	X	0,003	0,01	0,00003	-	0,001	0,003
metazaklor	H			X	X	X	0,001	0,002	0,000007	-	0,0001	0,0002
metiokarb	I	Bevakning		X			0,001	0,002	-	-	-	-
metolaklor	H			X	X	X	0,006	0,012	0,0002	-	0,0001	0,0002

Substans	Typ	Prio/SFÄ/ Bevakning	Kvalitets- krav	Momentan	Passiva	TIMFIE	LOD mom.	LOQ mom.	LOD pass.	LOQ pass.	LOD TIMFIE	LOQ TIMFIE
metrafenon	F			X	X	X	0,003	0,01	0,0002	-	0,0002	0,001
metribuzin	H	SFÄ	0,08	X	X	X	0,005	0,01	0,00003	-	0,001	0,005
metsulfuronmetyl	H	SFÄ	0,02	X	X		0,001	0,002	0,0001	-	-	-
oxadiazon	H			X		X	0,002	0,01	-	-	0,0005	0,001
pendimetalin	H			X	X	X	0,01	0,02	0,05	-	0,0005	0,001
penkonazol	F			X	X	X	0,003	0,01	0,00006	-	0,0002	0,001
permetrin	I			X			0,01	0,04	-	-	-	-
pikloram	H			X			0,05	0,25	-	-	-	-
pikoxystrobin	F			X	X	X	0,001	0,002	0,00005	-	0,0001	0,0002
pirimikarb	I	SFÄ	0,09	X	X	X	0,001	0,002	0,00001	-	0,0001	0,0002
prokloraz	F			X	X		0,005	0,01	0,002	-	-	-
propamokarb	F			X	X		0,001	0,002	0,00008	-	-	-
propikonazol	F			X	X	X	0,005	0,01	0,0001	-	0,0005	0,001
propoxikarbazon-Na	H			X			0,005	0,01	-	-	-	-
propyzamid	H			X	X	X	0,001	0,002	0,00001	-	0,0001	0,0002
prosulfokarb	H			X	X	X	0,01	0,05	0,0007	-	0,001	0,005
protiokonazol-destio	N			X	X	X	0,003	0,01	0,00004	-	0,0002	0,001
pymetrozin	F			X		X	0,01	0,05	-	-	0,001	0,005
pyraklostrobin	F			X	X	X	0,002	0,01	0,0003	-	0,0002	0,001
pyroxsulam	H			X	X		0,002	0,01	0,00006	-	-	-
quinoxifen	F	Prio	0,15	X	X	X	0,005	0,01	0,008	-	0,001	0,005
rimsulfuron	H			X			0,002	0,01	-	-	-	-
siltiofam	F			X	X	X	0,001	0,002	0,00001	-	0,0002	0,001
simazin	H	Prio	1	X	X	X	0,001	0,002	0,000007	-	0,0001	0,0002
spiroxamin	F			X	X		0,01	0,02	0,0001	-	-	-
sulfosulfuron	H	SFÄ	0,05	X	X		0,001	0,002	0,00002	-	-	-
tau-fluvalinat	I			X			0,002	0,007	-	-	-	-
terbutryn	H	Prio	0,065	X	X	X	0,005	0,01	0,000008	-	0,0005	0,001
terbutylazin	H			X	X	X	0,001	0,002	0,000008	-	0,0001	0,0002
terbutylazindesetyl	N			X	X	X	0,001	0,002	0,000004	-	0,0001	0,0002
tiaklopid	I	Bevakning		X	X	X	0,001	0,002	0,000009	-	0,0001	0,0002
tiametoxam	I	Bevakning		X	X	X	0,002	0,002	0,00003	-	0,0002	0,001
tifensulfuronmetyl	H			X	X		0,002	0,002	0,0003	-	-	-

Substans	Typ	Prio/SFÄ/ Bevakning	Kvalitets- krav	Momentan	Passiva	TIMFIE	LOD mom.	LOQ mom.	LOD pass.	LOQ pass.	LOD TIMFIE	LOQ TIMFIE
tiofanatmetyl	F			X			0,001	0,002	-	-	-	-
tolklofosmetyl	F			X	X	X	0,002	0,01	0,0001	-	0,01	0,025
triallat	H			X		X	0,01	0,05	-	-	0,001	0,005
tribenuronmetyl	H			X	X		0,002	0,002	0,0001	-	-	-
trifloxystrobin	F			X	X	X	0,002	0,01	0,00002	-	0,0002	0,001
trifluralin	H	Prio	0,03	X			0,002	0,01	-	-	-	-
triflusulfuronmetyl	H			X	X		0,001	0,002	0,00002	-	-	-
trinexapak-etyl	TV			X	X		0,005	0,01	0,0005	-	-	-
trinexapak-syra	N			X			0,1	0,25	-	-	-	-
tritikonazol	F			X	X	X	0,005	0,01	0,00008	-	0,001	0,003
Totalt antal analyserade substanser				131*	82	72**						

a = amisulbrom och indoxakarb ingår numera i standardanalyserna av momentanprover

b = cybutryn benämns ibland även Irgarol (egentligen ett produktnamn)

c = diklorvos kan även vara en nedbrytningsprodukt till naled eller triklorfon

d = karbendazim har inte varit tillåtet som växtskyddsmedel sedan 1998, men är även en nedbrytningsprodukt till tiofanatmetyl vilket är godkänt för användning

e = klotianidin har aldrig varit tillåtet som växtskyddsmedel i Sverige, men är även en nedbrytningsprodukt till tiametoxam vilket är godkänt för användning

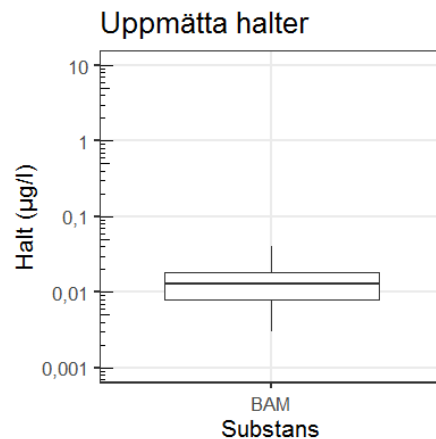
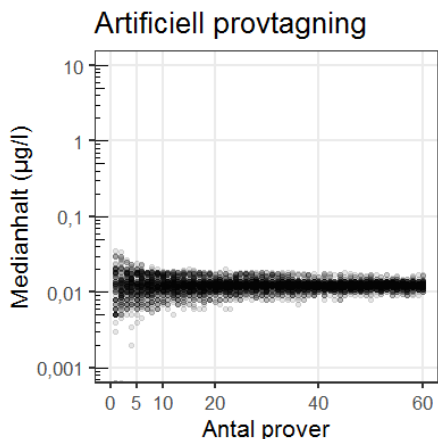
* = Vid rapportens publicering (2020) analyseras ca 150 substanser i momentanprover

** = Vid rapportens publicering (2020) analyseras ett 90-tal substanser i TIMFIE

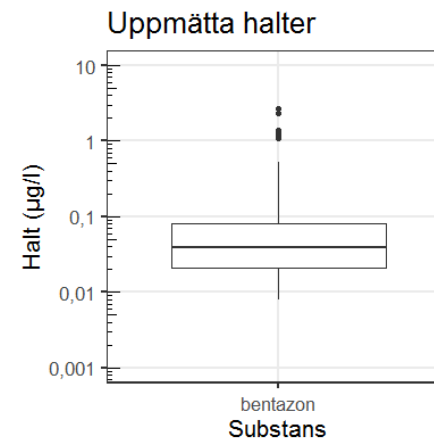
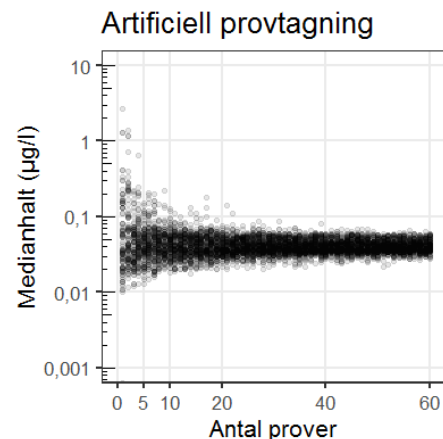
Bilaga 2. Resultat från artificiell provtagning

Medianhalter från artificiell provtagning av BAM, bentazon, glyfosat och isoproturon baserat på uppmätta halter från Skivarpsån och Vege å 2002-2017. De vänstra figurerna visar alla simulerade medianhalter då man tar ett stickprov ur datat med storleken som visas på x-axeln. För varje storlek på stickprovet har den artificiella provtagningen upprepats 100 gånger och varje medianvärde visas som en punkt (läs mer i avsnitt 5.2.4). De högra figurerna visar boxplots⁵ av alla uppmätta halter i Skivarpsån och Vege å 2002-2017. Observera att y-axlarna är logaritmiska.

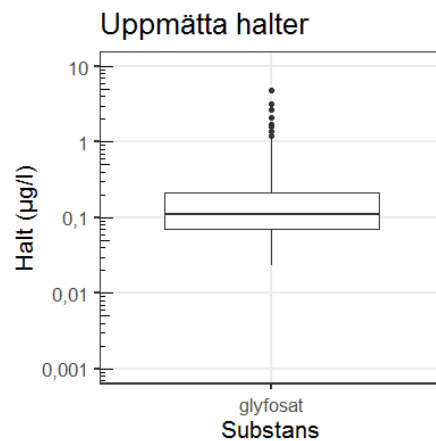
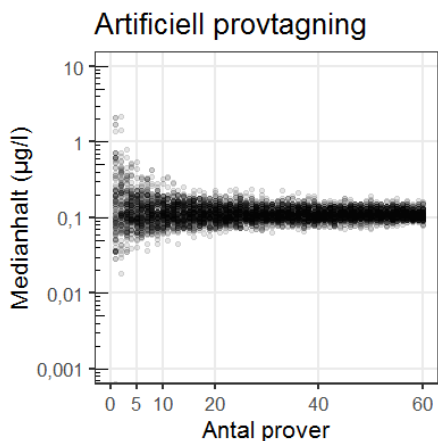
BAM



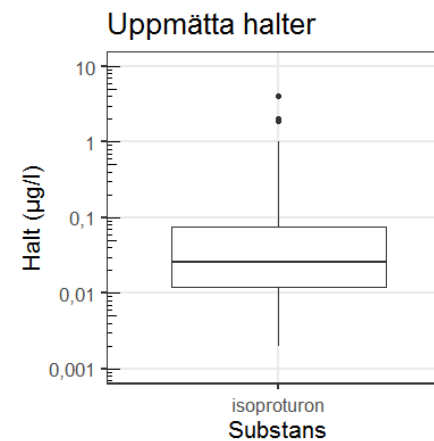
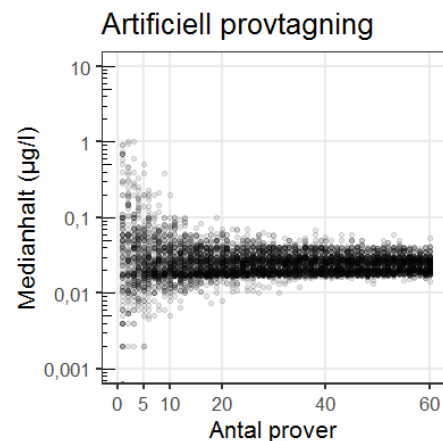
bentazon



glyfosat



isoproturon



⁵ Så kallade Tukey boxplots där den horisontella linjen visar medianen, längden av lådan innefattar hälften av mätvärdena (25:e till 75:e percentil, även kallat kvartilavståndet) och ”morrhåren” (de vertikala strecken som går ut från lådan) dras till det lägsta eller högsta värdet som ligger inom 1,5 * kvartilavståndet. Värdet utanför 1,5 * kvartilavståndet visas som separata punkter.

