



Lagring av bekämpningsmedel i ytvatten under olika provtagningsbetingelser

Jenny Kreuger och Henrik Kylin

Department of Environmental Assessment
Swedish University of Agricultural Sciences
Box 7050 SE 750 07 Uppsala

SAMMANFATTNING

Målsättningen med föreliggande undersökning var att studera lagringsdugligheten för pesticider som ingår i miljöövervakningens pesticidundersökningar av ytvatten. Studien omfattade de 59 st opolära och semipolära substanser som ingår i analysmetod OMK 51:5 (multimetoden). Pesticidernas lagringsduglighet undersöktes med avseende på tid (0, 2, 8 och 16 dagar) och temperatur (+4 °C och +20 °C). En substans (prokloraz) kunde inte utvärderas pga störtoppar varför totalt 58 substanser har ingått i den slutliga utvärderingen.

Resultaten visar att stabiliteten var tillfredsställande för 52 av 58 undersökta substanser under de förhållanden som råder inom miljöövervakningen (dvs. lagring vid +4 °C i 8 dagar). För 38 av dessa substanser sker ingen signifikant förlust ens vid lagring vid +20 °C i upp till 16 dagar. Lite känsligare för värme och längre lagringstid är dock 11 undersökta substanser, varför dessa bör uppmärksammas i de fall övervakningen inte sker enligt de betingelser som råder inom den nationella övervakningen. I ett fall (imazalil) sker en ökning av halten vid lagring.

De resterande 6 st undersökta substanserna klarar inte lagring oavsett tid och temperatur och bör därför undersökas ytterligare för att finna lämpliga metoder så att kvaliteten kan garanteras även för dessa i övervakningen. För samtliga av de substanser som inte klarar lagring oavsett tid och temperatur, gäller att substansen är mer stabil vid ett lägre pH. Undersökningarnas kvalitet och säkerhet skulle därmed kunna vara möjlig att förbättra med tillsats av syra eller dylikt som surgör provet redan vid provtagningen.

INLEDNING

Inom pesticidövervakningen används tidsintegrerad vattenprovtagning. Det innebär att man använder automatiska vattenprovtagare som med bestämda tidsintervall (ca 1 gång/timme) pumpar upp delprov i ett antal parallella provtagningsflaskor. Antalet flaskor är beroende av antalet analysmetoder som behövs för att bestämma de ämnen som ingår i övervakningsprogrammet. Inom det nationella miljöövervakningsprogrammet förvaras flaskorna kallt (+4 °C) i provtagarens kylskåp och byts varje vecka. Inom vissa regionala miljöövervakningsprogram finns ej möjlighet att förvara flaskorna i kylskåp utan förvaringen sker vid omgivningstemperatur.

Provtagningsmetoden inom det nationella miljöövervakningsprogrammet innebär sålunda att vatten som pumpas upp ur vattendraget som längst lagras en vecka i kylskåpet. Efter avslutad provtagning transporteras flaskorna tillsammans med kylklampar till laboratoriet med ilpost, vilket normalt tar ca 24 timmar. Denna lagring och transport av prover innebär en risk att nedbrytning av ostabila substanser startas. Vattnet i de områden som undersöks befinner sig vid neutralt pH (ca 7,5).

Analysomfånget vad gäller ytvatten inkluderar i dagsläget ca 80 olika substanser, vilka analyseras med fem olika analysmetoder. Mest omfattande av de olika metoderna som f.n. används är ”multimetoden” (OMK 51) med vilken opolära och semipolära substanser analyseras. Denna metod omfattar numera 59 st enskilda substanser. I alla analysmetoder används tillsats av intern standard för att kontrollera utbytet.

För att med bästa möjliga säkerhet kunna tolka resultat från miljöövervakning och för att utöka kunskapen om eventuella felkällor är det viktigt att dokumentera de potentiella förluster av bekämpningsmedel som provtagning och transport kan medföra.

Det finns inga lagringsstudier redovisade i litteraturen som kan användas som underlag för att bedöma hur stabila de olika substanserna är efter att man tagit ut provet från näringsrika jordbruksbäckar och åar. Vid ett tidigare tillfälle (år 1994) undersöktes stabiliteten hos 14 st olika pesticider som detekterades regelbundet i vattenprover från Vemmenhögsån. Sedan detta tillfälle har en rad nya substanser tillkommit och miljöövervakningsprogrammet har också utvidgats att inkludera nya avrinningsområden där andra pesticider än de som är aktuella i Vemmenhögsområdet används. Även stabiliteten för glyfosat har studerats tidigare (år 2003), vilket medfört att insamlingsmetodiken för denna substans utvecklats till en teknik som minimerar risken för förluster under insamlingsperioden.

En långsiktig målsättning bör vara att dokumentera stabiliteten under provtagning och transportförfarande för samtliga i analysprogrammen ingående pesticider. Som ett nästa steg i enlighet med målsättningen undersöks här stabiliteten för de opolära och semipolära substanser som idag ingår i analyserna med metod OMK 51:5.

Undersökningen har genomförts på uppdrag av Naturvårdsverket (Överenskommelse nr 222 0419; Diarienumr 721-5215-04 Mm).

MÅL

Att studera lagringsdugligheten för semi- och opolära substanser som ingår i övervakningsprogrammet för pesticider i ytvatten.

MATERIAL OCH METOD

Ytvatten hämtades från Mälaren vid Skarholmen (pH-värde 7,7). Till vattnet tillsattes kända koncentrationer av pesticider som ingår i analysmetod OMK 51:5 (opolära och semiopolära pesticider). Provet lagrades därefter vid två olika temperaturer (+4 °C och +20 °C). Varje led bestod av tre paralleller. Delprover togs ut för extraktion efter tre olika tidsintervall (0, 2, 8 och 16 dagar). Proverna extraherades omedelbart och samtliga extrakt lagrades i kylskåp för slutlig instrumentell kvantifiering vid ett och samma tillfälle efter att försöket avslutats. Analysmetoden innebär vätske-vätskeextraktion och efter upparbetning kvantifiering av substanserna med gaskromatografi med masselektiv detektor (GC-MS).

RESULTAT

De förhållanden som råder under provtagningen av tidsintegrerade veckoprover inom den nationella pesticidövervakningen är lagring i kylskåp vid +4 °C, vattnet vid neutralt pH (ca 7,5) samt en lagringstid på 7 dygn plus ett dygns transport med kylklampar. Resultaten av lagringsstudien visar att 52 st (90 %) av de 58 substanser som analyseras med metod OMK 51:5, klarar att lagras enligt betingelserna som hanteringen inom miljöövervakningen innebär.

För 38 av substanserna visar lagringsstudien ingen signifikant minskning i något led, oavsett temperatur och tid. Sex substanser (cinidonetyl, fenmedifam, iprodion, karfentrazonetyl, tolyfluanid och vinklozolin) klarar inte att lagras alls, dvs. en signifikant minskning kan konstateras redan efter 2 dygns lagring, oavsett temperatur (undantaget karfentrazonetyl som klarade 2 dygn i kyla). En substans (prokloraz) kunde inte utvärderas pga störtoppar varför den inte ingick i den slutliga utvärderingen. Inom det nationella miljöövervakningsprogrammet bestäms halterna normalt med både GC-MS och på GC-ECD (elektroninfångningsdetektor) för att säkert kvantifiera vissa substanser, bl a prokloraz, och där den störtopp som gjorde att substansen i denna undersökning inte kunde studeras inte orsakar problem. Inom denna undersökning användes enbart GC-MS då det innebär ett avsevärt merarbete, och därmed en merkostnad, att kvantifiera på två olika instrument med tanke på det extremt stora antalet substanser som skulle kvantifieras.

För samtliga de substanser som ej var stabila i denna undersökning gäller att de, enligt vissa uppgifter i litteraturen, troligen är mer stabila vid ett lägre pH. Miljöövervakningens kvalitet och säkerhet skulle därför möjligen kunna förbättras genom att undersöka effekterna av tillsats av syra eller dylikt för att surgöra provet redan vid provtagningen. Detta kan dock komma att påverka stabiliteten av andra substanser som är stabila vid neutralt pH men ej surt.

I ett fall (imazalil) sker en ökning av halten vid lagring vilket möjligen kan tillskrivas injektorproblem. Alternativt kan substansens joniserbarhet vid vissa pH påverka resultaten. Extraktionen av både imazalil och prokloraz är pH-beroende. I denna undersökning kontrollerades aldrig ifall en pH-förändring skedde under lagringens gång. I fallet imazalil skulle man kunna tänka sig att en pH-förändring innebär att ämnets tendens att binda till glasväggarna i provtagnings- och extraktionskärl minskar och därmed utbytet ökar. Samma resonemang skulle kunna gälla prokloraz, men då andra problem förelåg med detta ämne blev det aldrig aktuellt att inkludera prokloraz i utvärderingen.

Studien visar att samtliga sex pyretroider (alfacypermetrin, cyflutrin, deltametrin, esfenvalerat, lambda-cyhalotrin och permethrin) som undersöktes inte klarar längre tids lagring vid 20 °C, men att stabiliteten inte påverkades nämnvärt vid lagring i kyla.

Av de substanser som inte klarade lagringen är det herbiciden fenmedifam som har störst användning i de typområden som undersöks inom miljöövervakningen. Under 2003 användes totalt 116 kg fenmedifam i tre av de fyra typområdena, framför allt i de två områden som odlar sockerbeter, men viss användning sker också inom jordgubbsodlingen. Övriga substanser har en mer begränsad användning enligt de odlingsinventeringar som görs i områdena. Fungiciden tolylfluanid användes endast i ett av områdena under 2003 med 2,3 kg. Herbiciden karfentrazonetyl sprids med 2,2 kg på sammanlagt 76 ha i tre av fyra områden (sprids ofta i kombination med sulfonyleureor, dvs. "lågdosmedel"). Cinidonetyl är en herbicid som registrerades först i oktober 2003 varför vi ännu inte har uppgifter om i vilken utsträckning substansen används. Iprodion är en fungicid och används som betmedel vilket gör att vi inte har information om hur mycket som eventuellt som används, men varierar säkert mellan åren beroende på vilka sjukdomar som är aktuella och baseras på fröfirmornas bedömning av situationen. Vi har dock sett en tendens under senare år att vissa andra betmedel börjat återfinnas i vattenprover från typområdena. Vinklozolin är en fungicid som är förbjuden i Sverige sedan snart 10 år, den har dock med viss regelbundenhet påträffats i regnvattenprover.

Tabell 1. Resultat lagringsstudie

Pesticid	Lagring MÖ*	Anmärkning
aklonifen	OK	
alaklor	OK	
alfacypermetrin	OK	Klarar allt utom lagring vid 16 d i 20°C.
atrazin	OK	
deetylatriazin (DEA)	OK	
deisopropylatriazin (DIPA)	OK	
azoxystrobin	OK	
BAM (2,6-diklorbensamid)	OK	
bitertanol	OK	
cinidonetyl	NEJ	Klarar inte ens 2 dagar, försvinner.
cyanazin	OK	
cyflutrin-beta	OK	Klarar allt utom lagring vid 16 d i 20°C.
deltametrin	OK	Klarar allt utom lagring vid 16 d i 20°C.
diflufenikan	OK	
diklobenil	OK	
dimetoat	OK	
diuron	OK	
endosulfan-alfa	OK	Klarar ej lagring i 20°C, tappar även något vid lagring i kyla.
endosulfan-beta	OK	Klarar ej lagring i 20°C, tappar även något vid lagring i kyla.
endosulfansulfat	OK	
esfenvalerat	OK	Klarar allt utom lagring vid 16 d i 20°C.
etofumesat	OK	
fenmedifam	NEJ	Tappar ca 50% e 2 d i kyla, övriga led tappar ca 75%.
fenpropimorf	OK	
flurtamon	OK	
HCH-alfa	OK	
HCH-gamma (lindan)	OK	
hexazinon	OK	
imazalil	OK	Problem med ökande halter vid lagring 8 och 16 d.
iprodion	NEJ	Tappar ca 50% e 2 d i kyla, övriga led tappar ca 85%.
isoproturon	OK	Viss förlust vid 20°C och vid kyla i 16 d.
karbofuran	OK	
karbosulfan	OK	Tappar något vid lagring, spec. vid 20°C i 8 och 16 d.
karfentrazonetyl	NEJ	Tappar ca 50%-60% vid lagring i kyla, vid 20°C försvinner.
klorfenvinfos	OK	
kloridazon	OK	
klorpyrifos	OK	Klarar allt utom lagring vid 16 d i 20°C.
lambda-cyhalotrin	OK	Klarar allt utom lagring vid 16 d i 20°C.
metabenstiazuron	OK	
metalaxyl	OK	
metamitron	OK	
metazaklor	OK	
metribuzin	OK	
pendimetalin	OK	
permetrin	OK	Vid lagring vid 20°C tappar ca 50% efter 8 d och ca 75% efter 16 d.
pirimicarb	OK	

Pesticid	Lagring MÖ*	Anmärkning
prokloraz	-	Ej inkluderad pga störtopp.
propiconazol	OK	
propyzamid	OK	
prosulfokarb	OK	
pyraklostrobin	OK	
simazin	OK	
terbutryn	OK	
terbutylazin	OK	
deetylterbutylazin(DETA)	OK	
tolklofosmetyl	OK	
tolyfluanid	NEJ	Klarar inte ens 2 dagar, försvinner.
trifluralin	OK	
		Tappar ca 50% e. 2 d i kyla, e. 8 d kyla återstår ca 5%. Vid
vinklozolin	NEJ	20°C försvinner helt i alla led.

* Lagring inom miljöövervakningen (MÖ) innebär kyla (+4°C) i 8 dagar.

Lagring av bekämpningsmedel i ytvatten under olika provtagningsbetingelser

ISSN 1403-977X