



CENTRUM FÖR KEMISKA
BEKÄMPNINGSMEDEL
I MILJÖN



NATIONELL
MILJÖÖVERVAKNING
PÅ UPPDRAG AV
NATURVÅRDSVERKET

Kajsa Weslien, Bodil Lindström, Ove Jonsson och Mikaela Gönczi

Förekomst av bekämpningsmedel i flödestoppar

Jämförelse mellan flödesstyrd provtagning i flödestoppar och tidsstyrd
veckomedelsprovtagnings i en jordbruksbäck i Skåne, 2009-2021.



CKB rapport 2024:2

Uppsala 2024

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

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

Förekomst av bekämpningsmedel i flödestoppar – Jämförelse mellan flödesstyrd provtagning i flödestoppar och tidsstyrd veckomedelsprovtagning i en jordbruksbäck i Skåne, 2009-2021.

Kajsa Weslien, Bodil Lindström, Ove Jonsson och Mikaela Gönczi

Utgivare: Sveriges lantbruksuniversitet, SLU Centrum för kemiska bekämpningsmedel i miljön (CKB)
Utgivningsår: 2024
Utgivningsort: Uppsala
Tryck: Repro, SLU (om den trycks upp)
Omslagsbild: Fält som avvattnas ner till provpunkt M42, Skåne. Foto: Bodil Lindström
Serietitel: CKB rapport
Delnummer i serien: 2024:2
ISBN: 978-91-8046-580-9 (tryckt version)
978-91-8046-581-6 (elektronisk version)
DOI: <https://doi.org/10.54612/a.31cuid3o7b>

Innehållsförteckning

Sammanfattning.....	1
English summary	3
1. Inledning.....	5
1.1 Bakgrund	5
1.2 Syfte	6
2. Metod	7
2.1 Beskrivning av typområdet	7
2.2 Provtagningsmetoder.....	9
2.2.1 Tidsstyrd veckomedelsprovtagning.....	9
2.2.2 Flödesstyrd provtagning	9
2.2.3 Metodutvärdering av flödesstyrd provtagning	11
2.3 Kemisk analys	11
2.4 Riktvärden och beräkning av toxicitetskvoter	12
2.5 Data inkluderat i rapporten.....	12
3. Resultat – jämförelse mellan prover tagna i flödestoppar och veckomedelsprover	14
3.1 Summahalter.....	14
3.2 Summerad toxicitet.....	16
3.3 Påträffade substanser	19
3.4 Substanser över sina riktvärden.....	22
3.5 Halter och toxicitetskvoter för vanligt förekommande substanser	23
3.6 Substanser som bidrar mest till den summerade toxiciteten.....	28
3.7 Metodutvärdering av flödesstyrd provtagning	30
4. Diskussion	33
4.1 Fynd i flödestoppar.....	33
4.2 Metodutvärdering av flödesstyrd provtagning	35
4.3 Fortsatt arbete	36
5. Slutsatser	38
6. Referenser.....	39
Bilaga 1. Riktvärden och detektionsgränser per substans	1

Sammanfattning

Syftet med denna rapport är att jämföra två olika metoder för provtagning av ytvatten som används för bestämning av växtskyddsmedel inom den svenska miljöövervakningen; tidsstyrd (även kallad tidsintegrerad) veckomedelsprovtagning och flödesstyrd (även kallad flödesproportionell) provtagning i tillfälliga flödestoppar. Jämförelserna avser antal fynd, halter och toxicitet av bekämpningsmedel i prover från flödesstyrd och tidsstyrd provtagning som pågått under samma veckor mellan åren 2009 och 2021. De flödesstyrda prover som inkluderas i rapporten har tagits i flödestoppar, då halter av bekämpningsmedel antas vara förhöjda. Rapporten syftar även till att se över målsättningen med den flödesstyrda provtagningen och identifiera eventuella behov av förändringar i provtagningsmetodiken.

Studien baseras på data från ett typområde i Skåne (M42), där tidsstyrd och flödesstyrd provtagning har pågått parallellt sedan 2009. Vid tidsstyrd veckomedelsprovtagning samlas mindre delprov vid jämna mellanrum under en vecka och totalt cirka hundra sådana delprov utgör sedan ett veckomedelsprov. Ett flödesstyrt prov består av tre delprover, som tas när en specifik volym vatten har passerat. Provtagaren tar alltså fler prover när flödet ökar, i samband med en flödestopp. Dessa två metoder används parallellt och kompletterar varandra då flödesstyrd provtagning kan ge ett mått på kortvarig akut toxicitet av bekämpningsmedel i flödestoppar, medan tidsstyrd veckomedelsprovtagning möjliggör en bra bestämning av kronisk toxicitet i vattendraget under odlingssäsongen.

Utvärderingen visar att flödesstyrda prover som tagits i flödestoppar har signifikant högre summahalter och summatoxicitet jämfört med tidsstyrda veckomedelsprover tagna samma vecka. Även antalet detekterade substanser är signifikant högre i prover tagna i flödestoppar jämfört med tidsstyrda veckomedelsprover. Av de substanser som detekteras fångar flödesstyrd provtagning fler substanser över sina respektive riktvärden. Diflufenikan och imidaklopid var de substanser som oftast förekom i halter över riktvärdet i både flödesstyrda och tidsstyrda ytvattenprover.

Majoriteten av de substanser som är vanligast förekommande i vattendraget (fyndfrekvens >75 % i båda provtyperna) detekteras i högre halter i prover tagna i flödestoppar jämfört med veckomedelsprover. I vissa flödestoppar förekom dessa substanser i halter flera hundra gånger högre än medelhalten i vattendraget, beräknat som ett genomsnitt för hela den analyserade tidsperioden (2009-2021). Tidsstyrda veckomedelsprover fångade som högst dessa substanser i halter cirka 40 gånger högre än medelhalten för hela perioden. Ett annat mönster ses för mycket giftiga substanser (de flesta insekticider tillhörande gruppen pyretroider), som sällan detekteras i vare sig flödesstyrda eller tidsstyrda ytvattenprover, men ändå bidrar mest till den totala toxiciteten när de väl påträffas. De fåtal gånger mellan 2009 och 2021 som dessa substanser förekom i detekterbara halter i vattendraget fångades de ungefär lika ofta i veckomedelsprover som i prover tagna i flödestoppar.

Trots skillnaderna mellan tidsstyrd och flödesstyrd provtagning vad gäller antalet detekterade substanser, halter och toxicitet ger provtagningsmetoderna en liknande bild av vilka substanser som är vanligast förekommande samt vilka som utgör ett problem i vattendragen. De två provtagningsmetoderna kompletterar dock varandra och ger gemensamt en mer nyanserad bild av både kronisk och akut toxicitet i vattendraget.

Över åren har vissa svagheter med den flödesstyrda provtagningen identifierats. Flödesstyrda prover tas proportionellt mot ett basflödeskriterium, som baseras på hur vattenflödet har sett ut under den senaste veckan och därför varierar mellan veckor. Under en vecka med konstant basflöde tas sju

flödesstyrda prover, bestående av tre delprov var. Om flödet ökar i förhållande basflödet tas delproverna med tätare intervaller, men om flödet istället minskar tas färre än tre delprover per dygn. Vid kraftiga flödesökningar tidigt i veckan kan alltså de tillgängliga provflaskorna fyllas snabbt och eventuella flödestoppar senare i veckan kan därmed inte provtas. Att de tre delproverna tas proportionellt mot basflödet innebär även en stor variation i provtagningstid för olika flödesstyrda prover (från några minuter upp till ett par dygn mellan första och sista delprovet). Flödesstyrda prover som är tagna under en längre tidsperiod riskerar att underskatta mer kortvariga halttoppar till följd av utspädning.

Under arbetet med rapporten har provtagningens syfte diskuterats mer ingående. Hittills har syftet med den flödesstyrda provtagningen till stor del varit att undersöka haltvariationer av bekämpningsmedel kopplat till flödestoppar för att utvärdera var bekämpningsmedelshalter är som högst (innan, i eller efter en flödestopp). Resultaten från rapporten, som både visar att bekämpningsmedelshalter är förhöjda i flödestoppar och även belyser vissa problem med den flödesstyrda provtagningsmetoden, har lett till diskussioner kring hur metoden för flödesstyrd provtagning skulle kunna förändras.

En tänkbar metodförändring är att ha en flödesinitierad, men sedan tidsstyrd provtagning. Det vill säga att en viss flödesförändring i vattendraget relativt det aktuella basflödet startar en tidsstyrd provtagning av ett eller flera prover under förbestämda tider. Detta skulle underlätta utvärderingen av data då alla prover representerar lika långa provtagningstider. Provtagningstiden bör i sin tur baseras på hur lång tid det tar för typiska flödestoppar i typområdet att nå sitt maximum. Denna typ av metodförändring ger en provtagning som fokuserar specifikt på flödestoppar, där halter av bekämpningsmedel ofta är tillfälligt förhöjda och den ekologiska påverkan därför är som störst.

English summary

The aim of this report is to compare two different methods for sampling surface water for pesticide determination; i.e. time integrated sampling and flow proportional sampling during short-term flow peaks. The comparisons focus on number of detections, concentrations and toxicity of pesticides in flow proportional and time integrated samples taken in parallel between 2009 and 2021. Another aim of the report is to evaluate the objectives of flow proportional sampling and identify potential weaknesses in the current sampling method to assess whether any methodological changes are needed.

The study is based on data from a model catchment area in Skåne (M42) in southern Sweden, where flow proportional and time integrated sampling is conducted in parallel since 2009. In time integrated sampling, subsamples are collected at regular time intervals throughout the week and combined to a weekly composite sample. Flow proportional samples consist of three subsamples, taken when a specific volume of water has passed. The sampler thus collects more samples as flow rate increases, during a flow peak. The two methods are used in parallel since flow proportional sampling can provide a measure of short-term, acute toxicity during temporal flow peaks, while time integrated sampling allows for a good determination of chronic toxicity in the stream during the growing season.

The results show that flow proportional samples taken during flow peaks have significantly higher summed concentrations and toxicity compared to time integrated weekly composite samples collected during the same week. Moreover, the number of detected substances is significantly higher in flow proportional samples compared to time integrated samples. Among the substances detected, flow proportional sampling captures more substances exceeding their respective threshold values. Diflufenican and imidacloprid are the substances most commonly found in concentrations above their threshold values in both flow proportional and time integrated samples.

The majority of commonly detected substances (detection frequency >75 % in both sampling types) are detected at higher concentrations in samples taken during flow peaks compared to weekly composite samples. During short-term flow peaks, these substances were found at concentrations several hundred times higher than the average concentration in the stream throughout the entire period (2009-2021). Parallel time integrated samples captured these substances at concentrations approximately 40 times higher than the average concentration during the time period. A different pattern was however observed for highly toxic substances (mainly pyrethroid insecticides), which are seldom detected in either flow proportional or time integrated samples. On the rare occasions between 2009 and 2021 when these substances were detected in the stream, they were captured about as often in time integrated composite samples as in flow proportional samples taken in flow peaks.

Despite the above-mentioned differences between flow proportional and time integrated sampling regarding number of detected substances, concentrations and toxicity, the sampling methods provide a similar picture of which are the most common substances, and which may pose a toxicological problem. Overall, the two sampling methods complement each other, together providing a more nuanced picture of both chronic and acute toxicity in the watercourse.

Over time, weaknesses in the flow proportional sampling method have become increasingly apparent. Flow proportional samples are taken in proportion to a baseline flow criterion, which in turn is based on the water flow during the previous week. As a result, this criterion can vary between weeks. Seven flow proportional samples (each consisting of three subsamples) are collected during a week with constant base flow. If the flow rate increases relative to the base flow criterion, subsamples are collected at shorter time intervals, but if the flow decreases, fewer than three subsamples are collected

per day. If the flow rate increases significantly early in the week, the sampling bottles may fill up quickly, and any flow peaks coming later in the week may be missed. The fact that the three subsamples are taken proportionally to the base flow also results in significant variation in sampling time between different flow proportional samples (ranging from a few minutes to a couple of days between the first and the last subsample). Samples collected over a long time period may underestimate short-term peaks in pesticide concentration due to dilution.

Throughout the process of writing this report, the objectives of the flow proportional sampling have been discussed. This far, the primary aim of flow proportional sampling has been to examine how pesticide concentrations vary during flow peaks, to evaluate when pesticide concentrations are the highest (before, during or after a flow peak). The results from this report, showing that pesticide concentrations are elevated during flow peaks and highlighting certain issues with the flow proportional sampling method, have led to discussions on how the method for flow proportional sampling could be improved.

A possible method change is to implement a flow-triggered, time integrated sampling, where a specific flow change in the stream relative to the current base flow triggers time integrated sampling for a set time period. This would make data evaluation easier as all samples represent same time frame. The sampling duration should be based on the typical time required for flow peaks in the study area to reach their maximum. This type of methodological change would focus sampling specifically to flow peaks, where pesticide concentrations are often temporarily elevated, and ecological impact therefore most significant.

1. Inledning

1.1 Bakgrund

Inom ramen för det nationella miljöövervakningsprogrammet pågår sedan 2002 undersökningar av jordbrukets påverkan på miljön med avseende på bekämpningsmedel. Syftet med övervakningen är att kunna följa den långsiktiga förändringen av bekämpningsmedel i miljön över tid. Undersökningarna genomförs av Sveriges lantbruksuniversitet (SLU) på uppdrag av Naturvårdsverket och resultaten ligger bland annat till grund för indikatorn ”Växtskyddsmedel i ytvatten” under miljömålet Giffri miljö (www.sverigesmiljomal.se).

Bekämpningsmedel är ett samlingsnamn för biocider och växtskyddsmedel. Huvudfokus för miljöövervakningen är växtskyddsmedel som används inom svenskt jordbruk och i denna rapport används båda begreppen.

Undersökningarna omfattar provtagning av växtskyddsmedel i ytvatten, grundvatten och sediment i fyra avrinningsområden i södra Sverige: Västergötland (O18), Östergötland (E21), Halland (N34) och Skåne (M42) (Figur 1). Dessa s.k. typområden ligger alla i jordbruksintensiva områden och har valts för att exemplifiera odling i sina respektive odlingsregioner i stort. Inom typområdena intervjuas årligen lantbrukarna av vilka grödor som odlas och vilka växtskyddsmedel som används. Utöver provtagning i typområdena sker även ytvatten- och sedimentprovtagning i två åar, Vege å och Skivarpsån, samt provtagning av växtskyddsmedel i nederbörd och luft vid Hallahus på Söderåsen (tidigare Vavihill) och i nederbörd i Norunda norr om Uppsala (ersatt den tidigare provtagningen i Aspvreten). Denna rapport fokuserar på ytvattenprovtagningar i Skånes typområde (M42).



Figur 1. Karta över södra Sverige med provplatser inom det nationella miljöövervakningsprogrammet för växtskyddsmedel utmärkta; de fyra typområdena E21 (Östergötland), O18 (Västergötland), N34 (Halland) och M42 (Skåne), samt de två åarna Vege å och Skivarpsån.

En mängd faktorer påverkar om och hur växtskyddsmedel läcker från behandlad åkermark, exempelvis mängd och tidpunkt för användningen, medlets kemiska egenskaper, markförhållanden och nederbördsmonster (Boström & Gönczi, 2021). Kraftig nederbörd kan föra med sig växtskyddsmedel från fälten ut i vattendragen, där de kan detekteras i högre halter jämfört med i basflödet. Ett högt flöde kan emellertid även ge en utspädningseffekt, vilket ger lägre substanshalter jämfört med i basflödet. Eftersom växtskyddsmedelshalter i små vattendrag kan variera kraftigt under kort tid är det viktigt att välja en provtagningsmetod som ger en rättvisande uppskattning av haltvariationerna i vattendragen.

Ytvattenprovtagning för bestämning av växtskyddsmedel kan utformas på olika sätt, beroende på studiens syfte. Provtagningen kan exempelvis vara händelsestyrd eller tidsstyrd, prover kan tas med olika frekvens och under olika lång tid, manuellt eller med olika typer av automatiska provtagare (Petersel *et al.*, 2012; Lefranq *et al.*, 2017; Rabiet *et al.*, 2010). Inom den nationella övervakningen av bekämpningsmedel är syftet främst att undersöka den långvariga, kroniska exponeringen av bekämpningsmedel i vattendragen, men även att förstå hur halter varierar under flödestoppar och den akuta exponeringen dessa förhöjda halter kan ge upphov till. Därför används idag två olika metoder för ytvattenprovtagning – tidsstyrd veckomedelsprovtagning och flödesstyrd provtagning. Den tidsstyrda veckomedelsprovtagningen har pågått sedan 2002 och genomförs i alla fyra typområdena. Vid tidsstyrd provtagning tas ett mindre delprov vid ett givet tidsintervall (var 90:e minut) dygnet runt under en veckas tid. Alla dessa delprov samlas i en flaska som står i ett kylskåp till ett veckomedelsprov (kallas även tidsintegrerad provtagning). Dessa prover kan ge en bra bild av den långvariga exponeringen av växtskyddsmedel i vattendragen, det vill säga hur hög medelkoncentrationen är under den aktuella veckan eller beräknat per år eller odlingssäsong. Den flödesstyrda provtagningen inkluderades i övervakningen först år 2009 och genomförs endast i Skånes typområde (M42). Dess syfte är att undersöka förändringarna i bekämpningsmedelshalter från basflöde till flödestoppar och vidare till då flödet klingar av. Detta ger en mer nyanserad bild av haltvariationen i vattendragen i samband med tillfälliga halttoppar, något som veckomedelsproverna inte kan svara på. Vid flödesstyrd provtagning används därför en provtagare som är kopplad till en flödesmätare i vattendraget och som därför kan ta prover proportionellt mot flödet (så kallad flödesproportionell provtagning). Provtagaren tar alltså fler prover när flödet ökar, i samband med en flödestopp.

1.2 Syfte

Denna rapport syftar till att undersöka förekomst, halter och toxicitet av bekämpningsmedel i flödestoppar med hjälp av resultaten från flödesstyrd provtagning i Skånes typområde (M42) under åren 2009-2021. Dessa data jämförs med data från tidsstyrd veckomedelsprovtagning i samma provpunkt och under samma veckor.

Utvärdering och utveckling av provtagningsmetoder är centralt för att säkerställa användbara och tillförlitliga resultat inom miljöövervakningen av bekämpningsmedel. Ett andra syfte med rapporten är därför att se över målsättningen med flödesstyrda provtagningen och identifiera eventuella behov av metodförändringar.

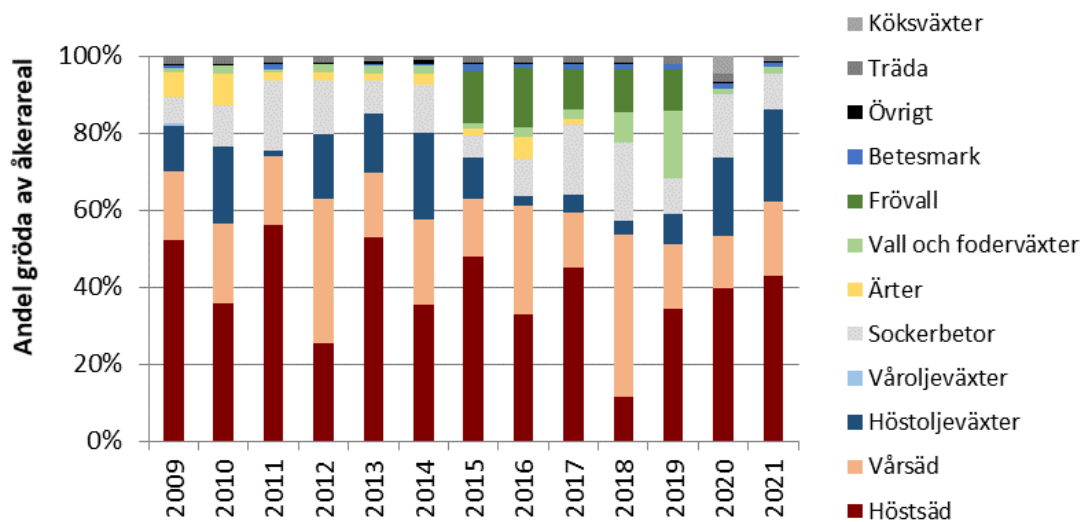
2. Metod

2.1 Beskrivning av typområdet

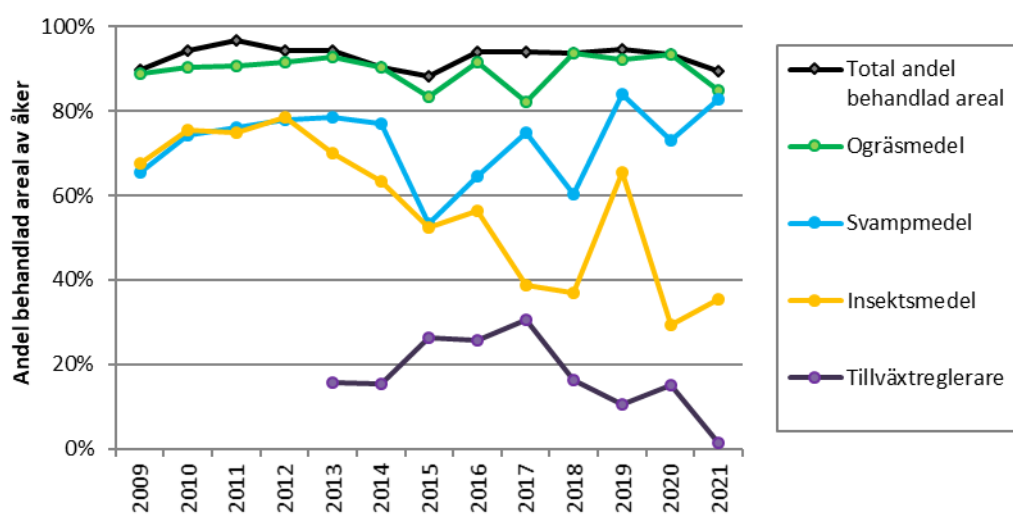
Skånes typområde (M42) har en areal på 824 hektar, varav 763 hektar utgörs av åkermark och resterande främst består av obrukad öppen mark. Området är dominerat av moränjordarter, där moränlera tillsammans med jordarten lerig sandig morän täcker 80 % av avrinningsområdet (Lindström *et al.* 2015). Det finns inga öppna vattendrag utan hela avrinningsområdet är kulverterat (det vill säga har nedgrävd dränering) fram till provtagningspunkten.

Odlingen är till störst del inriktad mot spannmål, dominerat av varierande andel höst- och vårsäd, samt oljeväxter och sockerbeter (Figur 2). Andelen träda och vall i typområdet har varit låg över åren. Av den totala inventerade arealen har över 90 % behandlats med växtskyddsmedel minst en gång under perioden 2009-2021. Över åren har behandling med ogräsmedel varit högst, följt av svamp- och insektsmedel (Figur 3). År 2013 tilläts tillväxtreglerare i fler grödor än råg i Sverige, varpå användningen ökade i området, men sedan 2017 har användningen successivt minskat igen (Figur 3).

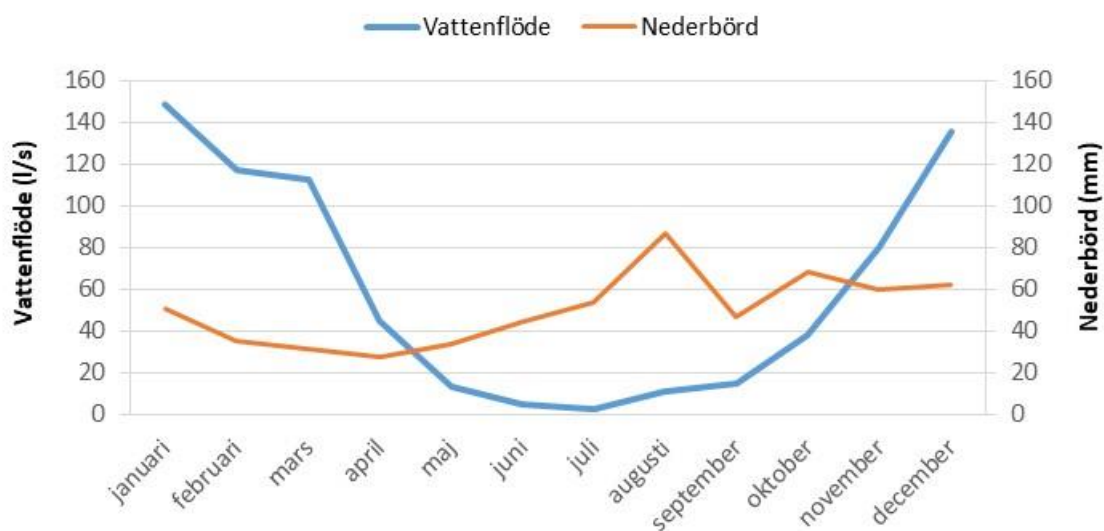
Under perioden 2009–2021 var den genomsnittliga nederbörden 599 mm per år. Det torraste året var 2018 (431 mm), medan det blötaste var 2014 (754 mm). Augusti var den blötaste månaden under perioden, med närmare 90 mm regn i genomsnitt (Figur 4). Bäckens som avvattnar typområdet har generellt sett höga vinterflöden med i genomsnitt 150 l/s i januari följt av gradvis minskande flöde i samband med ökande avdunstning på grund av värme samt att växtligheten kräver allt mer vatten (så kallad evapotranspiration). Torraste månaden var juli, med ett genomsnittligt flöde på knappt 3 l/s.



Figur 2. Andel gröda av inventerad åkerareal per år, i Skånes typområde (M42), 2009-2021.



Figur 3. Andel behandlad areal av inventerad åkerareal för olika typer av växtskyddsmedel, i Skånes typområde (M42), 2009-2021.



Figur 4. Genomsnittligt vattenflöde samt nederbörd per månad i Skånes typområde (M42), 2009-2021.

2.2 Provtagningsmetoder

Tidsstyrd och flödesstyrd provtagning har skett parallellt i Skånes typområde sedan 2009, efter det att ett pilotförsök för flödesprovtagning genomfördes år 2006-2007. Den parallella ytvattenprovtagningen sker främst under sommarhalvåret, då användningen av växtskyddsmedel är som mest intensiv. Provtagning sker där avrinningsområdets kulvertsystem rinner ut och övergår i öppen bäck.

2.2.1 Tidsstyrd veckomedelsprovtagning

I den tidsstyrda veckomedelsprovtagningen används en automatisk ISCO 6712-provtagare med inbyggt kylskåp (+ 4°C). Provtagaren är programmerad att ta ett mindre delprov (ca 15 ml) var 90:e minut under en veckas tid. Innan varje delprov tas rensas provtagningsslangen automatiskt genom att luft pumpas ut för att tömma ut den vattenvolym som står i slangen samt för att undvika att eventuellt material som fastnat i insuget på slangen hamnar i vattenprovet. Det är drygt 100 delprovtagningsstillfällen under en provtagningsvecka där delprov fylls på två olika flaskor (en i glas och en i plast (high density polyeten, HDPE), beroende på vilken analysmetod som vattnet ska analyseras med). Analysen av dessa hopslagna (poolade) prover representerar således medelhalter av olika bekämpningsmedel under provtagningsveckan. Under transporten till laboratoriet hålls flaskorna fortsatt kylda med kylklampar för att minimera eventuell nedbrytning av växtskyddsmedlen.

Sommarprovtagningen startar runt månadsskiftet april-maj och pågår fram till slutet av november då den övergår till så kallad vinterprovtagning, som pågår fram till slutet av april. Vinterprovtagningen görs på två-veckorsbasis, det vill säga att de cirka 100 delproverna tas var 180:e minut istället för var 90:e minut.

2.2.2 Flödesstyrd provtagning

Flödesstyrd provtagning har främst utförts under sommarhalvåret från maj till oktober, då användningen av växtskyddsmedel är som mest intensiv. År 2009 (första året) kom provtagningen dock igång först under hösten. Även i den flödesstyrda provtagningen används en ISCO 6712-provtagare med inbyggt kylskåp, men med plats för åtta flaskor. ISCO-provtagaren kommunicerar med en flödesmätare, som kontinuerligt mäter vattnets flödes hastighet. Innan proven tas rensas provtagningsslangen automatiskt genom att luft pumpas ut. Provtagaren är programmerad att ta ett prov varje gång en bestämd mängd vatten passerat och provtagningsfrekvensen ökar alltså när flödet ökar. Fram till 2016 mättes flödes hastigheten med en enklare flödesmätare, vilken inte gav helt korrekta värden vid låga flöden. Då vattendraget i M42 generellt sett har låga flöden installerades under 2016 en ny flödesmätare, vilken gav mer korrekta flödesmätningar.

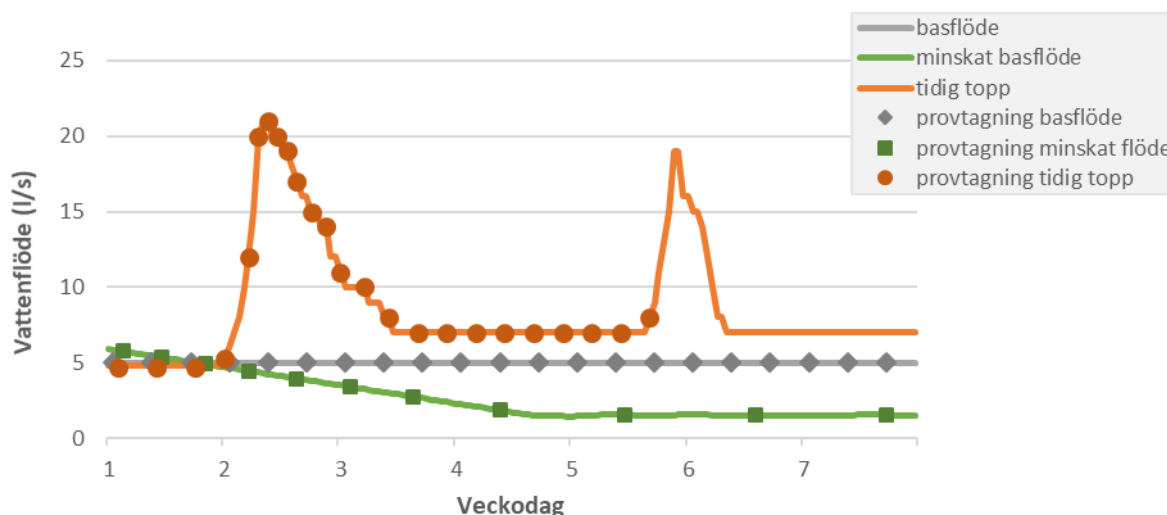
Mellan 2009 och 2011 togs endast ett flödesstyrt prov per provtagningsstillfälle (provflaska), men sedan 2012 har en annan metod använts där tre delprover samlas per flaska till ett prov. Varje prov blir alltså ett flödesproportionerligt samlingsprov bestående av tre delprov. Mellan varje delprov måste en specifik mängd vatten passera, vilket gör att insamlingstiden från det första till det sista delprovet varierar (Figur 5). Metodförändringen innebar att fler tidpunkter kunde provtas med samma antal flaskor som tidigare, vilket i sin tur gav mer information om halter kopplade till flödestopp (då det poolade provet täcker en längre tidsperiod).

Provflaskorna byts en gång i veckan och då sätts även ett nytt flödeskriterium i ISCO-provtagaren, vilket definierar basflödet för vattendraget just då. Kriteriet baseras på hur vattenflödet har sett ut under de senaste dagarna, vilket betyder att basflödesnivån kan variera från vecka till vecka. Vad som

är ett typiskt basflöde varierar även mycket mellan årstider, då flödet generellt sett är högt under hösten, vintern och våren men lågt under sommaren (Figur 4).

Vid basflöde är ISCO-provtagaren inställd att ta tre delprover per dygn (det vill säga ett flödesstyrt samlingsprov per dygn). Under en vecka med relativt konstant basflöde tas alltså sju flödesstyrda prover. Om flödet ökar i förhållande till det förinställda basflödet tas delproverna med tätare intervaller, men om flödet istället minskar jämfört med basflödet tas färre än tre delprover per dygn. Vid väldigt stora flödesminskningar kan alltså ett enda prov tas under flera dygns tid, medan det vid kraftiga flödesökningar kan tas många prover under bara någon timmes tid. Under veckor med höga flöden kan de åtta flaskorna i ISCO-provtagarens kylskåp fyllas snabbt, vilket betyder att ingen ytterligare provtagning kan ske senare under veckan och att flödestoppar därmed kan missas. Dessa olika scenarier illustreras i Figur 5.

Flödesstyrda prover förvaras frysta tills provtagningssäsongen är avslutad, då de fraktas nedfrysta till analyslaboratoriet.



Figur 5. Principskiss för flödesstyrd provtagning vid basflöde samt olika typer av flödesförändringar. Vid konstant basflöde (grå linje) tas tre delprover (grå punkter) per dygn, resulterande i sju flödesstyrda prover per vecka. Om flödet minskar i relation till förinställt basflöde (grön linje) tas färre än tre delprover per dygn (gröna punkter) och alla flaskor fylls inte upp under provtagningsveckan. Om en kraftig flödesökning sker tidigt under veckan (röd linje) kan alla delprov tas snabbt (röda punkter) och provflaskorna fyllas tidigt i veckan, och därmed kan ingen provtagning ske senare under veckan. Eventuella flödestoppar som sker mot slutet av veckan kan därmed missas.

Under provtagningssäsongen tas betydligt fler prover än det antal som analyseras. Vanligtvis väljs ett antal prover ut (Tabell 1) där provtagningen lyckats pricka in hela händelseförloppet under en flödestopp, d.v.s. att något prov tagits i basflöde strax innan flödestoppen kommer, några prover tagits i flödestoppen och några då flödet minskar. Detta för att kunna undersöka förändringar i bekämpningsmedelshalter före, under och efter en flödestopp.

Den flödesstyrda provtagningen började som ett pilotförsök i M42 år 2006 och 2007 men inkluderades i ordinarie provtagning år 2009. Att 2006-2007 års data inte är inkluderad i rapporten trots att flödesstyrd provtagning genomfördes beror på en stor förändring i den kemiska analysmetodiken som infördes år 2009, mer information om detta finns i avsnitt 2.3.

2.2.3 Metodutvärdering av flödesstyrd provtagning

Som nämnts ovan har syftet med den flödesstyrda provtagningen till stor del varit att studera *haltvariationer* av bekämpningsmedel under flödestoppar, vilket är anledningen till att de prover som valts ut till kemisk analys inte enbart är tagna i flödestoppar utan även i basflöde och avtagande flöde. Därmed skiljer sig syftet med nuvarande provtagningsmetod mot syftet med denna rapport, där vi enbart vill undersöka halter i flödestoppar i förhållande till veckovisa, alternativt årliga, medelhalter. Detta startade en diskussion om svårigheter med att tolka data, vad syftet med den flödesstyrda provtagningen bör vara och om metoden behöver uppdateras. I denna rapport görs därför även en metodutvärdering av den flödesstyrda provtagningen, med fokus på prover som tagits från och med 2012, då delprovtagningen initierades. I metodutvärderingen undersöks bland annat hur provtagningstiden (tidsåtgången mellan det första och sista delprovet) varierar med flödet och skiljer sig mellan olika flödesstyrda prover, samt hur detta påverkar summahalter och möjligheten att tolka resultaten.

2.3 Kemisk analys

Vattenproverna analyserades på laboratoriet för organisk miljökemi (OMK) vid Institutionen för vatten och miljö, SLU. Analysmetoderna är ackrediterade av SWEDAC och laboratoriet deltar regelbundet i internationella interkalibreringar för att säkerställa en hög kvalitet.

Vattenproverna analyseras som helvattenprover, det vill säga både den partikelbundna och fria fraktionen av ämnena ingår i haltbestämningen. Proverna analyseras med ett flertal olika analysmetoder (OMK 51 (GC-MS, idag ersatt av metod OMK 66), OMK 57 (LC-MS/MS positiv jonisering), OMK 58 (LC-MS/MS negativ jonisering) och OMK 59 (glyphosat och AMPA, LC-MS/MS). Sedan 2009 används analysmetoderna OMK 57 och OMK 58 (Jansson & Kreuger, 2010) för analys av ett stort antal substanser i ytvattenproverna. Metodernas införande möjliggjorde analys av många fler substanser än tidigare och med betydligt lägre detektionsgränser än tidigare metoder. I prover tagna 2009 och framåt påträffas följaktligen ett större antal substanser än i prover tagna innan 2009. Detta är anledningen till att endast tidsspannet 2009-2021 används i rapporten, trots att flödesprovtagning även genomfördes 2006 och 2007.

Ambitionen för analysprogrammet är att inkludera så många som möjligt av de substanser som används inom typområdena, för att programmet ska vara aktuellt och spegla dagens användning. Samtidigt finns vissa substanser som inte längre används kvar i analysprogrammet eftersom de fortfarande detekteras i ytvattenproverna. Detta för att kunna följa utfasningen och den eftersläpning i uppmätta halter i vatten, luft, nederbörd och sediment som föreligger för en del av substanserna. Därmed har antalet substanser som analyserats ökat under åren (Tabell 1). Vid inkludering av nya substanser prioriteras dessa utifrån vissa kriterier, bland annat om substansen i fråga finns med på vattendirektivets lista över prioriterade ämnen eller särskilda förorenande ämnen (SFÄ). Prioritet ges dessutom till de substanser som används på stora arealer eller i stora mängder i typområdena. Även substanser med låga riktvärden (det vill säga extra giftiga ämnen), hög rörlighet (svag bindning till jordpartiklar och därmed risk för snabb transport till yt- och grundvatten, K_{foc}) och lång halveringstid (ämnen som bryts ner långsamt, DT_{50}) ges högre prioritet.

2.4 Riktvärden och beräkning av toxicitetskvoter

Riktvärden för växtskyddsmedel i ytvatten anger den högsta halt då man inte förväntar sig några negativa effekter av en substans på vattenekosystemen (Kemikalieinspektionen, 2024). Halter av påträffade substanser i ytvatten jämförs därför mot riktvärdet för respektive substans för att avgöra potentiell skadlighet på vattenekosystemet och dess organismer. För majoriteten av de analyserade substanserna används nyligen uppdaterade riktvärden beslutade av Naturvårdsverket (Naturvårdsverket, 2023; se Bilaga 1 för referenser till övriga källor). Riktvärdena är framtagna för att skydda den känsligaste organismgruppen som testas och bygger på det lägsta PNEC-värdet (Predicted No Effect Concentration) för respektive substans. Underlaget kommer från toxikologiska tester som görs i samband med godkännande eller omregistrering av aktiva substanser inom EU och presenteras i så kallade EFSA-conclusions. För varje substans görs tester vid olika koncentrationer för flera olika organismgrupper och med olika exponeringstid (EFSA, 2013). PNEC för varje test beräknas genom att den högsta koncentration som inte ger några effekter på organismen delas med en bedömningsfaktor, vanligen 10 eller 100, som en skyddande säkerhetsfaktor i översättningen från det kontrollerade laboratorieförsöket till faktiska fältförhållanden. Detta PNEC-värde anger därmed den högsta halt då man inte kan förvänta sig några negativa effekter av ett ämne i vattendragets ekosystem. Det lägsta PNEC-värdet är det som används som riktvärde. Vilken organismgrupp som är känsligast varierar mellan olika substanser, så även om det är långvarig eller kortvarig exponering som resulterar i det lägsta PNEC-värdet, eftersom mycket beror på vilken bedömningsfaktor som använts (Boström & Gönczi, 2021).

Riktvärdena kan användas till att uppskatta toxiciteten i vattendraget. Den uppmätta halten för varje påträffad substans divideras med respektive substans riktvärde, vilket ger toxicitetskvoter. Dessa kvoter kan sedan summeras per prov eller år. För den summerade toxiciteten används också begreppen ”Toxicitetsindex” och ”PTI” (Pesticide toxicity index).

Vissa substanser har ett riktvärde som är lika med eller lägre än dess detektionsgräns. Främst handlar det om substanser av typen pyretroider, en grupp insektsmedel som generellt sett är mycket giftiga för vattenlevande organismer och därmed har mycket låga riktvärden. Dessa substanser kan förekomma i halter över riktvärdet utan att kunna spåras, vilket gör det svårt att avgöra hur stor skada de faktiskt gör i vattendragen. När substanserna väl detekteras ger de ofta ett betydande bidrag till toxiciteten i provet. Små haltvariationer runt detektionsgränsen hos dessa substanser kan därför ge upphov till stora skillnader i toxicitet mellan proverna vilket gör det svårt att tolka resultaten. Detaljer om riktvärden och detektionsgränser finns i Bilaga 1.

2.5 Data inkluderat i rapporten

Syftet med denna rapport var att undersöka förekomst, halter och toxicitet av växtskyddsmedel i flödestoppar, där halter förväntas vara förhöjda. Då syftet med den flödesstyrda provtagningen inom miljöövervakningen även har varit att förstå haltvariationen av bekämpningsmedel kopplat till flödestoppar analyseras prover tagna i basflöde, under flödesökningar, i själva flödestopparna och vidare till prover då flödet klingar av. I rapporten görs därför ett urval av prover till de jämförelser som specifikt undersöker haltskillnader mellan prover tagna i flödestoppar och veckomedelsprover.

Flödesstyrda och tidsstyrda prover som tagits under samma vecka inkluderas i rapporten vid jämförelser mellan provtagningsmetoderna med avseende på halter, toxicitet och detekterade

substanser. De flödesstyrda prover som inkluderas vid dessa jämförelser har tagits i flödestoppar. Dessa prover refereras till i rapporten som ”matchade” prover. Flödesstyrda prover som tagits under basflöde (före och efter en flödestopp) eller tidsmässigt inte kan matchas mot tidsstyrda veckomedelsprover hänvisas till i texten som ”övriga flödesprover”. Där ingår även ett fåtal flödesstyrda prover som togs år 2014 men som på grund av fallerande flödesmätare bedömts ha för osäkra flödesvärden. I några specifika jämförelser har tidsstyrda veckomedelsprover som inte tidsmässigt kan matchas mot något flödesstyrt prov inkluderats, för att se hur veckomedelhalt och toxicitet varierar under perioder av basflöde och/eller under veckor då ingen flödesprovtagning genomförts. Dessa prover refereras till som ”omatchade tidsprover”. Vid utvärdering av den flödesstyrda provtagningsmetoden har både matchade och övriga flödesstyrda prover tagna mellan 2012 och 2021 inkluderats.

Totalt har 334 flödesstyrda prover analyserats mellan åren 2009 och 2021. Av dessa definieras 272 prover som ”matchade flödesprover” och resterande som ”övriga flödesprover”. Under perioden har totalt 344 tidsstyrda veckoprover analyserats, varav 68 prover definieras som ”matchade tidsprover” och 276 som ”omatchade tidsprover”. Tabell 1 visar en årsvis sammanställning över antalet analyserade tidsstyrda och flödesstyrda prover i de olika kategorierna. Tidsstyrd veckomedelsprovtagning under vinterhalvåret är inte inkluderat.

Tabell 1. Översikt över antalet prover och analyserade substanser i flödesstyrd respektive tidsstyrd provtagning under de veckor där båda typerna av prov tagits parallellt (matchade prover), samt tidsstyrda veckomedelsprover som tagits under veckor där ingen flödesprovtagning skett (omatchade tidsprover) och flödesstyrda prover tagna under basflöde eller då ingen tidsprovtagning skett (övriga flödesprover).

	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Totalt antal analyserade prover													
Flödesprover matchade	18	34	28	24	17		17	21	26	23	28	19	17
Flödesprover övriga	6	8	0	1	5	14	7	3	0	1	5	5	7
Tidsprover matchade	3	7	8	4	3		5	4	8	7	9	5	5
Tidsprover omatchade	25	18	23	24	23	25	25	21	17	19	16	20	20
Totalt antal analyserade substanser	110	113	127	131	131	132	133	133	142	145	149	150	151

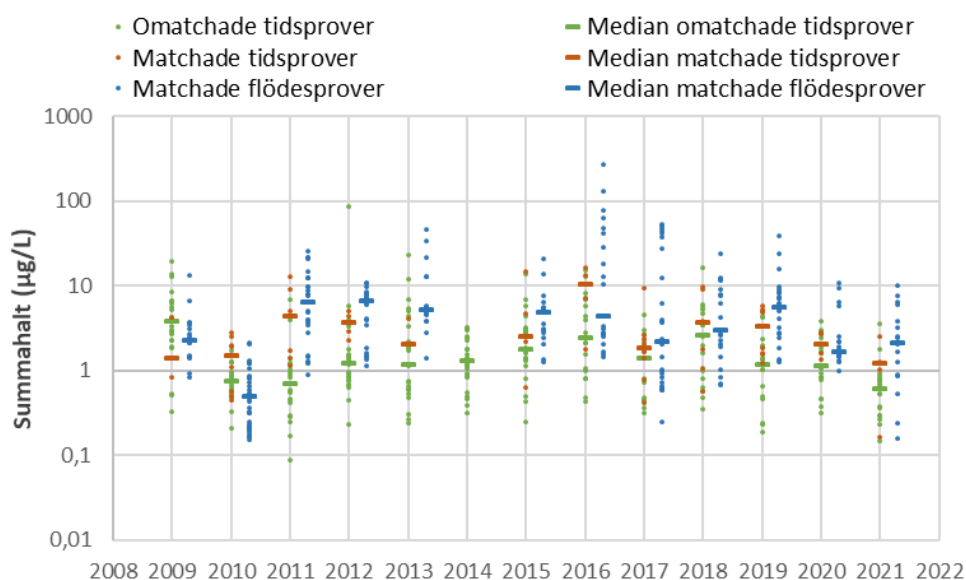
3. Resultat – jämförelse mellan prover tagna i flödestoppar och veckomedelsprover

3.1 Summahalter

I detta avsnitt jämförs flödesstyrd provtagning i flödestoppar med tidsstyrd veckomedelsprovtagning vad gäller *summahalter*, det vill säga de påträffade substansernas sammanlagda halt per prov. Resultat från flödesstyrda och tidsstyrda prover som tagits under samma tidsperiod (matchade prover) inkluderas i jämförelserna. I Figur 6 inkluderas dock även tidsstyrda veckomedelsprover som inte har matchats mot något flödesstyrt prov (omatchade tidsprover) för att visa haltvariationen över hela tidsperioden och inte endast under perioder av höga flöden då flödesstyrd provtagning genomförts parallellt.

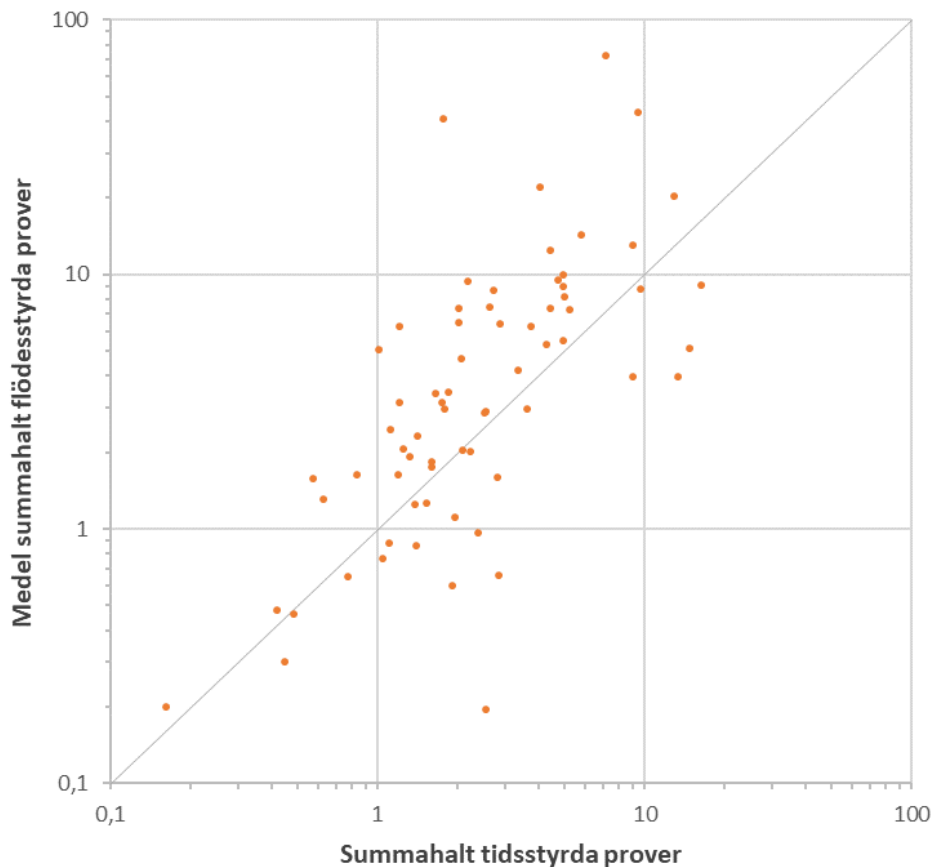
I Figur 6 visas årsvariationen av summahalter i matchade flödesstyrda prover samt matchade och omatchade tidsstyrda prover under perioden 2009-2021. Med undantag för 2009 är medianen av summahalterna i omatchade tidsstyrda prover genomgående lägre jämfört med matchade tidsstyrda prover.

Mediansummahalten är överlag högre i flödesstyrda prover jämfört med matchade tidsstyrda veckomedelsprover, med några undantag; tidsstyrda prover tagna under 2010, 2016, 2018 och 2020 uppvisar något högre summahalter jämfört med matchade flödesstyrda prover (Figur 6). 77 av totalt 272 flödesstyrda prover har dubbelt så hög summahalt eller mer jämfört med matchat tidsstyrt prov, och som högst har summahalten i ett flödesstyrt prov varit 74 gånger högre än matchat tidsstyrt prov. 44 gånger har tidsstyrda veckomedelsprover haft dubbelt så hög summahalt eller mer jämfört med matchat flödesstyrt prov. Som högst har summahalten i tidsstyrt prov varit 16 gånger högre än matchat flödesstyrt prov.



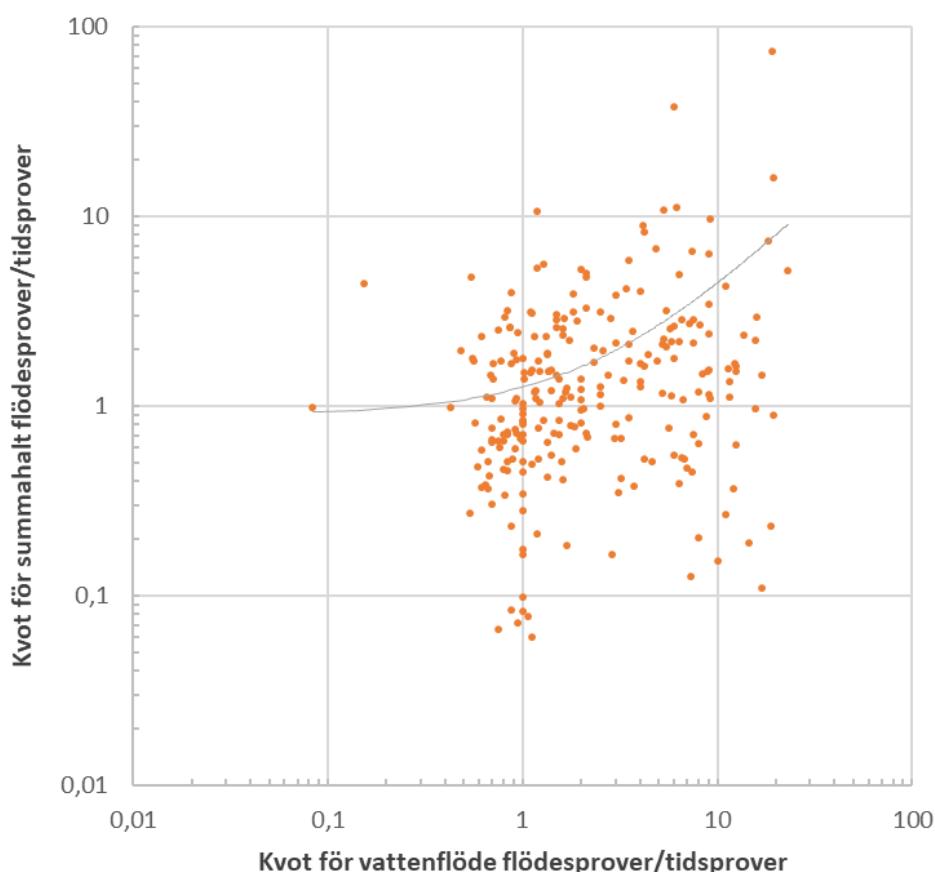
Figur 6. Summahalter i matchade flödesstyrda prover (blå prickar) samt matchade och omatchade tidsstyrda veckomedelsprover (orangea och gröna prickar) tagna under perioden 2009-2021 (se Tabell 1 för antal prover per kategori och år), samt årliga medianer av summahalter för dessa tre kategorier av prover.

Figur 7 visar summahalter i matchade tidsstyrda veckomedelsprover jämfört med genomsnittlig summahalt för det eller de flödesprov som togs under motsvarande vecka. 67 % av punkterna ligger ovanför 1:1-linjen, vilket betyder att summahalterna är högre i flödesstyrda prover i majoriteten av fallen. En statistisk analys (parat t-test i "R") av dessa prover visar att genomsnittlig summahalt i matchade flödesstyrda prover är signifikant högre än matchade tidsstyrda veckomedelsprover ($p=0,003$).



Figur 7. Summahalter i veckovisa tidsstyrda veckomedelsprover jämfört med genomsnittlig summahalt för det eller de flödesprov som togs under motsvarande vecka, d.v.s. matchade prover ($n=68$).

Figur 8 visar kvoter mellan summahalter i matchade flödesstyrda och tidsstyrda prover (y-axeln), plottat mot kvoter för (genomsnittliga) vattenflödet vid tidpunkten då respektive prov togs (x-axeln). Om kvoten är högre än ett (>1) på y-axeln är summahalten högre i de flödesstyrda proverna, vilket är fallet för 60 % av proverna. Är kvoten >1 på x-axeln har flödesprovet tagits i ett högre flöde jämfört med veckomedelflödet, vilket gäller för 65 % av proverna. De punkter som samlas i figurens övre högra hörn representerar alltså de matchade prover där summahalten är högre i flödesstyrt prov samtidigt som provet har tagits under ett högre vattenflöde jämfört med veckomedelflödet (ca 45 % av proverna). De punkter som samlas i figurens nedre vänstra hörn representerar de matchade prover där summahalten är högre i tidsstyrt prov samtidigt som veckomedelflödet varit högre än flödet vid tidpunkten då flödesstyrt prov togs (ca 13 % av proverna). Trendlinjen visar att det finns en positiv korrelation mellan ett högt flöde jämfört med veckomedelflödet och högre halter i flödesstyrda prover (Figur 8).



Figur 8. Summahalt i ett matchat flödesstyrt prov delat med summahalt i matchat tidsstyrt prov (y-axeln), jämfört med kvoten för vattenflödet då respektive prov togs (x-axeln). Varje punkt motsvarar ett flödesstyrt prov (n=272) och därför kan summahalt och vattenflöde för samma tidsstyrda prov ha matchas mot flera olika flödesprov. Trendlinjen visar korrelationen mellan flöde och summahalter.

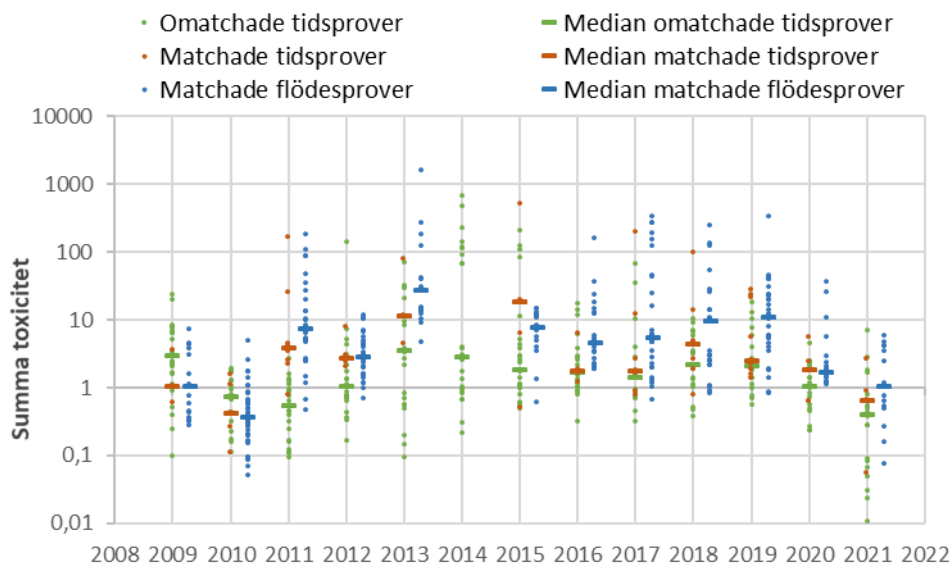
3.2 Summerad toxicitet

I detta avsnitt jämförs *summerad toxicitet* (summa av toxicitetskvoter per prov) i flödesstyrda prover tagna i flödestoppar med tidsstyrda veckomedelsprover. Resultat från flödesstyrda och tidsstyrda prover som tagits under samma tidsperiod inkluderas (matchade prover), men i Figur 9 inkluderas även tidsstyrda prover som inte har matchats mot något flödesstyrt prov (omatchade tidsstyrda prover), för att visa variationen i summerad toxicitet över hela perioden och inte endast under perioder med flödestoppar då flödesstyrd provtagning genomförts.

I Figur 9 visas årsvariationen av summerad toxicitet i flödesstyrda prover samt matchade och omatchade tidsstyrda veckomedelsprover under perioden 2009-2021. Med undantag för 2009, 2010 samt 2016 är medianen av summatotoxicitet i omatchade tidsstyrda prover lägre jämfört med matchade tidsstyrda prover.

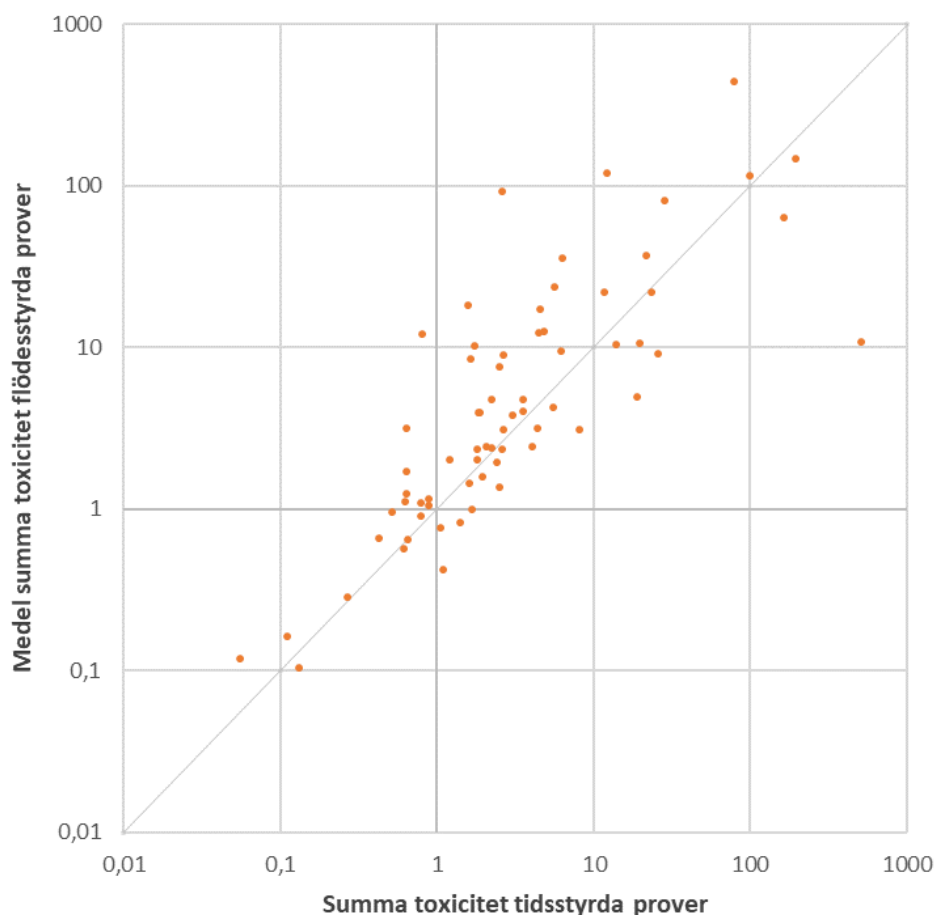
Medianen för summatotoxicitet är generellt sett högre i flödesstyrda prover jämfört med matchade tidsstyrda veckomedelsprover, med undantag för 2009, 2010 och 2015 då matchade tidsprover uppvisar något högre värden (Figur 9). 73 av totalt 272 flödesstyrda prover har dubbelt så hög summatotoxicitet eller mer jämfört med matchat tidsstyrt prov, och som högst har summatotoxicitet i ett flödesstyrt prov varit 71 gånger högre än matchat tidsstyrt prov. 51 gånger har tidsstyrda

veckomedelsprover haft dubbelt så hög summatotoxicitet eller mer jämfört med matchat flödesstyrt prov. Som högst har summatotoxicitet i tidsstyrt prov varit 68 gånger högre än matchat flödesstyrt prov.



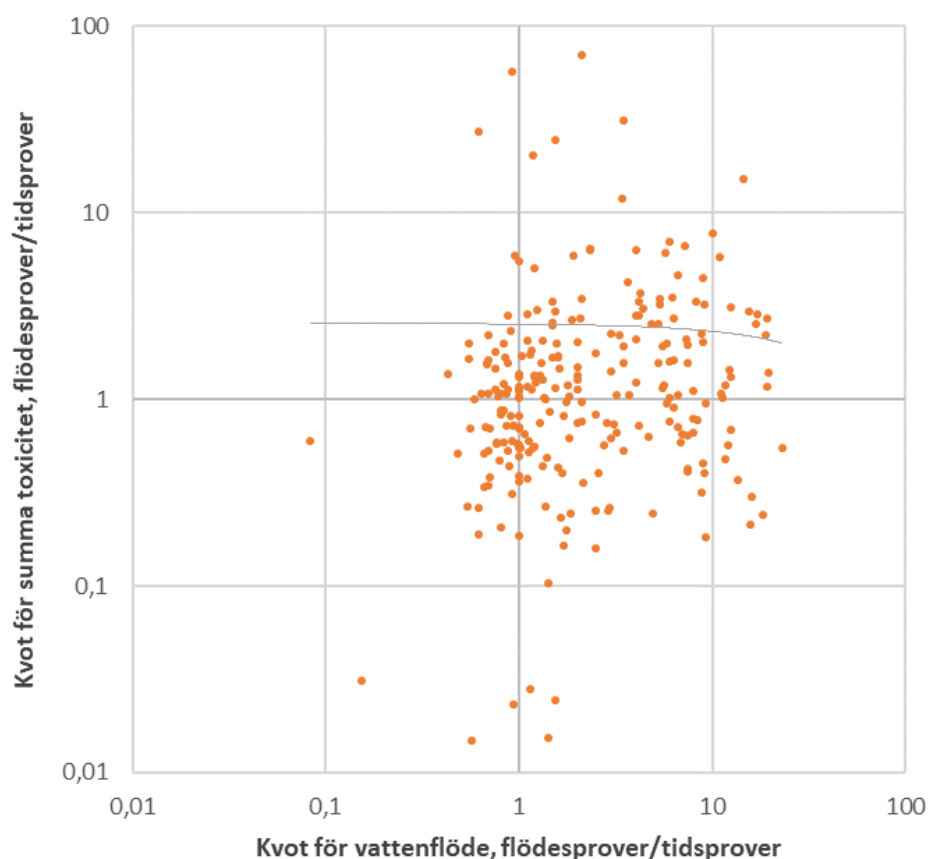
Figur 9. Summa av toxicitetskvoter för samtliga substanser i matchade flödesstyrda prover (blå prickar) samt matchade och omatchade tidsstyrda veckomedelsprover (orangea och gröna prickar) tagna under perioden 2009-2021 (se Tabell 1 för antal prover per kategori och år), samt årliga medianer av summatotoxicitet för dessa tre kategorier av prover.

Figur 10 visar summatotoxicitet i matchade tidsstyrda veckomedelsprover jämfört med genomsnittlig summatotoxicitet för det eller de flödesprover som tagits under motsvarande vecka. 68 % av punkterna ligger ovanför 1:1-linjen, vilket betyder att toxiciteten är högre i matchade flödesstyrda prover i majoriteten av fallen. En statistisk analys (parat t-test i "R") av dessa prover visar att summatotoxicitet i matchade flödesstyrda prover är signifikant högre än i matchade tidsstyrda veckomedelsprover ($p=0,006$).



Figur 10. Summa av toxicitetskvoter i tidsstyrda veckomedelsprover jämfört med genomsnittlig summatoxicitet för det eller de flödesprover som togs under motsvarande vecka, d.v.s. matchade prover (n=68).

Figur 11 visar kvoter mellan summatoxicitet i matchade flödesstyrda och tidsstyrda prover (y-axeln), plottat mot kvoten för (genomsnittligt) vattenflöde vid tidpunkten då respektive prov togs (x-axeln). Om kvoten är högre än ett (>1) på y-axeln är summatoxicitet högre i flödesstyrda prover jämfört med matchade tidsstyrda veckomedelsprover. Är kvoten >1 på x-axeln har flödesprovet tagits i ett högre flöde jämfört med veckomedelflödet. De punkter som samlas i figurens övre högra hörn representerar alltså de matchade prover där summatoxiciteten är högre i flödesstyrt prov samtidigt som provet har tagits under ett högre vattenflöde jämfört med veckomedelflödet (ca 41 % av proverna). I ca 65 % av fallen har flödesprovtagning skett i ett flöde som varit högre än veckomedelflödet och i ca 54 % av fallen är summatoxiciteten högre i flödesstyrt prov jämfört med tidsstyrt veckomedelsprov. Trendlinjen indikerar att det inte finns någon tydlig korrelation mellan ett högre flöde jämfört med veckomedelflödet och högre summatoxicitet i flödesstyrda prover (Figur 11).



Figur 11. Summa av toxicitetskvor i ett matchat flödesstyrt prov delat med summatotoxicitet i motsvarande tidsstyrda veckomedelsprov (y-axeln), jämfört med kvoten för vattenflödet då respektive prov togs (x-axeln). Varje punkt motsvarar ett flödesstyrt prov (n=272) och därför kan summatotoxicitet och vattenflöde för samma tidsstyrda prov ha matchats mot flera flödesstyrda prover. Trendlinjen visar korrelationen mellan flöde och summa toxicitet.

3.3 Påträffade substanser

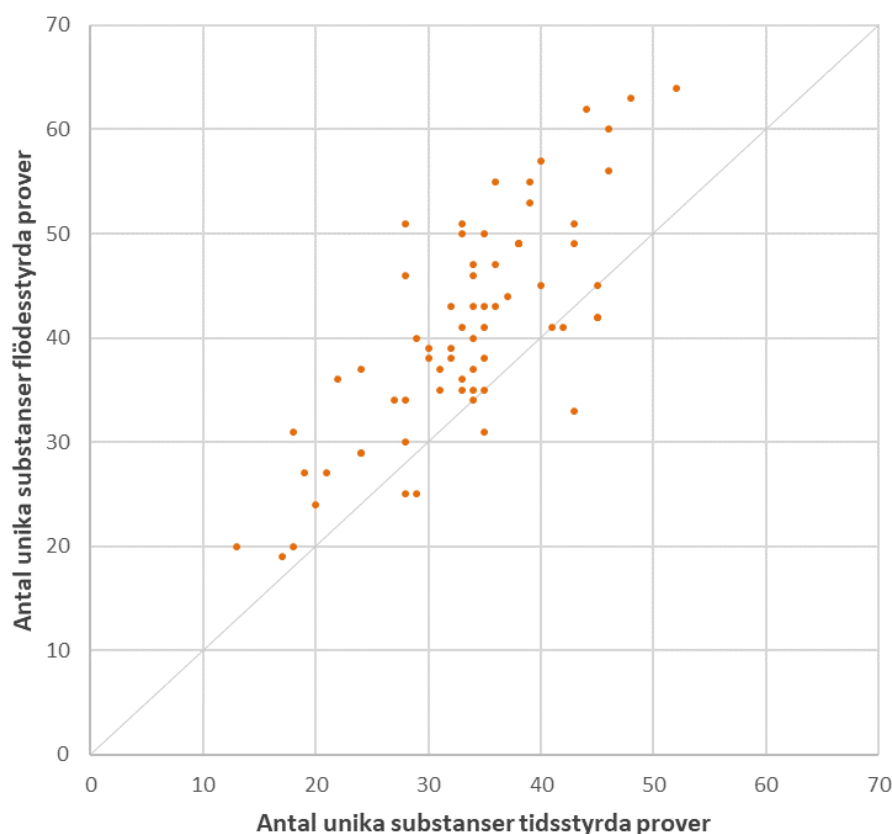
I detta avsnitt jämförs vilka substanser som oftast påträffats i flödesstyrda prover tagna i flödestoppar och i tidsstyrda veckomedelsprover tagna under samma period. I tabell 2 visas antalet detekterade substanser i matchade flödesstyrda och tidsstyrda prover. Totalt påträffades 113 substanser vid minst ett tillfälle under åren 2009 till 2021, varav 88 substanser påträffades i båda provtyperna, 23 enbart i flödesstyrda prover och två enbart i tidsstyrda prover. 13 av de 23 substanserna som enbart påträffats i flödesstyrda prover har påträffats endast en eller två gånger under hela tidsperioden, en substans (cyflufenamid) har påträffats 19 gånger och resterande nio har påträffats mellan tre till åtta gånger.

Antalet detekterade substanser har varierat under tidsperioden. Att något färre substanser påträffats under mätseriens första två år kan troligen förklaras av att antalet substanser som analyseras har ökat under åren, från 110 substanser år 2009 till 151 substanser år 2021 (Tabell 1) samt att detektionsgränsen för vissa substanser har sänkts under tidsperioden (se Bilaga 1 för information om vilka år substanserna ingått i analys samt årliga medianer för detektionsgränser).

Tabell 2. Översikt över antalet påträffade substanser i flödesstyrda och tidsstyrda prover under de veckor där båda typerna av prov tagits parallellt (matchade prover). Se avsnitt 2.5 för urval av data.

	2009	2010	2011	2012	2013	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	Totalt antal substanser alla år
Totalt antal substanser med fynd													
Matchade flödesstyrda prover	39	46	69	59	66	63	63	67	67	69	61	58	111
Matchade tidsstyrda prover	36	38	52	50	47	53	49	50	57	60	49	48	90
<i>Varav:</i>													
<i>Påträffats i båda typer av prover</i>	33	34	51	50	46	49	49	49	57	59	49	48	88
<i>Endast i flödesstyrda prover</i>	6	12	18	9	20	14	14	18	10	10	12	10	23
<i>Endast i tidsstyrda prover</i>	3	4	1	0	1	4	0	1	0	1	0	0	2

Figur 12 visar antalet detekterade substanser i matchade tidsstyrda veckomedelsprover jämfört med antalet unika substanser i det eller de flödesprov som tagits under samma vecka. 83 % av punkterna ligger ovanför 1:1-linjen, vilket betyder att flödesstyrd provtagning detekterar fler substanser jämfört med tidsstyrd veckomedelsprovtagning under samma vecka i majoriteten av fallen. En statistisk analys (parat t-test i "R") av dessa prover visar att antalet detekterade substanser i matchade flödesstyrda prover är signifikant högre än i matchade tidsstyrda prover ($p < 0.001$).

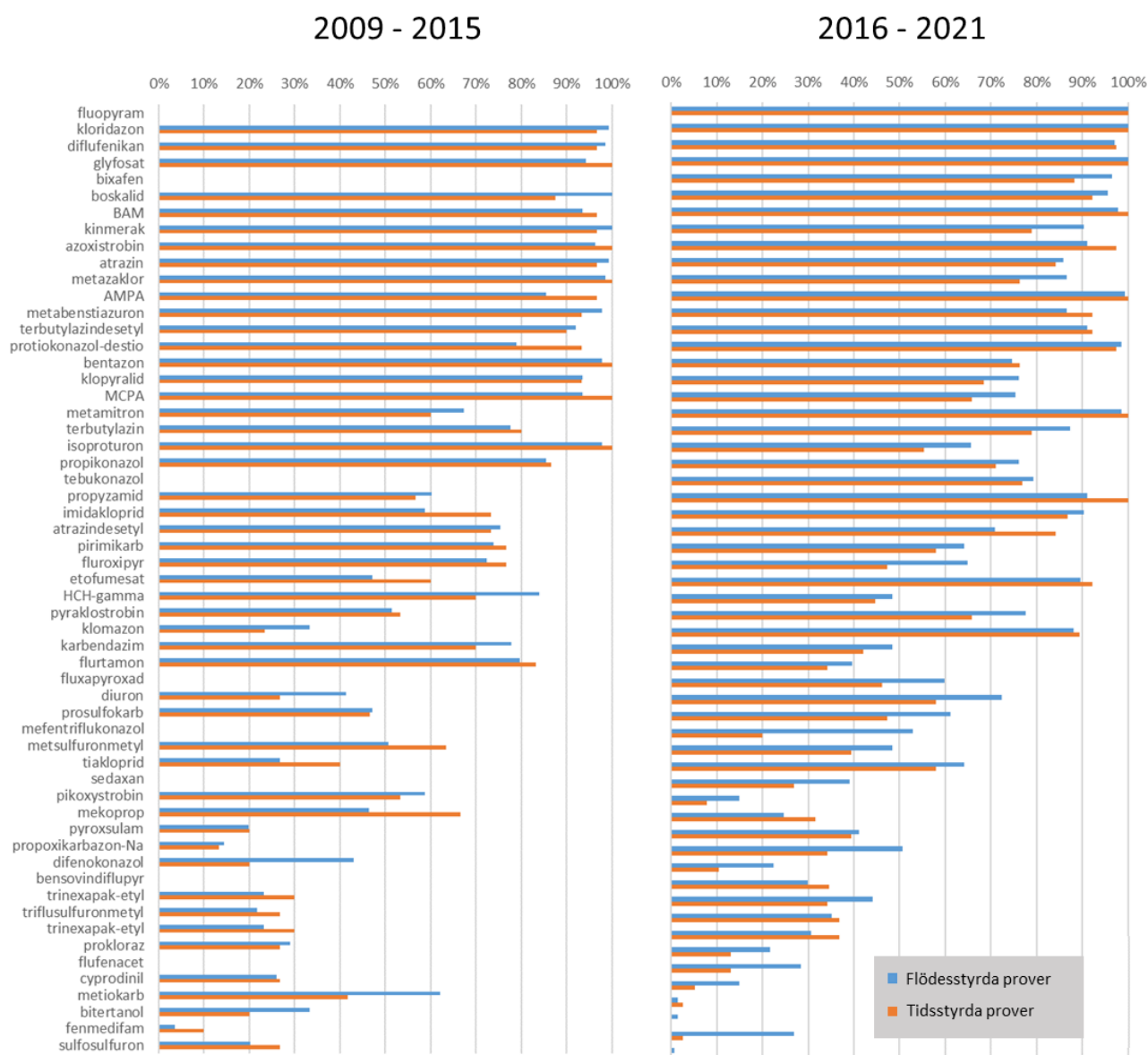


Figur 12. Antal unika substanser i matchade tidsstyrda veckomedelsprover jämfört med antalet unika substanser i det eller de flödesstyrda prover som togs samma vecka, det vill säga matchade prover (n=68).

Under perioden 2009-2021 har ett antal nya växtskyddsmedel blivit godkända för användning inom jordbruket och därför tillkommit till analyserna, samtidigt som godkännandet upphört för vissa andra

substanser. Användningen av växtskyddsmedel kan ändras även av andra anledningar, såsom resistensutveckling hos ogräs eller patogen (minskad effekt av substansen), förändrade användningsvillkor eller andra faktorer som påverkar produktmarknaden.

I Figur 13 visas andelen fynd per substans för matchade tidsstyrda och flödesstyrda prover tagna under åren 2009-2015 samt 2016-2021. Figuren har delats upp i två tidsperioder för att undvika alltför grov aggregering av fynd. Substanser är sorterade efter fallande fyndfrekvens i flödesstyrda prover sett över hela provtagningsperioden (2009-2021).



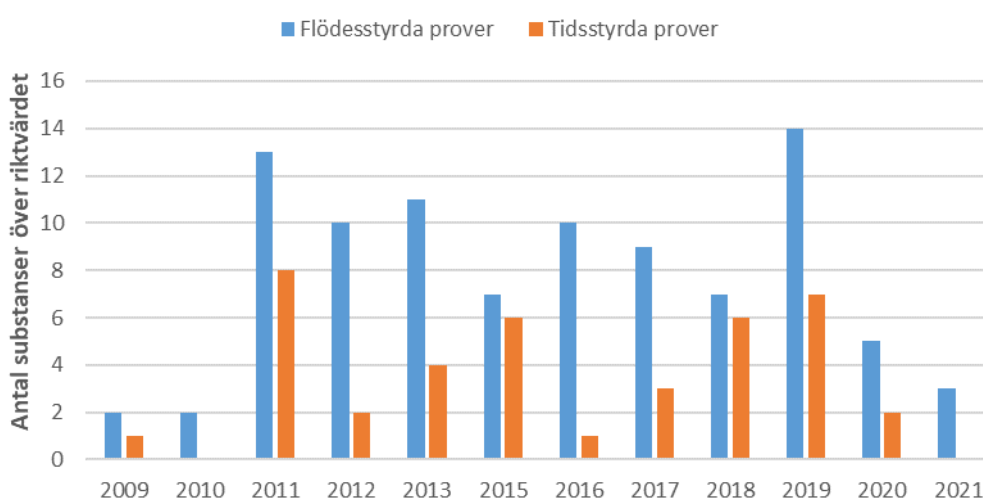
Figur 13. Jämförelse mellan andelen fynd av enskilda substanser i matchade flödesstyrda och tidsstyrda ytvattenprov, 2009-2015 (ej 2014, se avsnitt 2.5 för urval av data) samt 2016-2021. Substanser är sorterade efter fallande fyndfrekvens i flödesstyrda prover sett över hela provtagningsperioden (2009-2021). Substanser med en fyndfrekvens på >25 % i antingen tidsstyrda eller flödesstyrda prover sett över hela provperioden inkluderas i figuren, så även substanser med en fyndfrekvens på > 25 % under respektive provtagningsperiod.

Under första delperioden (2009-2015) kan ingen tydlig skillnad i fyndfrekvens mellan provtagningsmetoderna urskiljas för dessa substanser, det är ungefär lika stor andel fynd i tidsstyrda

veckomedelsprover som i flödesstyrda prover tagna i flödestoppar. Under andra delperioden (2016-2021) tenderar däremot fyndfrekvensen för majoriteten av substanserna att vara något högre i flödesstyrda prover (Figur 13). Störst skillnad i fyndfrekvens mellan provtagningsmetoderna under första perioden uppvisar fungiciden difenokonazol (23 %-enheter högre i flödesstyrda prover), medan det i andra perioden är fungiciden mefentriflukonazol (33 %-enheter högre i flödesstyrda prover). Mefentriflukonazol godkändes emellertid för användning i december 2019 och började analyseras 2021, varför den inte har analyserats i så många prover. Näst störst skillnad under andra perioden uppvisar herbiciden fenmedifam (24 %-enheter högre i flödesstyrda prover) (Figur 13).

3.4 Substanser över sina riktvärden

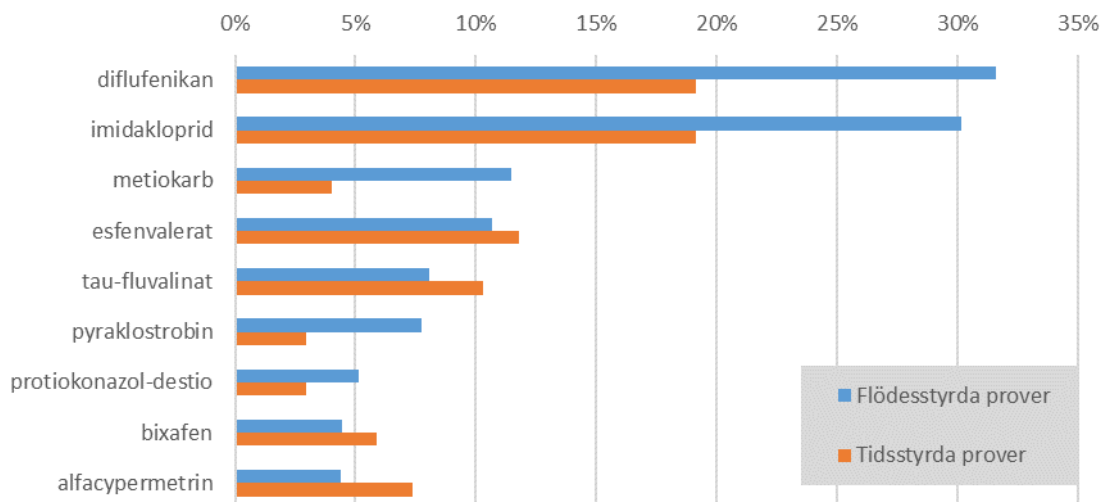
Majoriteten av de substanser som detekterades under provtagningsperioden förekom i halter under sina respektive riktvärden. I de fall halterna var över riktvärdet syns emellertid en tydlig skillnad mellan provtagningsmetoderna i huruvida dessa topphalter fångades upp eller inte. I Figur 14 visas antalet substanser som detekterades minst en gång i halter över sitt riktvärde i matchade flödesstyrda och tidsstyrda ytvattenprover tagna mellan 2009 och 2021. Totalt påträffades 35 substanser i halter över sitt riktvärde vid minst ett tillfälle under tidsperioden. 16 av dessa påträffades enbart i flödesstyrda prover och enbart i tidsstyrda prover. Flödesstyrd provtagning fångade genomgående fler substanser per år i halter över riktvärdet jämfört med tidsstyrd veckomedelsprovtagning under samma tidsperiod (Figur 14).



Figur 14. Antal unika substanser per år som överstigit sitt riktvärde i matchade flödesstyrda och tidsstyrda prover tagna mellan 2009 och 2021 (ej 2014, se avsnitt 2.5 för urval av data).

De substanser som oftast påträffats i halter över sina riktvärden under perioden 2009-2021 illustreras i Figur 15. Även här ses att flödesstyrd provtagning generellt sett har fångat fler riktvärdesöverstigande halter jämfört med tidsstyrd veckomedelsprovtagning. Diflufenikan och imidakloprid är de substanser som förekommer över sina respektive riktvärden mest frekvent i båda provtyperna. Diflufenikan har detekterats över riktvärdet i 86 av totalt 272 matchade flödesstyrda prover (ca 32 %) och i 13 av totalt 68 matchade tidsstyrda prover (ca 19 %). Imidakloprid har detekterats i halter över riktvärdet i 82 flödesstyrda prover (ca 30 %) och 13 tidsstyrda prover (ca 19 %).

Esfenvalerat, tau-fluvalinat, bixafen och alfacypermetrin är något vanligare i tidsstyrda veckomedelsprover (Figur 15). Dessa substanser har dock endast detekterats ett fåtal gånger under provtagningsperioden. För alfacypermetrin och bixafen gäller exempelvis att alla fynd över riktvärdet i både tidsstyrda och flödesstyrda prover har gjorts under tre på varandra efterföljande veckor år 2019. Esfenvalerat och tau-fluvalinat har påträffats under fler år och vid fler tillfällen per år.



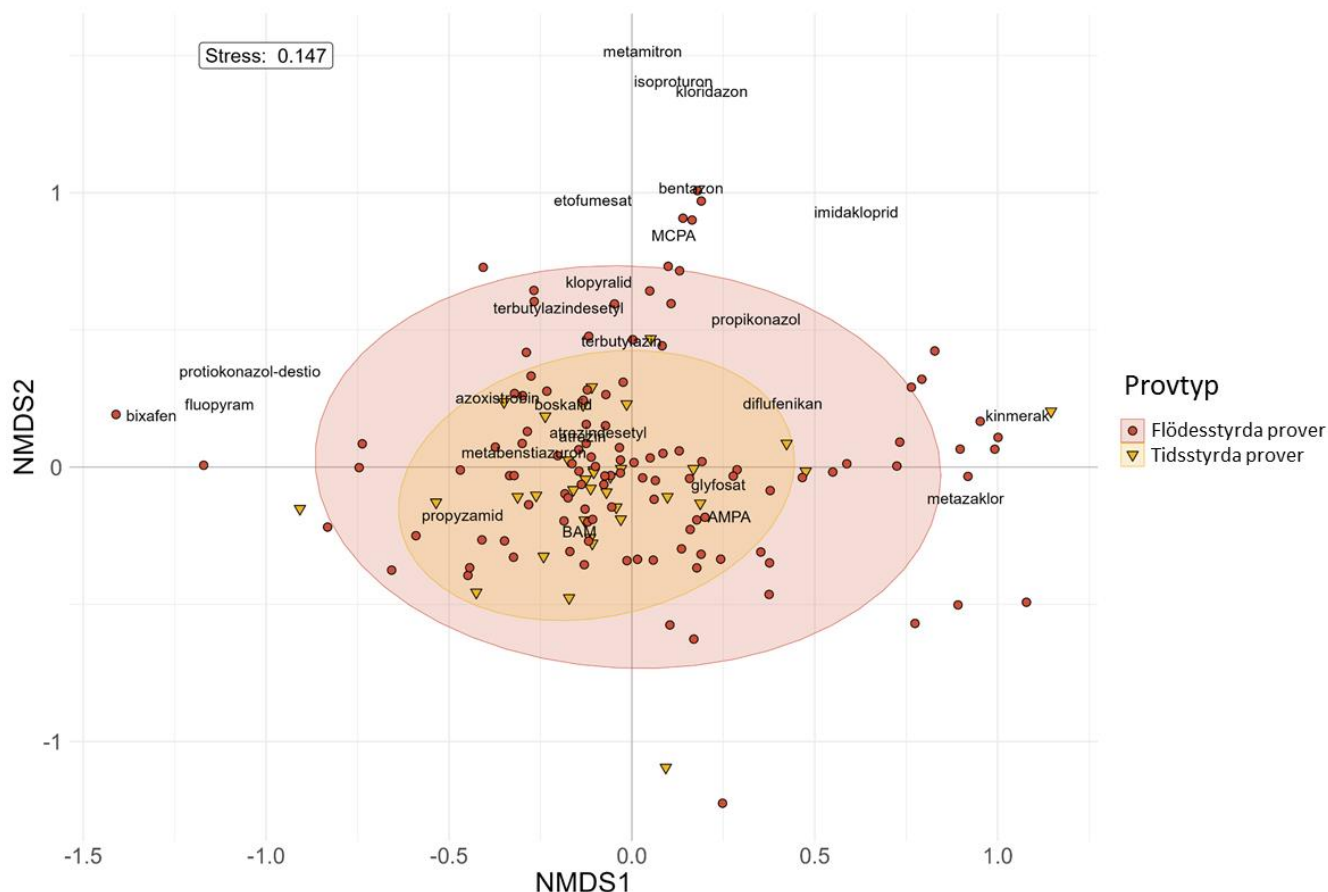
Figur 15. Jämförelse mellan andelen fynd över riktvärdet för de substanser som oftast överstiger sina riktvärden i matchade flödesstyrda och tidsstyrda er, 2009-2021 (ej 2014, se avsnitt 2.5 för urval av data). Endast substanser med en fyndfrekvens över 5 % visas. Substanserna är sorterade efter fallande fyndfrekvens i flödesstyrda prover.

3.5 Halter och toxicitetskvoter för vanligt förekommande substanser

I detta avsnitt jämförs flödesstyrda prover tagna i flödestoppar med matchade tidsstyrda veckomedelsprover vad gäller halter och toxicitet hos substanser som har påträffats jämförelsevis ofta (fyndfrekvens >75 %) i matchade flödesstyrda och/eller matchade tidsstyrda prover mellan 2009 och 2021. Dessa ämnen är: AMPA, atrazin, atrazindesetyl, azoxistrobin, BAM, bentazon, bixafen, boskalid, diflufenikan, etofumesat, fluopyram, glyfosat, imidaklopid, isoproturon, kinmerak, klopyralid, kloridazon, MCPA, metabenstiazuron, metamitron, metazaklor, propikonazol, propyzamid, protiokonazol-destio, tebukonazol, terbutylazin och terbutylazindesetyl.

Figur 16 visar en NMDS (Non-Metric multidimensional scaling, utförd i vegan-paketet i R, Oksanen et al., 2020) över dessa substanser i matchade flödesstyrda prover (röda cirklar, 113 prover) och matchade tidsstyrda prover (gula trianglar, 34 prover) tagna mellan 2017 och 2021. Tidsperioden valdes då flera av dessa vanligt förekommande substanser ännu inte blivit godkända för användning innan 2017. Figuren illustrerar likheter och skillnader mellan proverna baserat på vilka substanser som detekterats i vilka halter, och i grafen ses dels hur provtyperna fördelar sig och dels hur substanserna fördelar sig. Prover som ligger nära varandra i figuren innehåller generellt sett samma substanser i liknande halter, medan prover placerade längre ifrån varandra uppvisar större haltskillnader. Substanser som samlar sig mot mitten av figuren, där både tidsstyrda och flödesstyrda prover förekommer, tenderar alltså att förekomma i liknande halter i båda provtyperna (exempelvis atrazin och atrazindesetyl) medan substanser som drar sig ut mot kanten, där flödesstyrda prover förekommer i större utsträckning, generellt sett förekommer i högre halter i flödesstyrda prover (exempelvis metamitron och imidaklopid). Ellipserna i NMDS-plotten visar en konfidensnivå (95 %) för spridningen inom provtyperna. De markerar det område där majoriteten av observationerna förväntas

ligga och speglar variationen hos respektive provtyp. En större ellips indikerar större spridning, medan en mindre ellips visar att datapunkterna är mer koncentrerade. Överlag visar flödesstyrda prover en större spridning jämfört med tidsstyrda veckomedelsprover, vilka koncentrerar sig mer mot mitten av figuren. Detta kan vara en effekt av att fler flödesstyrda prover ingår i jämförelsen, men indikerar också att flödesstyrda prover generellt sett fångar fler av dessa vanligt förekommande substanser i högre halter jämfört med tidsstyrda prover. Det visar även att det finns en större variation i flödesstyrda prover med fler extrema halter jämfört med veckomedelsproverna.



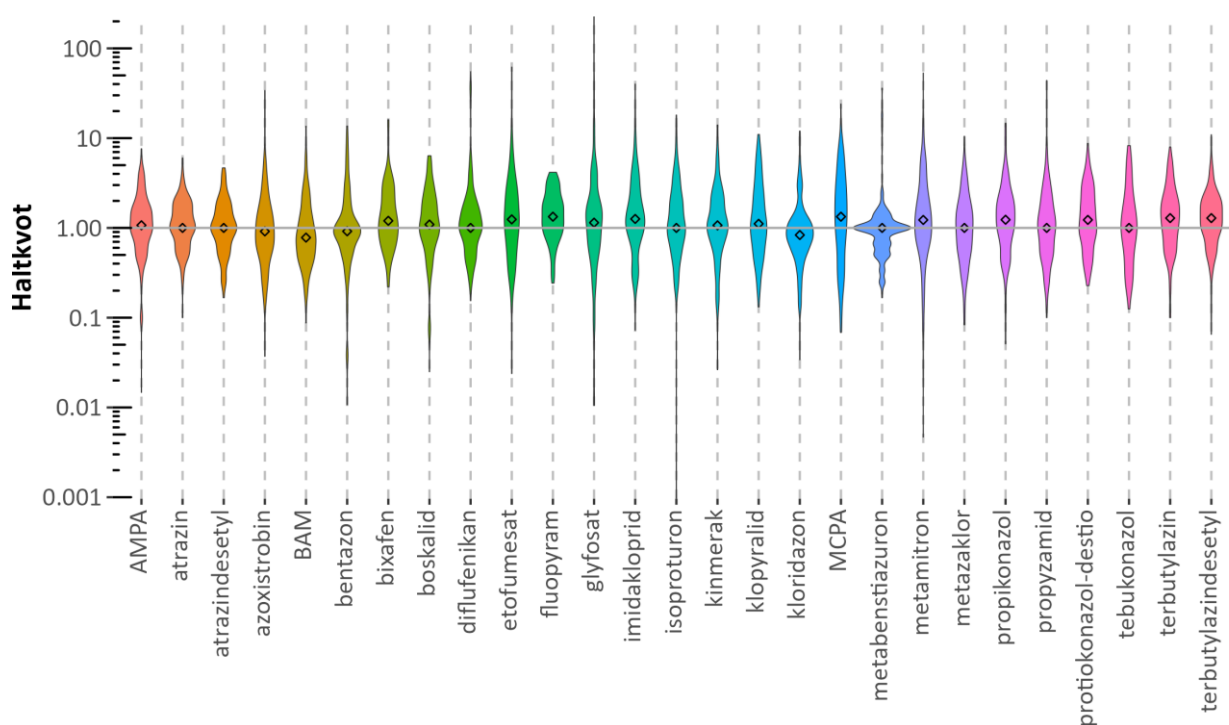
Figur 16. NMDS (med Bray-Curtis-dissimilaritet) över vanliga substanser (fyndfrekvens >75 %) i matchade tidsstyrda och flödesstyrda prover tagna mellan 2017-2021 (stress: 0.147). Röda cirklar representerar flödesstyrda prover (n=113) och gula trianglar representerar tidsstyrda prover (n=34). Ellipserna representerar en konfidensnivå (95 %) för gruppernas spridning och visualiserar likheter och skillnader mellan provtagningsmetoderna.

I Figur 17 illustreras dessa haltskillnader mer ingående. Figuren visar ett violindiagram (skapat med ggplot2-paketet i R) med haltkvoter (flödesstyrt/tidsstyrt, där ett tidsstyrt prov kan vara matchat mot fler än ett flödesstyrt prov) mellan vanligt förekommande substanser (>75 %) i flödesstyrda och tidsstyrda prover tagna under samma vecka mellan 2009-2021. Medianen av haltkvoterna för respektive substans är utmärkt med en romb. I de fall då en substans endast detekterats i ena provtypen har halten satts till halva detektionsgränsen i motsvarande matchade prov, för att en haltkvot av prover tagna samma vecka ska kunna beräknas. Om kvoten är >1 är halten i flödesstyrt prov högre än i tidsstyrt prov den provtagna veckan. Generellt sett ligger medianhaltkvoterna nära ett. Det finns dock

en stor spridning i båda riktningarna, vilket visar att båda provtagningsmetoderna kan fånga tillfälliga halttoppar som den andra provtagningsmetoden vid samma tillfälle missat.

Av totalt 27 substanser har 15 av dem en medianhaltkvot över ett, vilket innebär att ca 56 % av de vanligt förekommande substanserna något oftare påträffas i högre halter i flödesstoppar. Halterna har som högst varit 250 gånger högre i flödesstyrda prover jämfört med matchade tidsstyrda veckomedelsprover (glyfosat), och 1040 gånger högre i tidsstyrda prover jämfört med matchade flödesstyrda prover (isoproturon).

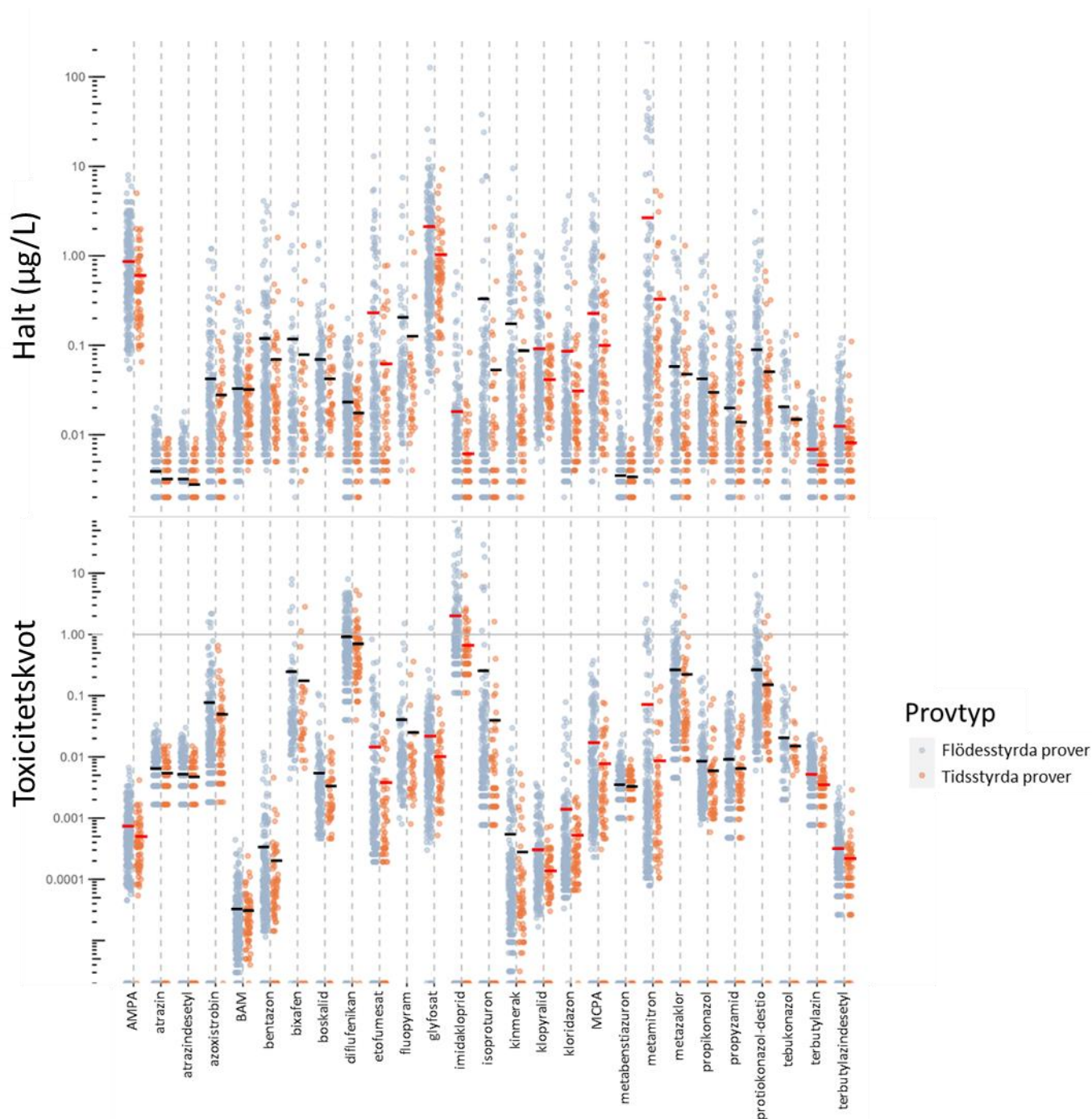
Till de substanser som har högst medianhaltkvot hör fluopyram och imidakloprid vilka ligger runt 1,3 (Figur 17). Att dessa substanser förekommer i högre halter i flödesstyrda prover ses även i Figur 16, då de är placerade längre ut mot kanterna (starkare koppling till flödesstyrda prover). Atrazin och atrazindesetyl har en medianhaltkvot på ett, vilket innebär att det inte finns någon tydlig haltskillnad mellan prover tagna i flödestoppar och veckomedelsprover hos dessa substanser. Samma mönster ses även i Figur 16, då dessa återfinns närmare figurens mitt (liknande halter i båda provtyperna). Fyra substanser har en medianhaltkvot under ett och återfinns alltså något oftare i högre halter i tidsstyrda veckomedelsprover (Figur 17). Lägst medianhaltkvot har BAM och kloridazon, vilka ligger kring 0,8.



Figur 17. Violindigram över kvoter mellan uppmätta halter av vanligt förekommande substanser i matchade flödesstyrda och tidsstyrda ytvattenprover (ett tidsstyrt prov kan vara matchat mot ett eller flera flödesstyrda prov), 2009-2021 (ej 2014, se avsnitt 2.5 för urval av data). En haltkvot över ett innebär högre halt i flödesstyrt prov jämfört med motsvarande tidsstyrda veckomedelsprov. Romber representerar medianen av haltkvoterna för respektive substans. De tillfällen då en substans endast påträffats i ena typen av prov har halten satts till halva detektionsgränsen för substansen i motsvarande matchade prov.

Figur 18 visar rådata för alla uppmätta halter samt beräknade toxicitetskvoter av vanligt förekommande substanser i matchade flödesstyrda och tidsstyrda prover (2009-2021). Medelvärden för respektive substans och provtagningsmetod visas som streck, där röda streck markerar de substanser som förekommer i signifikant högre halter och toxicitet i flödesstyrda prover (t-test i "R"). 10 av dessa 27 substanser har signifikant högre halter och toxicitet i flödesstyrda prover. Inga

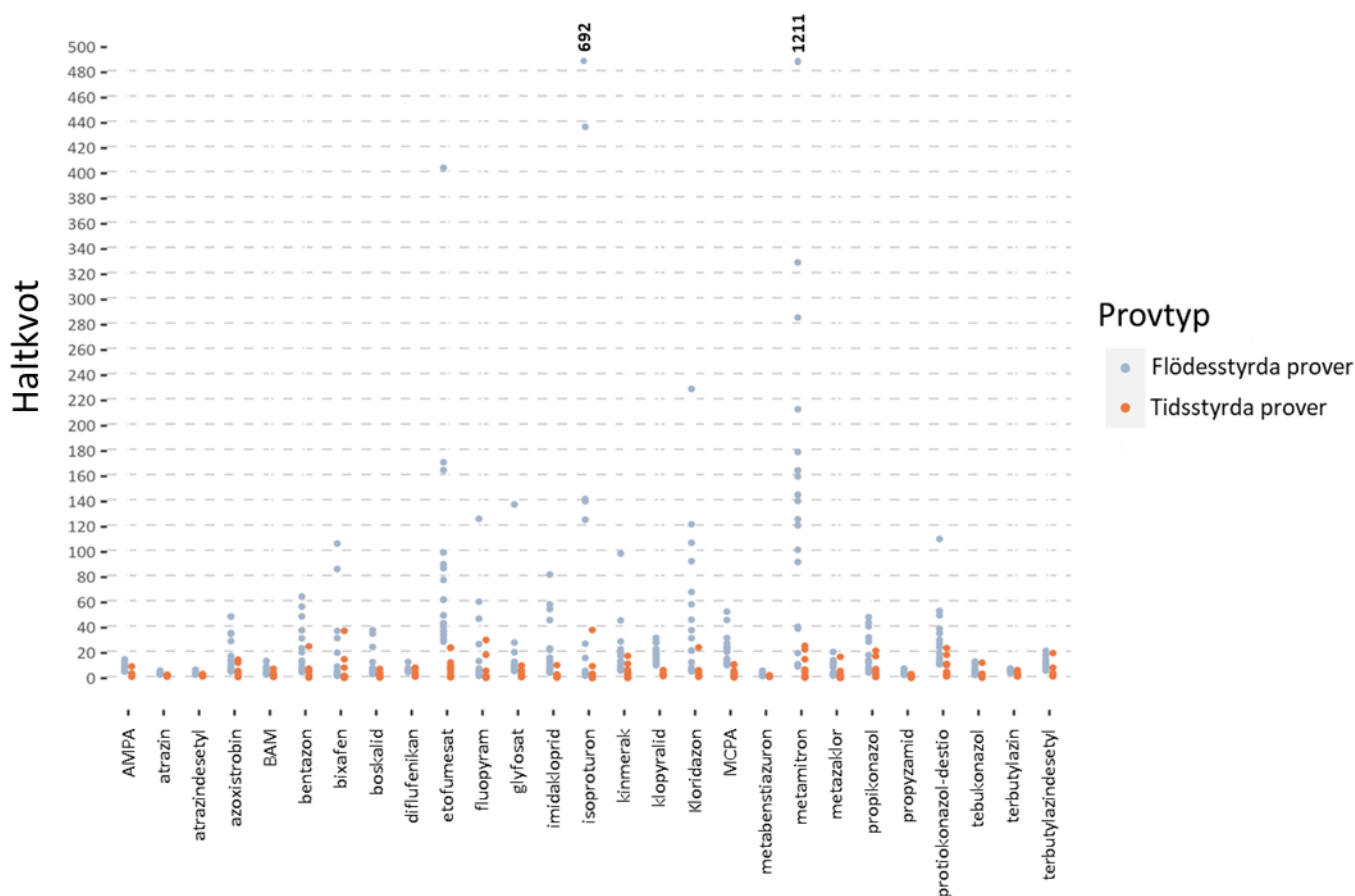
substanser förekommer i signifikant högre halter eller toxicitet i tidsstyrda veckomedelsprover. De substanser som uppvisar störst signifikant skillnad mellan provtagningsmetoderna är klopuralid, terbutylazin och imidakloprid.



Figur 18. Punktdiagram över uppmätta halter samt beräknade toxicitetskvoter för vanligt förekommande substanser i matchade flödesstyrda prover (blå prickar) och matchade tidsstyrda veckomedelsprover (röda prickar) tagna mellan 2009-2021 (ej 2014, se avsnitt 2.5 för urval av data). Medelvärden är utmärkta med streck. Röda streck indikerar signifikanta skillnader i halt och toxicitet mellan provtagningsmetoderna enligt ett operat t-test. Det gråa strecket i den undre grafen markerar en toxicitetskvot=1, det vill säga punkter som ligger över strecket är prover där substansen förekommer i halter över riktvärdet.

Ett syfte med den flödesstyrda provtagningen är att fånga halttoppar för att bättre förstå vilka maxhalter av växtskyddsmedel som vattenlevande organismer kan utsättas för. I syfte att utforska dessa halttoppar närmare gjordes därför en fördjupad analys (t-test i "R") av substanserna som ingår i Figur 18, men endast med de tjugo högst uppmätta halterna per substans och provtagningsmetod. Resultaten visar att skillnaderna mellan provtagningsmetoderna är betydligt större vad gäller maxhalter, där 24 av de 27 vanligast förekommande substanserna uppvisar signifikant högre halter och toxicitet i flödestoppar jämfört med veckomedelhalterna.

I Figur 19 illustreras ytterligare hur de två provtagningsmetoderna kan fånga tillfälliga topphalter. Här jämförs de 20 högst uppmätta halterna för varje substans, i flödesstyrd provtagning i flödestoppar respektive tidsstyrd veckomedelsprovtagning, med medelhalten per substans sett över hela tidsperioden (2009-2021). Medelhalten baseras på alla tidsstyrda veckomedelsprover (matchade och omatchade) under perioden. Figuren ger en bild av hur kortvariga halttoppar skiljer sig från medelhalterna i vattendraget, men visar även på skillnaden mellan provtagningsmetoderna vad gäller förmåga att fånga dessa tillfälliga förhöjda halter. Generellt sett är haltkvoterna högst i flödesstyrda prover som tagits i flödestoppar. Inom den flödesstyrda provtagningen har substanser påträffats i halter över 100 gånger högre än medelhalten totalt 25 gånger under tidsperioden på tretton år (åtta substanser), och som högst har uppmätt halt varit ca 1200 gånger högre än medelhalten (metamitron). Tidsstyrda veckomedelsprover tagna under samma tidsperiod har som högst fångat halter ca 40 gånger högre än medelhalten för hela perioden (bixafen och isoproturon en gång vardera) (Figur 19).



Figur 19. Punktdiagram över de 20 högst uppmätta halterna av vanligt förekommande substanser i matchade flödesstyrda prover (blå prickar) samt matchade tidsstyrda veckomedelsprover (röda prickar), delat med medelhalten per substans i matchade och omatchade tidsstyrda prover sett över hela tidsperioden (2009-2021).

3.6 Substanser som bidrar mest till den summerade toxiciteten

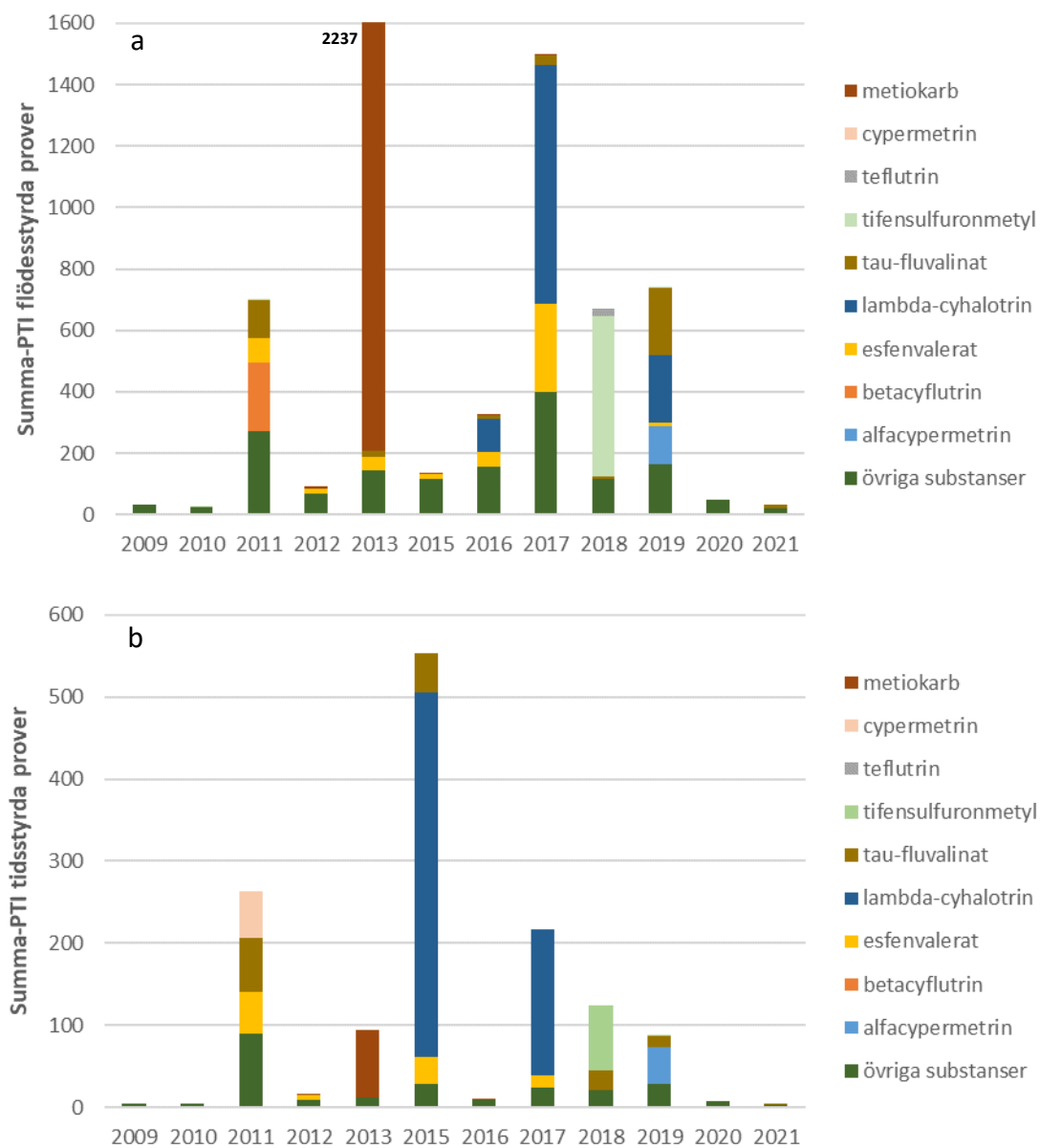
Vissa av de vanligt förekommande substanserna (exempelvis BAM, kloridazon och glyfosat) påträffas i nästan alla prover (Figur 13) och kan förekomma i höga halter, men överstiger ändå sällan eller aldrig sina respektive riktvärden. Därmed blir toxicitetskvoten för dessa substanser låg (Figur 18). Andra substanser, exempelvis insektsmedel inom gruppen pyretroider används i låga doser och är generellt sett hårt bundna till jordpartiklar. De detekteras däremot ytterst sällan i ytvatten och då i låga halter, men på grund av sina låga riktvärden blir deras toxicitetskvot oftast hög och utgör därför en stor del av ett provs totala toxicitet, när de väl detekteras.

Figur 20 visar de nio substanser som bidrar mest till den summerade toxiciteten (summa-PTI) i prover tagna i flödestoppar och/eller veckomedelsprover under hela perioden 2009-2021. Dessa ämnen är alfacypermetrin, betacyflutrin, cypermetrin, esfenvalerat, lambda-cyhalotrin, metiokarb, tau-fluvalinat, teflutrin, samt tifensulfuronmetyl. Under kategorin ”övriga substanser” ingår resterande påträffade substanser av de totalt 161 som analyserats (Tabell 2) inklusive imidakloprid och diflufenikan, vilka är de substanser som oftast överstiger sina riktvärden. Detta ger en bild av dessa nio substansers relativa påverkan på totala toxicitetsindex över åren.

Den summerade toxiciteten har varierat mycket under de undersökta åren. Även vilka växtskyddsmedel som bidrar mest till summerad toxicitet uppvisar en stor mellanårsvariation; år 2017 påträffades exempelvis lambda-cyhalotrin i halter som gav stort utslag på den totala toxiciteten i både tidsstyrda och flödesstyrda prover, medan substansen inte detekterades i någon av provtyperna året efter (Figur 20).

Generellt sett fångar inte flödesstyrd provtagning högre halter av dessa mer ovanliga substanser jämfört med tidsstyrd veckomedelsprovtagning. Det är alltså inte samma mönster som för de vanligt förekommande substanserna (Figur 18). Vilken provtagningsmetod som fångar högst halter varierar istället mellan år och substanser. År 2013 påträffades exempelvis metiokarb i ett flödesstyrt prov i halter ca 1600 gånger högre än riktvärdet, medan motsvarande tidsstyrda veckomedelsprov uppmätte halter av metiokarb ca 77 gånger högre än riktvärdet. År 2015 detekterades å andra sidan lambda-cyhalotrin i ett tidsstyrt prov i halter 440 gånger högre än riktvärdet medan motsvarande flödesstyrda prov inte detekterade substansen alls (Figur 20).

Observera att figuren för flödesstyrda och tidsstyrda prover inte är direkt jämförbara då summan av toxicitetsindex i de flödesstyrda proverna kan vara högre även till följd av de större antal prover som tagits (se Tabell 1).



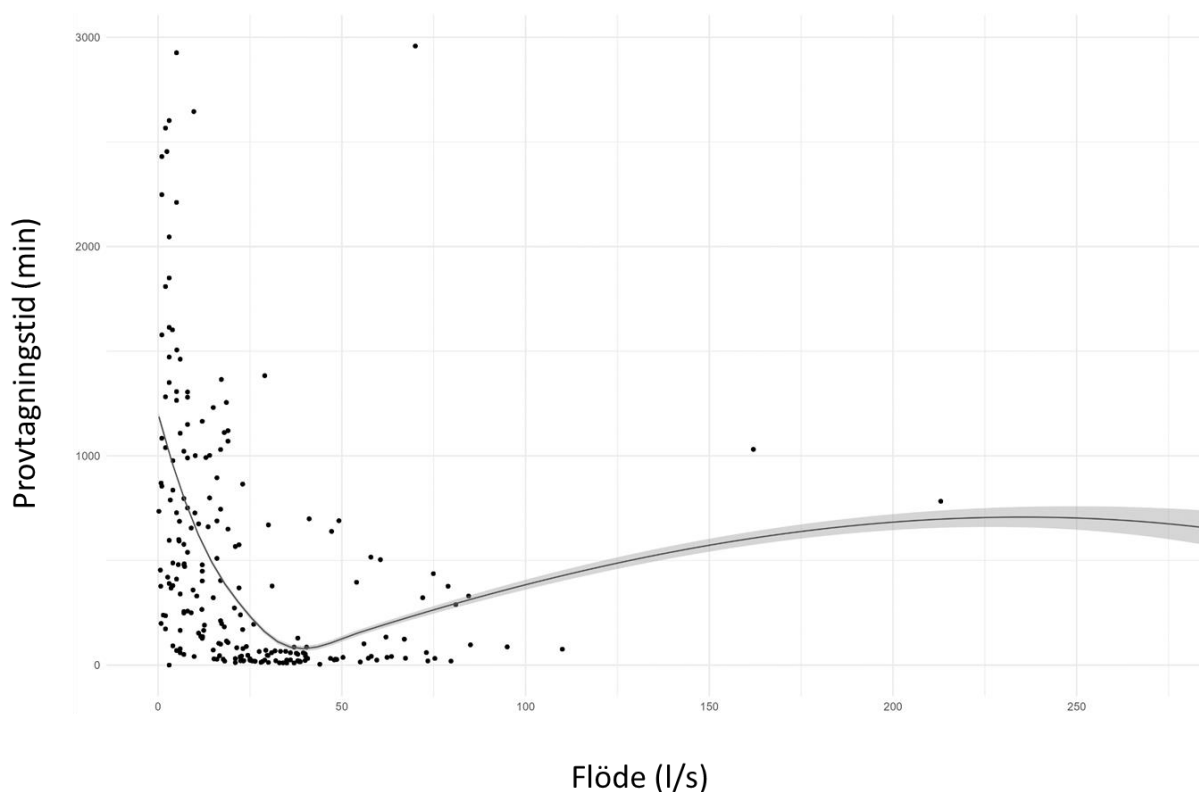
Figur 20. Summerad toxicitet (Summa-PTI) per år i matchade flödesstyrda prover (a) och matchade tidsstyrda prover (b), 2009-2021 (ej 2014, se avsnitt 2.5 för urval av data). De nio substanser som bidrar mest till PTI är utpekade. Observera att skalorna skiljer sig mellan figurerna. Antalet prover som ingår i data skiljer sig även mellan de olika figurerna (272 flödesstyrda prover respektive 68 tidsstyrda prover), vilket gör att de inte är rakt av jämförbara.

3.7 Metodutvärdering av flödesstyrd provtagning

I detta avsnitt görs en metodutvärdering av den flödesstyrda provtagningen, med fokus på den metod som använts sedan 2012 där tre delprov slås samman till ett prov som analyseras. Både matchade och övriga flödesstyrda prover som tagits mellan 2012-2021 inkluderas i utvärderingen, medan prover tagna mellan 2009 och 2011 som endast består av ett prov har exkluderats (se avsnitt 2.2.2).

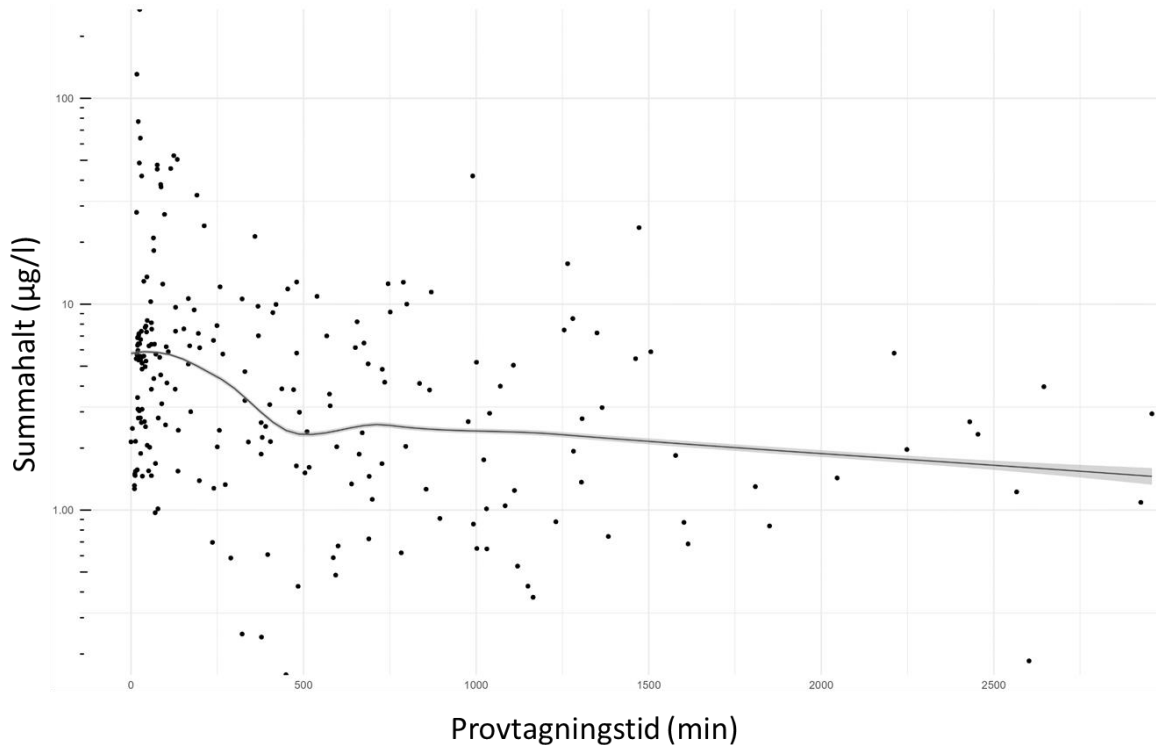
Flödestyrda prover tas löpande under hela sommaren. Hur ofta prover tas och under hur lång tid (hur tätt de tre delproverna tas) baseras på det basflödeskriterium som ställs in inför varje provtagningsvecka. Kriteriet baseras i sin tur på hur flödet har sett ut under de senaste dagarna, vilket betyder att basflödesnivån kan variera från vecka till vecka. Flödesstyrda prover tas sedan proportionellt till detta förinställda basflödeskriterium. Som visades i Figur 5 kan stora flödesökningar jämfört med förinställt basflöde resultera i att delprover tas med tätare intervaller medan flödesminskningar resulterar i en glesare provtagning. På detta sätt kan det aktuella flödet ligga över det fördefinierade basflödet och resultera i tätare provtagning och kortare provtagningstid en vecka, medan samma flöde kan ligga under basflödet och ge en glesare provtagning och längre provtagningstid nästa vecka. Hur ofta prover tas och tidsåtgången mellan att det första och sista delprovet tas kommer alltså att variera mellan prover tagna olika veckor.

Samtliga flödesstyrda prover som samlats in och analyserats mellan 2012 och 2021 visas i Figur 21. Här ses provtagningstid (tidsåtgången mellan det första och sista delprovet) i förhållande till medelflöde under tidpunkterna då de tre delproverna togs. Generellt sett ses att ett högre flöde ger en kortare provtagningstid. Det är emellertid stor variation i provtagningstid mellan prover som tagits i samma flöde; provtagningstiden för prover tagna i ett flöde på 30 l/s varierar exempelvis mellan 13 minuter och ett dygn och prover tagna i ett flöde på 5 l/s varierar mellan en timme och två dygn (Figur 21), till följd av skillnaden i basflödeskriterium mellan proverna.



Figur 21. Provtagnings tid (tidsåtgången mellan det första och sista delprovet) för flödesstyrda prover i relation till det genomsnittliga flödet vid tidpunkterna då de tre delproverna togs. Prover från 2012-2021 (n=223).

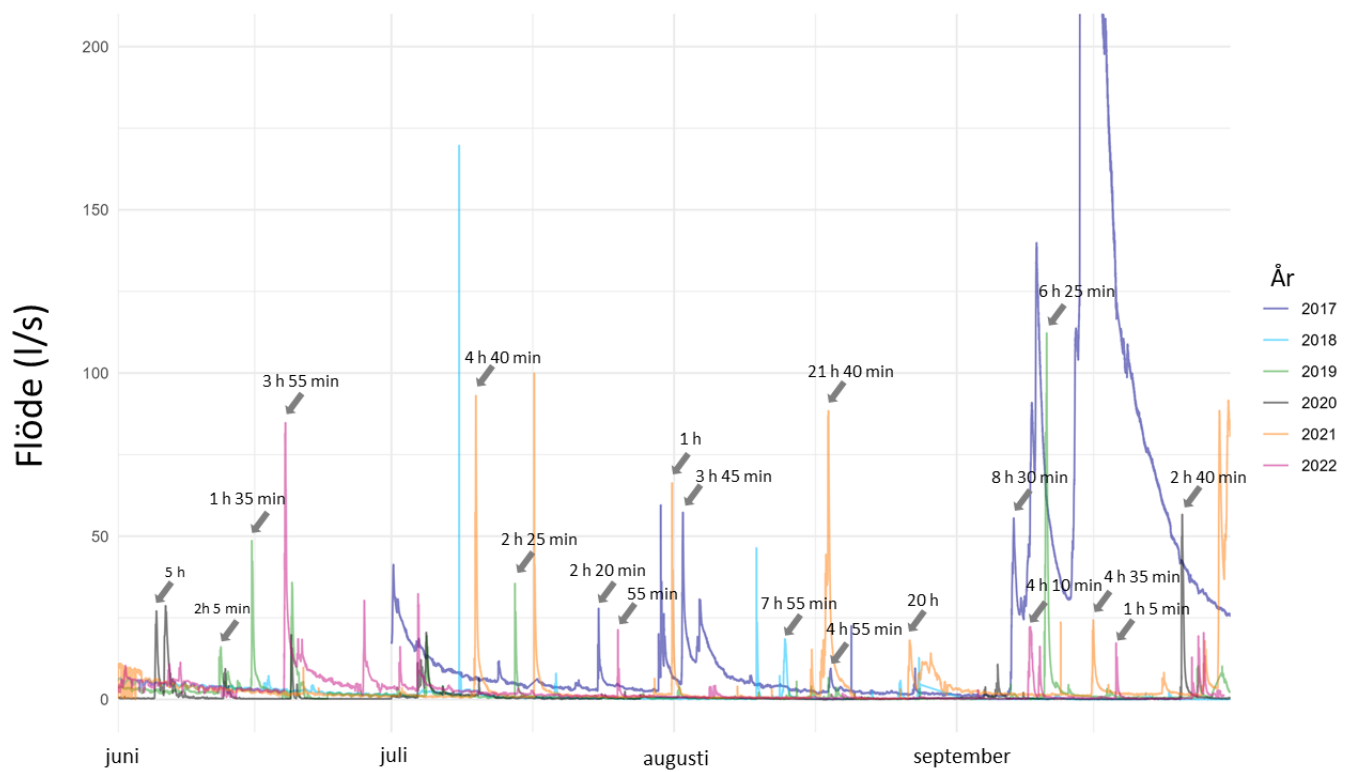
I Figur 22 visas förhållandet mellan provtagningstid och summahalter i flödesstyrda prover tagna mellan 2012 och 2021. Variationen av summahalter i prover med liknande provtagningstid är relativt stor, men generellt sett ses att en ökad provtagningstid ger minskande summahalter. Vid en längre provtagningstid ökar sannolikheten för att ett eller två av delproverna tas före eller efter flödestoppet, och att provtagning alltså inte endast sker i själva toppen, vilket kan förklara att halterna minskar (utspädning) (Figur 22).



Figur 22. Summahalter av alla påträffade substanser i relation till provtagningstid (tidsåtgång mellan det första och sista delprovet) för flödesstyrda prover tagna mellan 2012-2021 (n=223).

Figur 21 och 22 visar att provtagningstiden kan variera avsevärt mellan flödesstyrda prover samt att en längre provtagningstid generellt sett ger lägre uppmätta halter. Ett prov som tas under några minuters tid i en flödestopp kommer sannolikt fånga högre halter än ett prov som tas under flera dygn, då medelvärdet under den längre tidsperioden troligen underskattar tillfälliga topphalter på grund av utspädning. Detta har lett till diskussioner kring hur provtagningen skulle kunna förändras för att ge en mer representativ bild av maximala koncentrationer i vattendraget.

Flödet i små vattendrag varierar mycket och förändringarna sker snabbt. Att studera typiska flödestoppar i typområdet kan ge en större förståelse kring hur flödet och sannolikt även halterna varierar under säsongen, och därmed ge underlag till hur provtagningen bör utformas för att fånga halter kopplade till dessa flödestoppar. I Figur 23 visas flöden i typområde M42 under juni till september, det vill säga under växtsäsongen då basflödet generellt sett är lågt, mellan åren 2017-2022. Flödestoppars höjd och längd varierar mycket i området under tidsperioden. Majoriteten av flödestopparna har en maximal flödes hastighet under 50 l/s och medianflödet (inklusive basflöde och toppar) ligger runt 1 l/s (Figur 23). Flödestoppar av olika höjd, spritt över år (2017-2022) och månader (juni till september), valdes ut för att beräkna hur lång tid det typiskt sett tar för en flödestopp att nå sitt maximum. Tiden det tar att nå maxflödet varierar mellan strax under en timme till närmare ett dygn. I genomsnitt tar det ca 5 timmar och 30 minuter från det att flödet börjar öka till dess att flödestoppen är nådd.



Figur 23. Översikt över flöden i M42 i juni-september under perioden 2017-2022. Pilar markerar flödestoppar av olika höjd som valts ut för att tillsammans ge en bild av tidsåtgången för en typisk flödestopp att nå sitt maximum.

4. Diskussion

Syftet med arbetet som beskrivs i denna rapport var att undersöka förekomst, halter och toxicitet av växtskyddsmedel i kortvariga flödestoppar, baserat på resultaten från flödesstyrd provtagning i Skånes typområde (M42) under åren 2009-2021. För att utvärdera om fynd i flödestoppar skiljer sig från veckomedelsprover jämfördes resultaten med tidsstyrda veckoprover tagna under samma tidsperiod. Genomgången syftade även till att se över målsättningen med den flödesstyrda provtagningen och identifiera eventuella behov av metodförändring.

4.1 Fynd i flödestoppar

Högre summahalter i flödestoppar

Resultaten i denna rapport åskådliggör hur halter av växtskyddsmedel kan öka flerfaldigt vid tillfälliga flödestoppar i vattendrag som avvattnar jordbruksområden. Under de 68 veckor mellan 2009 och 2021 då flödesstyrd provtagning genomfördes parallellt med tidsstyrd veckomedelsprovtagning, var summahalterna i flödesstyrda prover tagna i flödestoppar regelbundet mer än dubbelt så höga som summahalterna i tidsstyrda veckomedelsprover. Det förekom även att summahalterna var högre i tidsstyrda prover, men inte lika ofta och när detta skedde var haltskillnaderna mindre. Skillnaden i summahalt mellan provtagningsmetoderna kan bland annat förklaras med att fler substanser påträffades i flödesstyrda prover under tidsperioden. De största skillnaderna i summahalt mellan provtagningsmetoderna uppstod generellt vid höga flödestoppar i relation till veckomedelflödet, vilket indikerar att kortvariga, kraftiga flödestoppar tenderar att ge förhöjda halter snarare än utspädning.

Högre maxhalter i flödestoppar

De 27 substanser som var vanligast förekommande i vattendraget (fyndfrekvens >75 %) under 2009-2021 tenderade att förekomma i högre halter i flödesstyrda prover tagna i flödestoppar jämfört med matchade tidsstyrda veckomedelsprover. Medianen av haltkvoterna för alla parade flödes- och tidsprover ligger dock nära ett för dessa substanser, vilket visar att halterna ungefär lika ofta är högre i flödesstyrda prover jämfört med tidsstyrda, som tvärt om. Skillnaderna blir emellertid tydligare vid jämförelse av de högst uppmätta halterna av samma substanser i flödesstyrda och tidsstyrda prover. Under tillfälliga flödestoppar kan halter av vissa vanligt förekommande substanser vara flera hundra gånger högre än medelhalten i vattendraget under hela den analyserade tidsperioden (2009-2021). I motsvarande veckomedelsprov är skillnaderna inte lika stora, som högst är veckomedelhalten 40 gånger högre än medelhalten för hela tidsperioden. Att dessa veckomedelshalter generellt sett ligger högre än medelhalten för hela tidsperioden är rimligt, då det under dessa veckor förekommit flödeshändelser med förhöjda halter som bidragit till veckomedelhalten. Jämförelsen belyser skillnaden mellan provtagningsmetoderna vad gäller förmåga att fånga tillfälliga topphalter i vattendraget, vilket i sin tur påverkar förmågan att bedöma akut exponering för vattenlevande organismer.

Noterbart är att de substanser som påträffades ofta under tidsperioden 2009-2021 inte enbart var de som användes under hela perioden. Utifrån användardata från typområdet ses att vissa substanser endast användes under delar av perioden (till exempel metazaklor (förbjöds 2015) och isoproturon (förbjöds 2014)), men dessa substanser hade ändå en fyndfrekvens över 75 % i både flödesstyrda och tidsstyrda prover. Dessutom finns substanser som var förbjudna under hela perioden men ändå regelbundet påträffades i både flödesstyrda och tidsstyrda prover, till exempel atrazin och terbutylazin. Terbutylazin förbjöds i slutet av 1990-talet men påträffades fortfarande regelbundet i tidsstyrda och

flödesstyrda ytvattenprover under tidsperioden och förekom då i signifikant högre halter i flödestoppar. Samma gäller dess nedbrytningsprodukt terbutylazindesetyl. Inget tyder på att substanserna användes olagligt, utan snarare att halter av vissa substanser minskar långsamt i miljön och kan detekteras många år efter senaste användningen. Fynd av vanligt förekommande substanser är alltså inte alltid tydligt kopplat till pågående användning.

Några få substanser bidrar mest till toxiciteten i vattendraget

Summan av den beräknade toxiciteten i ett prov styrs dels av de funna substansernas halter, men kanske ännu mer av hur giftiga de är för vattenlevande organismer. Under den analyserade tidsperioden var den summerade toxiciteten signifikant högre i prover tagna i flödestoppar jämfört med veckomedelsprover.

Många av de ämnen som används frekvent och ofta förekommer i halter över riktvärdet (till exempel diflufenikan) är trots detta inte bland de giftigaste för vattenlevande organismer. Till de mest giftiga hör istället ett fåtal substanser som används i relativt låga doser och som påträffas sällan både i flödesstyrda och tidsstyrda ytvattenprover. Exempel på sådana substanser är pyretroiderna alfacypermetrin, betacyflutrin, esfenvalerat, lambda-cyhalotrin och tau-fluvalinat. De fyra sistnämnda har riktvärden som är lägre än deras respektive detektionsgränser (Bilaga 1), varför de alltid överstiger sina riktvärden när de påträffas och därmed ger stora utslag på ett provs totala toxicitet. Dessa substanser kan alltså finnas i vattendraget i halter över riktvärdet utan att kunna detekteras, vilket betyder att substansernas toxiska effekter i vattendragen troligen underskattas i både flödesstyrda och tidsstyrda prover. OMK-laboratoriets analysmetoder förbättras kontinuerligt och bland annat har en ny GC-MS metod validerats där pyretroiderna har lägre detektionsgränser än i metoden som användes för analyserna i denna rapport. Detta skulle kunna innebära att dessa ämnen kommer detekteras oftare i framtiden, vilket kan förändra bilden av toxiciteten i vattendragen.

Utifrån data som ingår i denna studie verkar flödesstyrd provtagning i flödestoppar inte fånga dessa problemsubstanser i högre utsträckning än tidsstyrd veckomedelsprovtagning. De fåtal gånger mellan 2009 och 2021 som substanserna förekom i detekterbara halter i vattendraget fångades de ungefär lika ofta i tidsstyrda veckomedelsprover som i prover tagna i flödestoppar. Det är alltså inte samma mönster som för de vanligast förekommande substanserna, som fångades i högre frekvens i flödesstyrda prover. Eftersom dessa toxiska substanser är relativt sällsynta i vattendraget och inte heller påträffas oftare eller i högre halter i flödesstyrda prover, kan skillnaden i summa-toxicitet mellan provtyperna främst förklaras med att flödesstyrd provtagning fångar fler av de mer vanligt förekommande substanserna, samt att dessa substanser generellt sett förekommer i högre halter i flödestoppar.

Osäkerheter i dataunderlaget

Det finns vissa begränsningar i det dataunderlag som använts vid jämförelserna mellan tidsstyrd och flödesstyrd provtagning i denna rapport. Den tidsstyrda provtagningen baseras på mindre delprov som tas var 90:e minut, vilket innebär att eventuella halttoppar mellan dessa delprov inte kommer att bidra till medelkoncentrationen för veckan. Proverna är således inte fullt ut tidsintegrerade. De 24 flödesstyrda prover som väljs ut till analys varje år har tagits både i basflöde och under flödestoppar. Resterande prover som tagits i flödestoppar under året har inte inkluderats i analyserna, vilket gör att information om halter i dessa flödestoppar saknas. Som tidigare nämnts kan dessutom höga flöden tidigt under en provtagningsvecka göra att flaskorna i ISCO-provtagarens kylskåp fylls snabbt, vilket betyder att eventuella flödestoppar som kommer senare i veckan missas och att information om halter kopplade till dessa alltså saknas.

De två provtagningsmetoderna ger samma övergripande bild

Sammantaget visar resultaten att tillfälliga flödestoppar kortvarigt innehåller fler detekterbara substanser i förhöjda halter, samt att den flödesstyrda provtagningen generellt sett fångar dessa höga halter bättre än tidsstyrd veckomedelsprovtagning. Trots skillnaderna mellan tidsstyrd och flödesstyrd provtagning vad gäller antalet detekterade substanser, halter och toxicitet ger provtagningsmetoderna ändå samma övergripande bild av vilka substanser som är vanligast i området, vilka som förekommer i högst halter samt vilka som oftast överstiger sina riktvärden. Både flödesstyrd och tidsstyrd provtagning detekterade exempelvis högst halter av glyfosat, AMPA och metamitron, och i båda provtagningsmetoderna var det samma två substanser, diflufenikan och imidakloprid, som utmärkte sig med klart högst fyndfrekvens över sina respektive riktvärden.

4.2 Metodutvärdering av flödesstyrd provtagning

Generellt sett kan man säga att det är väldigt svårt att ta prover som visar de maximala halterna i ett vattendrag. Dels beror de faktiska maxhalterna på en mängd samverkande parametrar så som tidpunkt för applicering, jordens och grödans status, substansens fysikalisk-kemiska egenskaper och nederbördens intensitet. Dels är det komplicerat att inom en rimlig budget få till en provtagningsteknik som lyckas samla prov vid exakt rätt tidpunkt.

Data som samlats in med den flödesstyrda provtagningen inom miljöövervakningsprogrammet visar intressanta mönster av fynd och förhöjda halter i flödestoppar. Över tid har dock vissa svagheter med den flödesstyrda provtagningsmetoden samt svårigheter med att tolka data blivit tydliga.

Flödeskriteriet i den flödesstyrda provtagningen kontrolleras varje vecka och uppdateras vid behov. Detta kriterium definierar nivån för vattendragets basflöde just då, och eftersom kriteriet baseras på hur vattenflödet har sett ut under de senaste dagarna kan basflödet variera från vecka till vecka. Flödesstyrda prover tas sedan proportionellt till det förinställda basflödeskriteriet – ett prov per dygn vid konstant basflöde, tätare provtagning vid flödesökningar och glesare provtagning vid flödesminskningar. Sker en kraftig flödesökning tidigt i veckan kan provtagarens åtta flaskor fyllas snabbt, och ingen ytterligare provtagning kan då ske under resten av veckan. På detta sätt kan viktiga halttoppar senare i veckan missas, och därmed möjligheterna till ett brett urval av prover för analys missas.

År 2012 infördes en ny provtagningsmetod, som innebar att tre delprover togs istället för ett. Tanken med metodförändringen var att få mer information om halter kopplade till flödestoppar, eftersom det poolade provet täcker en längre tidsperiod. Ett problem med metodförändringen är dock att dessa tre delprover kan tas under flera dygns tid i de fall flödesminskningarna är betydande i förhållande till det förinställda basflödet, vilket i sin tur kan resultera i utspädda halter (om t.ex. ett av delproven tas i basflöde och de två andra i en flödestopp kan det poolade provet riskera att underskatta växtskyddsmedelshalterna i själva flödestoppen). Metodförändringen innebar även en stor variation i provtagningstid mellan olika flödesstyrda prover, från några minuter upp till ett par dygn mellan det första och sista delprovet. Ett prov som är taget under några minuter kan vara svårt att jämföra med ett prov som är taget under några dygn, då halter i det senare provet förmodligen kommer vara underskattade till följd av utspädning.

I samband med arbetet med denna rapport har provtagningens syfte diskuterats mer ingående. Hittills har syftet med den flödesstyrda provtagningen till stor del varit att studera haltvariationer av

bekämpningsmedel under flödestoppar, varför de prover som valts ut till kemisk analys har tagits både i basflöde, under flödesökningar, i flödestoppar och vid avtagande flöde. Dessa långtidsdata har ökat förståelsen för dynamiken i vattendraget och hur halter varierar under kortvariga flödestoppar. I denna rapport har fokus varit på prover som tagits i själva flödestoppen, där halter förväntades vara som mest förhöjda och ekologisk påverkan därför vara som störst. Då resultaten visar att bekämpningsmedelshalter i tillfälliga flödestoppar ofta är förhöjda jämfört med veckomedelhalterna finns ett intresse i att skifta flödesprovtagningens fokus från att undersöka haltvariationer före, under och efter flödestoppar till att undersöka halter av bekämpningsmedel i flödestoppar.

Allt detta har lett till diskussioner kring hur provtagningen skulle kunna förändras för att komma förbi de problem som identifierats och bättre kunna mäta förhöjda halter kopplade specifikt till flödestoppar. En tanke är att istället för flödesproportionerlig provtagning införa en flödesinitierad tidsstyrd provtagning. Principen skulle vara att en viss flödesförändring i vattendraget relativt till basflödet, som mäts och definieras kontinuerligt, startar en tidsstyrd provtagningssekvens med ett antal separata prover under en förbestämd tid. Den totala provtagningstiden för denna sekvens bör i sin tur baseras på hur lång tid det tar för typiska flödestoppar i typområdet att nå sitt maximum. Vid utvärdering av flödestoppar av olika höjd och längd i M42 (under juni till september, 2017-2022) framgår att detta i genomsnitt tar 5,5 h. Efter påbörjad provtagning skulle prover kunna tas i en tidsserie, med exempelvis fyra på varandra följande prover på två timmar vardera. På detta sätt kommer provtagning med större säkerhet ske i själva flödestoppen, provflaskorna kommer inte fyllas upp i början av veckan och alla prover kommer att tas under lika lång tid och därför vara mer jämförbara. Att införa en provtagning där alla prover tas i flödestoppar och under lika lång tid kan göra att eventuella trender eller mönster i data blir lättare att identifiera, vilket i sin tur kan ge en tydligare bild av flödestoppars faktiska inverkan på halter i vattendragen.

4.3 Fortsatt arbete

Syftet med att försöka fånga toppkoncentrationer i vattendragen är att få en tydligare bild av vad som kan påverka vattenekosystemen. Resultaten i denna rapport visar att halter i tillfälliga flödestoppar kan vara flera hundra gånger högre än medelhalten i vattendraget under tidsperioden 2009-2021. Det är dock viktigt att förstå hur länge dessa halttoppar varar för att kunna bedöma potentiell påverkan på ekosystemen. Frågan är om flödesstyrd provtagning, som har större chans att fånga de faktiska toppkoncentrationerna, ger en mer nyanserad bild av den toxiska påverkan på vattendraget jämfört med tidsstyrda veckomedelsprover.

Riktvärdena som används för att bedöma toxisk påverkan på vattenekosystemen är framtagna för att skydda den känsligaste organismgruppen som testats, och bygger på det lägsta PNEC-värdet (Predicted No Effect Concentration) för respektive substans (underlag från godkännandeprocessen inom EU). De tester som resulterat i lägst PNEC-värde, och därmed ligger till grund för de riktvärden som används i Sverige, har haft en exponeringstid på 2 dygn till över 100 dygn (Boström & Gönczi, 2021). Även exponering under kortare tid än två dygn kan ge effekter men sannolikt krävs då högre halter. Generellt brukar längre tester som mäter en kronisk exponering visa effekter vid lägre koncentrationer än kortare akut-tester.

Om den uppmätta halten varar under en mycket kort tid kan riskerna förmodligen överskattas vid jämförelse med riktvärdet. Veckomedelhalten i de tidsstyrda proverna skulle i stället kunna underskatta risken vid jämförelse mot riktvärdet, då förhöjda halter under kortare tid än en vecka späds ut.

Frågeställningar som bör utredas vidare, genom litteraturstudier och i samråd med experter, skulle kunna vara:

- Hur lång tid behöver en viss halt förekomma i vattendraget för att ge en akut toxisk effekt?
- Hur lång tid behövs för att uppnå en kronisk effekt?
- Är det stora skillnader i känslighet mellan olika organismgrupper?
- Behövs både en provtagning av flödestoppar och provtagning som integrerar över en längre tid för att ge en rättvisande bild av tillståndet i vattendragen eller räcker den ena?

Det är svårt att till en rimlig kostnad utforma ett provtagningsprogram som kan svara på alla relevanta frågor, men genom att sammanställa den kunskap som finns publicerad på området, diskutera med berörda myndigheter samt konsultera andra experter på området, vill vi se över den provtagning vi har inom den nationella miljöövervakningen idag och se om det finns anledning att förändra den.

5. Slutsatser

I denna rapport redovisas förekomst, halter och toxicitet av bekämpningsmedel i tillfälliga flödestoppar med hjälp av resultaten från flödesstyrd provtagning. För att utvärdera om halter i flödestoppar skiljer sig från veckomedelhalterna jämförs resultaten med den tidsstyrda veckovisa provtagningen som skett på samma provpunkt under samma tidsperiod. I rapporten görs även en metodutvärdering av den flödesstyrda provtagningsmetoden som används inom miljöövervakningen, och förslag på möjliga metodförändringar presenteras.

Sammanfattande resultat från rapporten:

- Prover tagna i tillfälliga flödestoppar har generellt sett högre summahalter och högre toxicitet jämfört med tidsstyrda veckomedelsprover tagna under samma period.
- Provtagning i flödestoppar detekterar generellt sett fler substanser jämfört med tidsstyrd veckomedelsprovtagning under samma tidsperiod. Även antalet substanser som förekommer i halter över sina respektive riktvärden är fler i flödestoppar.
- Halter av vanligt förekommande substanser är generellt sett högre i prover tagna i flödestoppar. Tillfälliga topphalter av enskilda substanser kan vara flera hundra gånger högre i flödestoppar jämfört med medelhalten av samma substans under den undersökta tidsperioden. Tillfälliga topphalter i veckomedelsprover var betydligt lägre under tidsperioden.
- Substanser med mycket låga riktvärden har störst inverkan på den summerade toxiciteten i vattendraget. Dessa substanser påträffades sällan i typområdet under tidsperioden och fångades inte heller i högre grad i flödestoppar.
- Trots skillnaderna mellan tidsstyrd och flödesstyrd provtagning vad gäller antalet detekterade substanser, halter och toxicitet ger provtagningsmetoderna en liknande bild av vilka substanser som är vanligast förekommande samt vilka som utgör ett problem i vattendragen.
- Då flödesstyrda prover tas proportionellt mot ett förinställt basflödeskriterium kan provflaskorna fyllas snabbt vid flödesökningar tidigt i veckan och eventuella flödestoppar senare i veckan därmed missas. Det innebär även en stor variation i provtagningstid hos olika flödesstyrda prover (från några minuter upp till ett par dygn mellan det första och det sista av de tre delproven). Prover som är tagna under en längre tidsperiod kan underskatta mer kortvariga halttoppar till följd av utspädning.
- En flödesinitierad, tidsstyrd provtagning där en viss flödesförändring i vattendraget trigger igång upprepad tidsstyrd provtagning som sen pågår under en fördefinierad tid (exempelvis fyra på varandra följande prover på två timmar vardera) kan vara ett sätt att förbättra provtagningen och underlätta datautvärderingen.
- Det är svårt att till en rimlig kostnad utforma en provtagning som kan svara på alla relevanta frågor. Ambitionen är att provtagningen inom den nationella övervakningen av bekämpningsmedel ska uppdateras utifrån lärdomarna av detta arbete, för att på bästa sätt kunna bedöma påverkan av växtskyddsmedel på vattenekosystemen.

6. Referenser

- Andersson, M., Graaf, S. & Kreuger, J., 2009. Beräkning av temporära riktvärden för 12 växtskyddsmedel i ytvatten, Teknisk rapport 135, Avdelningen för vattenvårdslära, Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala.
- Andersson, M. & Kreuger, J., 2011. Preliminära riktvärden för växtskyddsmedel i ytvatten, beräkning av riktvärden för 64 växtskyddsmedel som saknar svenskt riktvärde. Teknisk rapport 144. Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala.
- Ashauer R. & Brown CD., 2013. Highly time-variable exposure to chemicals-toward an assessment strategy. Integr Environ Assess Manag 9(3):e27–e33. <https://doi.org/10.1002/ieam.1421>.
- Agritox, 2025. <https://www.data.gouv.fr/fr/datasets/r/e9553518-7ed1-49ff-8694-2ac0d8a2b562>. Base de données AGRITOX (Hämtad: 2025-02-18). Senast uppdaterad 20 januari 2025.
- Boström, G. och Gönczi, M., 2021. Förslag för uppdatering av riktvärden för växtskyddsmedel i ytvatten. Underlagsrapport till Naturvårdsverket. Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala.
- Boström, G. och Gönczi, M., 2021. Utvärdering av effekter av diflufenikankampanjen 2018-2020. Styrande faktorer för uppmätta halter av diflufenikan i ytvatten. CKB rapport 2021:1. Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala.
- Boström, G., Gönczi, M. & Kreuger, J., 2017. Växtskyddsmedel som regelbundet överskrider riktvärden för ytvatten – en undersökning av bakomliggande orsaker. CKB rapport 2017:2. Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala.
- Boström, G., Jonsson, O., Lindström, B., Kreuger, J. & Gönczi, M., 2020. Jämförelser av provtagningsmetoder för bekämpningsmedel i ytvatten. CKB rapport 2020:1. Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala.
- Boström, G., Lindström, B., Gönczi, M. och Kreuger, J., 2016. Nationell screening av bekämpningsmedel i yt- och grundvatten 2015. CKB rapport 2016:1. Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala.
- Doppler, T., Camenzuli, L., Hirzel, G., Krauss, M., Lück, A., Stamm, C., 2012. Spatial variability of herbicide mobilisation and transport at catchment scale: insights from a field experiment. Hydrology and Earth System Sciences 16 (7), 1947–1967. <https://doi.org/10.5194/hess-16-1947-2012>.
- EFSA PPR Panel (EFSA Panel on Plant Protection Products and their Residues). 2013. Guidance on tiered risk assessment for plant protection products for aquatic organisms in edge-of-field surface waters. EFSA Journal 2013;11(7):3290, 268 pp. doi:10.2903/j.efsa.2013.3290
- 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.
- Hallstan, S., Boström, G. & Gönczi, M., 2020. Övervakning av biologi i vattendrag i jordbruksintensiva områden - resultat av elva års övervakning samt utvärdering av övervakningsprogrammet. CKB rapport 2020:2. Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala.
- Havs- och vattenmyndighetens författningssamling (HVMFS) 2019:25. Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten.

Jansson, C. & Kreuger, J., 2010. Multiresidue analysis of 95 pesticides at low nanogram/liter levels in surface waters using online preconcentration and high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of AOAC International* 93, 1732-1747.

Kemikalieinspektionen, 2008. Sammanställning av protokoll om riktvärden för växtskyddsmedel i ytvatten. Version: 2008-04-29. Kemikalieinspektionen, Bekämpningsmedel och biotekniska produkter. <https://www.kemi.se/download/18.164ad6b3172927a9289697bf/1598173026044/protokoll-riktvarden-vaxtskyddsmedel.pdf>.

Kemikalieinspektionen, 2024. Kemikalieinspektionens riktvärden för ytvatten. Senast uppdaterad 2022-11-15. <https://www.kemi.se/bekampningsmedel/vaxtskyddsmedel/anvandning-av-vaxtskyddsmedel/riktvarden-for-ytvatten> (Hämtad: 2024-07-16).

La Cecilia, D., Dags, A., Ehmann, H., Koster, M., Singer, H. & Stamm, C., 2021. Continuous high-frequency pesticide monitoring to observe the unexpected and the overlooked. *Water Research*. 13, 100125. <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2021.100125>.

Lefrancq, M., Jadas-Hécart, A., La Jeunesse, I., Landry, D. & Payraudeau, S., 2017. High frequency monitoring of pesticides in runoff water to improve understanding of their transport and environmental impacts. *The Science of the total environment*. 587-588, 75–86. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.022>.

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. Rapport 2015:5, Institutionen för vatten och miljö, Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala.

Nanos, T. & Kreuger, J., 2019. Resultat från miljöövervakningen av bekämpningsmedel (växtskyddsmedel). Årssammanställning 2017. Rapport 2019:1. Institutionen för vatten och miljö, Sveriges lantbruksuniversitet, Uppsala.

Naturvårdsverket, 2023. Riktvärden för växtskyddsmedel som används inom den nationella miljöövervakningen i ytvatten. Senast uppdaterad 15 oktober 2024. <https://www.naturvardsverket.se/4aabd4/contentassets/0c0008be15ac4c8ca80678831c0154b6/riktvarden-for-vaxtskyddsmedel.pdf>. (Hämtad 2025-02-18).

Oksanen, J., Blanchet, F. G., Friendly, M., Kindt, R., Legendre, P., McGlinn, D., Minchin, P. R., O'Hara, R. B., Simpson, G. L., Solymos, P., Stevens, M. H. H., Szöcs, E., & Wagner, H. H., 2020. Vegan: Community ecology package. R Package Version 2.5–7. <https://CRAN.R-project.org/package=vegan>.

Petersen, J., Grant, R., Larsen, S. E., & Blicher-Mathiesen, G., 2012. Sampling of herbicides in streams during flood events. *Journal of environmental monitoring: JEM*, 14(12), 3284–3294.

PPDB, 2024. PPDB: Pesticide Properties DataBase. University of Hertfordshire. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>. (Hämtad 2024-09-25).

Rabiet, M., Margoum, C., Gouy, V., Carluer, N., & Coquery, M., 2010. Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment - effect of sampling frequency. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 158(3), 737–748. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.014>.

Bilaga 1. Riktvärden och detektionsgränser per substans

Riktvärden och detektionsgränser (median per år) hos samtliga substanser som analyserats i miljöövervakningen under åren 2009-2021. Substanser vars riktvärden är lägre än dess detektionsgränser är orangemarkerade.

Substans	Riktvärde	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
2, 4-D *	1,1	0,01	0,01	0,005	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
acetamiprid *	0,024			0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
aklonifen *	0,5	0,005	0,005	0,1	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,006	0,004	0,004	0,001
alaklor □	0,3	0,01	0,01	0,02	0,005	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
alfacypermetrin *	0,002	0,0003	0,0003	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0003
amidosulfuron *	0,77		0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
amisulbrom *	0,23							0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
AMPA *	1200	0,1	0,1	0,1	0,025	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
atrazin □	0,6	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
atrazindesetyl □	0,6	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
atrazindesisopropyl h	0,1	0,01	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
azoxistrobin *	0,55	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
BAM *	1000	0,005	0,005	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
benazolin i	30	0,01	0,01	0,005	0,01	0,01	0,005							
bensovindiflupyr *	0,035										0,002	0,001	0,001	0,002
bentazon *	350	0,003	0,003	0,003	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
betacyflutrin *	0,000022	0,0006	0,0006	0,001	0,0007	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0005
bifenox *	0,015			0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,005	0,005	0,002
bifenox-syra *	0,015			0,005	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
bitertanol *	0,76	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
bixafen *	0,46									0,01	0,002	0,002	0,001	0,002
boskalid *	13					0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
cyanazin #	1	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003				

Substans	Riktvärde	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
cyantraniliprol *	0,095													0,05
cyazofamid *	1,1	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
cybutryn □	0,0025				0,002	0,002	0,005	0,005	0,005	0,005				
cyflufenamid *	0,24			0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
cyflutrin *	0,000053	0,0006	0,0006	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0005
cykloksidim *	7,9	0,001	0,001	0,003	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
cymoxanil *	4,4										0,01	0,01	0,01	0,005
cypermetrin *	0,000053	0,003	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
cyprodinil *	0,33	0,005	0,005	0,002	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,002	0,002	0,002	0,002
deltametrin *	0,0000017	0,002	0,002	0,0035	0,002	0,004	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
difenokonazol *	0,56			0,002	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,002	0,005	0,005	0,005
diflufenikan *	0,025	0,001	0,0015	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
dikamba i	0,3	0,004	0,005											
diklorprop *	15,6	0,003	0,003	0,003	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
diklorvos □	0,0006				0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005				
dimetoat #	0,7	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
dimetomorf *	5,6									0,01	0,002	0,002	0,002	0,002
diuron *	0,1	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003
endosulfan-alfa □	0,005	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001
endosulfan-beta □	0,005	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001
endosulfansulfat i	0,001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001
epoxikonazol i	0,04	0,01	0,01	0,003	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
esfenvalerat *	0,0001	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0002
etofumesat *	15,6	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
fenarimol i	9	0,05	0,05	0,015	0,015									
fenitrothion #	0,009	0,004	0,004	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007				
fenmedifam *	0,5	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
fenoxaprop-p *	1,9	0,003	0,003	0,02										
fenpropidin *	0,016			0,001	0,002	0,002	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005

Substans	Riktvärde	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
fenpropimorf *	0,2	0,004	0,003	0,002	0,003	0,005	0,025	0,025	0,025	0,025	0,005	0,005	0,005	0,005
florasulam *	0,12	0,003	0,003	0,003	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
fluazinam *	0,29	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
fludioxonil *	0,5	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
flufenacet *	0,76							0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
fluopikolid *	2,9							0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002
fluopyram *	5									0,01	0,002	0,001	0,001	0,001
fluoxastrobin *	0,061											0,002	0,001	0,001
flupyrsulfuronmetyl-Na *	1,3	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
fluroxipyr *	140	0,01	0,01	0,004	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
flurprimidol i	40	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002							
flurtamon *	0,33	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
flusilazol i	0,5	0,003	0,003	0,001	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003				
flutriafol i	3	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002				
fluxapyroxad *	2,9										0,002	0,001	0,001	0,001
foramsulfuron *	0,1			0,001	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
fuberidazol i	0,1	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001					
glyfosat *	100	0,01	0,02	0,02	0,015	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
halauxifen-metyl *	0,015												0,002	0,001
HCH-alfa □	0,02	0,0002	0,0002	0,0002	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0001
HCH-beta □	0,02	0,0003	0,0004	0,00025	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0003
HCH-delta □	0,02	0,0001	0,0002	0,0002	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0001
HCH-gamma □	0,02						0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004		
hexazinon i	0,06	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
hexytiazox *	0,61			0,002	0,003	0,005	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
imazalil *	8,9	0,02	0,02	0,005	0,02	0,025	0,05	0,05	0,05	0,05	0,02	0,005	0,005	0,005
imazamox *	2,2										0,01			
imidakloprid *	0,009	0,003	0,003	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
indoxakarb *	0,17							0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Substans	Riktvärde	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
ipkonazol *	0,044										0,002	0,001	0,001	0,001
iprodition #	0,2	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01							
isoproturon *	1,3	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
isopyrazam *	0,26											0,002	0,001	0,001
jodsulfuronmetyl-Na *	0,053	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,005	0,005	0,005
karbendazim *	0,15			0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
karbofuran #	0,3	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001							
karfentrazonetyl *	16	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,005	0,005	0,005	0,005
karfentrazonsyra *	16	0,015	0,015	0,01	0,02	0,025	0,025	0,025	0,025	0,05	0,025	0,025	0,025	0,025
kinmerak *	320	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
kinoxifen h	0,15			0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,00049
kizalofop *	9,4										0,01	0,01	0,01	0,01
kletodim *	51									0,025	0,01	0,01	0,01	0,01
klomazon *	5,7	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
klopyralid *	300	0,008	0,0075	0,015	0,01	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
klorfenvinfos □	0,1	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002				
kloridazon *	60	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
klorpyrifos □	0,03	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0005	0,0005	0,0005	0,0001
klotianidin *	0,072				0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
lambda-cyhalotrin *	0,00045	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001
linuron i	0,07	0,003	0,005	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
mandipropamid *	7,6			0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
MCPA *	13	0,003	0,003	0,003	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
mefentriflukonazol *	1,6													0,002
mekoprop *	2,7	0,003	0,003	0,003	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
mesosulfuronmetyl *	0,13	0,01	0,01	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
mesotrion *	0,77									0,1	0,1	0,01	0,01	0,01
metabenzthiazuron #	1	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
metaxyl *	56	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

Substans	Riktvärde	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
metamitron *	38	0,005	0,005	0,005	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
metazaklor *	0,22	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
metiokarb *	0,01				0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
metkonazol *	0,29											0,002	0,002	0,002
metobromuron *	12										0,002	0,002	0,002	0,001
metolaklor *	5,6		0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
metrafenon *	23			0,001	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
metribuzin *	0,79	0,003	0,003	0,002	0,003	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
metsulfuronmetyl *	0,037	0,002	0,002	0,003	0,002	0,003	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
napropamid *	6,7									0,01	0,001	0,001	0,001	0,001
oxadiazon								0,002	0,002	0,002				
oxatiapiprolin *	3,3											0,002	0,001	0,001
pendimetalin #	0,1	0,01	0,01	0,005	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
penkonazol *	3,2	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
permetrin i	0,0001	0,0055	0,025	0,005	0,009	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,002
pikloram *	55				0,01	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
pikolinafen *	0,001									0,025	0,025	0,01	0,01	0,01
pikoxystrobin h	0,057	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
pirimikarb *	0,09	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
procymidon i	5	0,05	0,05											
prokinazid *	0,18										0,002	0,002	0,002	0,002
prokloraz *	0,55	0,004	0,003	0,003	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
propakizafop *	1,1									0,025	0,025	0,025	0,005	0,005
propamokarb *	630	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,02	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
propikonazol *	5,1	0,003	0,003	0,01	0,005	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
propoxikarbazon-Na*	0,45	0,002	0,002	0,003	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
propyzamid *	2,1	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
prosulfokarb *	4,2	0,003	0,003	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005
protiokonazol-destio *	0,33	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003

Substans	Riktvärde	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
pymetrozin *	2,5						0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
pyraklostrobin *	0,042	0,003	0,003	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
pyriofenon *	9										0,002	0,001	0,001	0,001
pyroxsulam *	0,26			0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
rimsulfuron *	0,033	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
sedaxan *	6,2										0,002	0,001	0,001	0,001
siltiofam *	47	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
simazin □	1	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
spiroxamin *	0,13		0,002	0,001	0,001	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01	0,002	0,002	0,002	0,002
sulfosulfuron *	0,097	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
tau-fluvalinat *	0,00021	0,005	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,0004
tebukonazol *	1										0,005	0,002	0,002	0,002
teflutrin *	0,0004										0,001	0,001	0,001	0,0005
terbutryn *	0,36	0,01	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
terbutylazin *	1,3	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
terbutylazindesetyl *	38	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
tiaklopid *	0,077	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
tiametoxam *	0,14	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
tienkarbazon-metyl *	0,13									0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
tifensulfuronmetyl *	0,023	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
tiofanatmetyl *	16			0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
tolklofosmetyl *	0,9	0,015	0,015	0,025	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,0005
tolyfluanid #	0,2	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02							
triallat "	0,9							0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
tribenuronmetyl *	0,47	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
trifloxystrobin *	0,052	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
trifloxystrobin-syra *	380									0,025	0,005	0,005	0,005	0,005
trifluralin □	0,03	0,002	0,002	0,0025	0,002	0,004	0,002	0,002	0,002	0,002				
triflusulfuronmetyl *	0,22	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

Substans	Riktvärde	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
trinexapak-etyl *	41			0,002	0,002	0,002	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
trinexapak-syra *	250			0,015	0,025	0,065	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
tritikonazol *	1	0,001	0,002	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
tritosulfuron *	4,8										0,01	0,01	0,01	0,01

Referens för riktvärden

*	Officiella riktvärden från Naturvårdsverket (2023).
#	Kemikalieinspektionen (2008)
□	Havs- och vattenmyndigheten (2019)
..	Preliminärt riktvärde från Agritox (2017)
h	Preliminärt riktvärde enligt <i>Andersson et al.</i> (2009)
i	Preliminärt riktvärde enligt <i>Andersson & Kreuger</i> (2011)