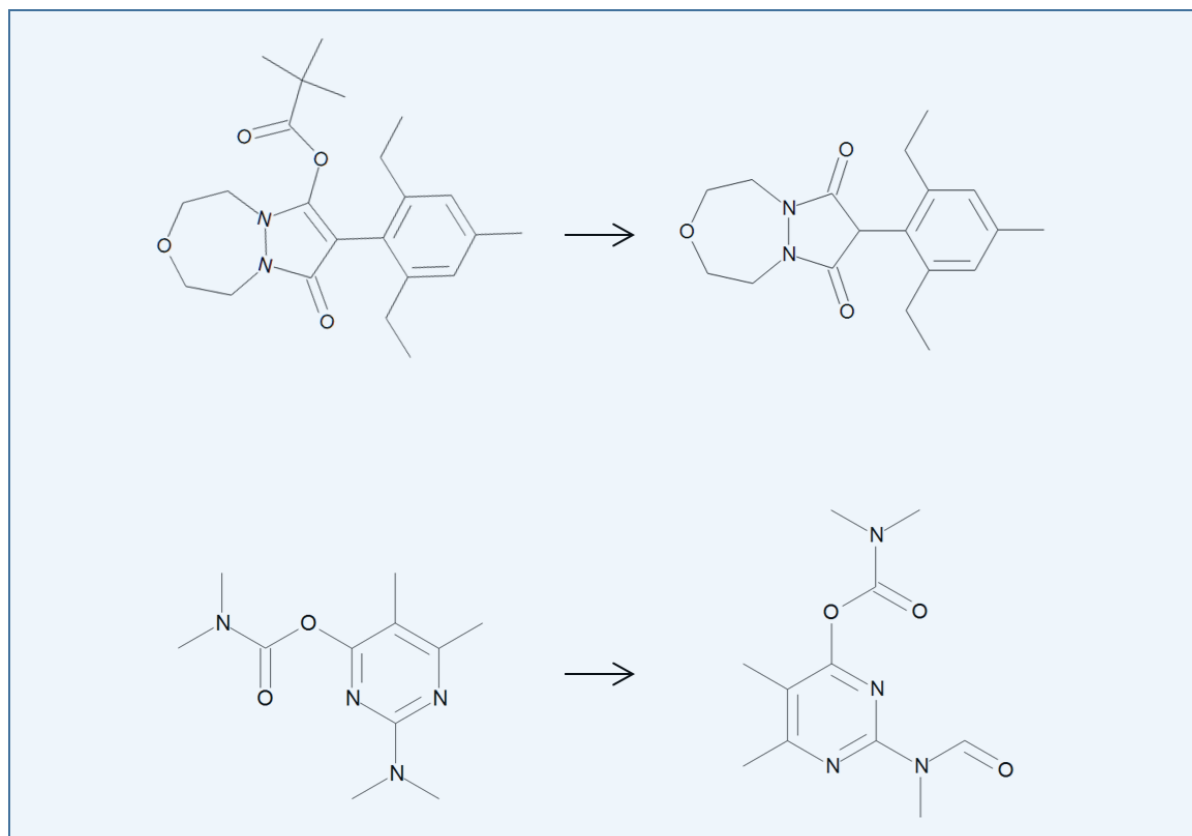


Gustaf Boström, Rikard Tröger, Ove Jonsson och Mikaela Gönczi

Identifiering av metaboliter från växtskyddsmedel relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten



Identifiering av metaboliter från växtskyddsmedel relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten

Gustaf Boström, Rikard Tröger, Ove Jonsson och Mikaela Gönczi

Utgivare:	Sveriges lantbruksuniversitet, SLU Centrum för kemiska bekämpningsmedel i miljön(CKB)
Utgivningsår:	2024
Utgivningsort:	Uppsala
Tryck:	Grafisk service, SLU
Omslagsbild:	Strukturformel för pinoxaden – pinoxaden M2 (övre) och pirimikarb - R34885 (nedre)
Serietitel:	CKB rapport
Delnummer i serien:	2024:1
ISBN:	978-91-8046-736-0 (tryckt version) 978-91-8046-737-7 (elektronisk version)
DOI:	doi.org/10.54612/a.642p6k0i4n

Innehållsförteckning

Sammanfattning.....	1
English summary	3
1. Inledning.....	5
2. Relevant lagstiftning.....	6
2.1 EU:s växtskyddsmedelsförordning 1107/2009.....	6
2.2 Kvalitetskrav för yt- grund- och dricksvatten.....	6
3. Metod.....	7
3.1 Analys av svenska prover hos laboratoriet TZW	7
3.2 Sammanställning av resultat från tidigare analyser i Sverige och Danmark	8
3.3 Sammanställning av underlag från registreringsprocessen	9
3.4 Genomgång av rekommendationer från UBA, Tyskland	9
4. Resultat	10
4.1 Analys av svenska prover hos laboratoriet TZW	10
4.2 Lista på metaboliter som kan vara relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten	12
Baserat på resultat från analyser i Sverige och Danmark	13
Baserat på underlag från registreringsprocessen	14
Baserat på rekommendationer från UBA, Tyskland	14
4.3 Inköp av standarder och test av kemisk analys	14
5. Diskussion	15
6. Slutsatser	16
7. Tackord.....	17
8. Referenser.....	17
Bilaga 1	19
Bilaga 2	21
Bilaga 3	24

Identifiering av metaboliter från växtskyddsmedel relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten

Rapportförfattare Gustaf Boström, Rikard Tröger, Ove Jonsson och Mikaela Gönczi	Utgivare Sveriges lantbruksuniversitet Centrum för kemiska bekämpningsmedel i miljön (CKB) Postadress Institutionen för vatten och miljö Box 7050 750 07 Uppsala Telefon 018-67 10 00
Rapporttitel och undertitel Identifiering av metaboliter från växtskyddsmedel relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten	Beställare Naturvårdsverket 106 48 Stockholm Finansiering Nationell MÖ
Nyckelord för plats -	
Nyckelord för ämne Växtskyddsmedel, Bekämpningsmedel, Pesticid, Transformationsprodukter, Metaboliter, Nedbrytningsprodukter, Kemiska analyser, Grundvatten, Ytvatten	
Tidpunkt för insamling av underlagsdata 2021-2022	
Sammanfattning Vid analyser inom den nationella miljöövervakningen av växtskyddsmedel (NMÖ) och annan miljöövervakning ingår vissa metaboliter från växtskyddsmedel. Kunskapen om vilka andra metaboliter som kan finnas i grund- och ytvatten i Sverige och som skulle kunna ha negativ effekt på miljön eller människors hälsa är bristfällig. Detta projekt syftar till att identifiera vilka metaboliter från växtskyddsmedel som kan vara relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten. En bedömning görs också av vilka som är praktiskt möjliga att inkludera i analyspaket för den nationella miljöövervakningen. Totalt 33 prover från Sverige analyserades för 67 metaboliter av laboratoriet DVGW Technology Centre for Water (TZW) i Karlsruhe, Tyskland. Totalt 22 metaboliter detekterades, 7 i grundvatten och 22 i ytvatten. Elva substanser förekom i halter över 0,1 µg/l i ytvatten och fyra av dessa över 0,1 µg/l även i grundvatten. Övriga underlag som användes för att identifiera relevanta metaboliter är: • Resultat från tidigare analyser av metaboliter i Sverige och Danmark • Underlag om relevans baserat på data från registreringsprocessen • Genomgång av lagstiftning och diskussion med berörda myndigheter Totalt har 38 metaboliter från växtskyddsmedel identifierats som relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten. Fyra av metaboliterna ingår redan i analyserna inom NMÖ, fyra kan inkluderas i NMÖ-analyserna från och med 2024 och en metabolit kan inkluderas i en ny metod för mycket polära ämnen som utvecklas med finansiering av Naturvårdsverket. De resterande kommer att testas efter prioritering i samråd med berörda myndigheter. Identifiering av relevanta metaboliter att inkludera i den nationella miljöövervakningen, och i analyser av yt- och grundvatten generellt, behöver vara en kontinuerlig process eftersom nya ämnen tillkommer på marknaden och kunskapen kring befintliga ämnen utvecklas. Att CKB får uppgifter från Kemikalieinspektionen två gånger per år säkerställer att detta fortsätter att uppmärksammas. Av ekonomiska skäl kan bara ett begränsat antal metaboliter inkluderas i den löpande nationella miljöövervakningen och en prioritering behöver därför göras. Denna prioritering bör göras i samråd med Naturvårdsverket och Kemikalieinspektionen och eventuellt andra berörda myndigheter.	

Sammanfattning

Vid analyser inom den nationella miljöövervakningen av växtskyddsmedel (NMÖ) och annan miljöövervakning ingår vissa metaboliter från växtskyddsmedel. Kunskapen om vilka andra metaboliter som kan finnas i grund- och ytvatten i Sverige och som skulle kunna ha negativ effekt på miljön eller människors hälsa är bristfällig.

Detta projekt syftar till att identifiera vilka metaboliter från växtskyddsmedel som kan vara relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten. En bedömning görs också av vilka som är praktiskt möjliga att inkludera i analyspaket för den nationella miljöövervakningen.

Totalt 33 prover från Sverige analyserades för 67 metaboliter av laboratoriet DVGW Technology Centre for Water (TZW) i Karlsruhe, Tyskland. Totalt 22 metaboliter detekterades, 7 i grundvatten och 22 i ytvatten. Elva substanser förekom i halter över 0,1 µg/l i ytvatten och fyra av dessa över 0,1 µg/l även i grundvatten.

Utöver detta gicks information igenom från tidigare analyser som gjorts i Sverige och Danmark:

- Suspect screening av metaboliter i prover från den nationella miljöövervakningen
- SGU:s rapport ”Inventering och provtagning inom påverkade områden – Utvecklingsprojekt inom den nationella miljöövervakningen av grundvattenkvalitet år 2020-2022”
- Metaboliter som blivit särskilt uppmärksammade i danska Pesticide Leaching Assessment Program (PLAP)

De metaboliter som föll ut i dessa studier skickades till Kemikalieinspektionen som bedömde deras toxikologiska relevans.

Ett annat underlag som användes är metaboliter som flaggats som problematiska för yt- eller grundvatten av Kemikalieinspektionen, antingen i deras produktprovning av växtskyddsmedel eller i den utvärdering av aktiva substanser som görs på EU-nivå. Kemikalieinspektionen har sedan 2021 upprättat en Excel-fil med problematiska metaboliter, som skickas till CKB två gånger per år. Kriterierna för om en metabolit ska flaggas upp är:

- för grundvatten: metaboliter som bedömts som relevanta (det vill säga för vilka gränsvärdet 0,1 µg/l gäller) i kraft av toxikologiska data som visar att de har negativa effekter
- för ytvatten: metaboliter där studier på giftighet för vattenlevande organismer visat på lika hög eller högre giftighet jämfört med det verksamma ämnet

Ett annat material som använts är CKB:s arbete med uppdatering av riktvärden för bekämpningsmedel. Metaboliter som där visat på lika hög eller högre giftighet för vattenlevande organismer jämfört med det verksamma ämnet har inkluderats i denna sammanställning.

Ytterligare ett underlag som användes är en rapport som Tyska miljömyndigheten (UBA) publicerade 2022 med en lista över metaboliter från växtskyddsmedel som rekommenderas för analys i grundvatten i Tyskland. Utgångspunkten är alla metaboliter som under registreringsprocessen visat en simulerad eller uppmätt halt i grundvatten högre än 0,1 µg/l. Sen har de stegvis prioriterat fram metaboliter i tre olika prioriteringsklasser. Från denna rapport inkluderades de substanser som klassats som relevanta eller

potentiellt relevanta, men om de ingått i analyserna av TZW utan att detekteras i något prov så exkluderades de.

Totalt har 38 metaboliter från växtskyddsmedel identifierats som relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten. Fyra av metaboliterna ingår redan i analyserna inom NMÖ, fyra kan inkluderas i NMÖ-analyserna från och med 2024 och en metabolit kan inkluderas i en ny metod för mycket polära ämnen som utvecklas med finansiering av Naturvårdsverket. De resterande kommer att testas efter prioritering i samråd med berörda myndigheter.

Identifiering av relevanta metaboliter att inkludera i den nationella miljöövervakningen, och i analyser av yt- och grundvatten generellt, behöver vara en kontinuerlig process eftersom nya ämnen tillkommer på marknaden och kunskapen kring befintliga ämnen utvecklas. Att CKB får uppgifter från Kemikalieinspektionen två gånger per år säkerställer att detta fortsätter att uppmärksammas.

Av ekonomiska skäl kan bara ett begränsat antal metaboliter inkluderas i den löpande nationella miljöövervakningen och en prioritering behöver därför göras. Denna prioritering bör göras i samråd med Naturvårdsverket och Kemikalieinspektionen och eventuellt andra berörda myndigheter.

English summary

In analyzes within the national environmental monitoring of plant protection products and other environmental monitoring, a few metabolites from plant protection products are included. Knowledge of which other metabolites can be found in groundwater and surface water in Sweden and which could have a negative effect on the environment or human health is deficient.

This project aims to identify which metabolites from plant protection products may be relevant to analyze in Swedish surface and groundwater. An assessment is also made of which metabolites that are possible to include in analysis packages for the national environmental monitoring.

A total of 33 samples from Sweden were analyzed for 67 metabolites by the DVGW Technology Center for Water (TZW) laboratory in Karlsruhe, Germany. A total of 22 metabolites were detected, 7 in groundwater and 22 in surface water. Eleven substances occurred in concentrations above 0.1 µg/l in surface water and four of these above 0.1 µg/l also in groundwater.

In addition to this, information from previous analyzes carried out in Sweden and Denmark was reviewed:

- Suspect screening of metabolites in samples from the national environmental monitoring
- The SGU report "Inventering och provtagning inom påverkade områden – Utvecklingsprojekt inom den nationella miljöövervakningen av grundvattenkvalitet år 2020-2022"
- Metabolites that have received particular attention in the Danish Pesticide Leaching Assessment Program (PLAP)

The metabolites that fell out in these studies were sent to the Swedish Chemicals Agency, which assessed their toxicological relevance.

Another source that was used is metabolites that have been flagged as problematic for surface or groundwater by the Chemicals Agency, either in their product authorization of plant protection products or in the evaluation of active substances that is done at EU level. Since 2021, the Chemicals Agency has set up an Excel file where problematic metabolites are listed, which is sent to CKB twice a year. The criteria for whether a metabolite should be flagged are:

- for groundwater: metabolites assessed as relevant (that is, for which the limit value of 0.1 µg/l applies) by virtue of toxicological data showing that they have negative effects
- for surface water: metabolites where toxicity studies for aquatic organisms have shown equal or higher toxicity compared to the active substance

Another material that has been used is CKB's work on updating water quality objectives for pesticides. Metabolites that have been shown to be equally or more toxic to aquatic organisms compared to the active substance have been included in this compilation.

Another source that was used is a report that the German Environmental Agency (UBA) published in 2022 with a list of metabolites from plant protection products recommended for analysis in groundwater in Germany. The starting point is all metabolites that, during the registration process, showed a simulated or measured concentration in groundwater higher than 0.1 µg/l. They have then gradually prioritized metabolites in three different priority classes. From this report, the substances classified as

relevant or potentially relevant were included, but if they were included in the analyzes of TZW without being detected in any sample, they were excluded.

A total of 38 metabolites from plant protection products have been identified as relevant to analyze in Swedish surface and groundwater. Four out of these metabolites are already included in the analyzes of the national monitoring program, four can be included in the analyzes starting in 2024 and one metabolite can be included in a new method for highly polar substances that is being developed with funding from the Swedish Environmental Protection Agency. The remaining ones will be tested according to priority, in consultation with the relevant authorities.

Identification of relevant metabolites to include in the national environmental monitoring, and in analyzes of surface and groundwater in general, needs to be a continuous process because new substances are added to the market and knowledge about existing substances develops. The fact that CKB receives information from the Swedish Chemicals Agency twice a year ensures that this continues to be noticed.

For financial reasons, only a limited number of metabolites can be included in the ongoing national environmental monitoring, and a prioritization needs to be done. This prioritization should be done in consultation with the Swedish Environmental Protection Agency and the Swedish Chemicals Agency and possibly other relevant authorities.

1. Inledning

Vid analyser inom den nationella miljöövervakningen av växtskyddsmedel (NMÖ) och annan miljöövervakning ingår vissa metaboliter¹ från växtskyddsmedel. Kunskapen om vilka andra metaboliter som kan finnas i grund- och ytvatten i Sverige och som skulle kunna ha negativ effekt på miljön eller människors hälsa är bristfällig.

Det finns vissa studier gjorda där man letat specifikt efter metaboliter i svenska vatten. Även i andra europeiska länder analyseras metaboliter men det finns ingen heltäckande bild.

Inom registreringsprocessen för nya växtskyddsmedel inom EU identifieras vilka metaboliter som kan uppkomma och vilka som klassas som relevanta. För dessa behöver en miljöriskbedömning göras på motsvarande sätt som för det verksamma ämnet. Trots detta är det viktigt med en retrospektiv miljöövervakning för att verifiera att det inte uppkommer oacceptabla halter i miljön.

Miljöriskbedömningen bygger på modeller och flera antaganden och det är viktigt med återkoppling från faktiska provtagningar. Analyspaketet för miljöövervakning samt för råvatten- och dricksvattenkontroll behöver därför innehålla såväl verksamma ämnen som relevanta metaboliter.

Detta projekt syftar till att identifiera vilka metaboliter från växtskyddsmedel som kan vara relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten. En bedömning ska också göras av vilka som är praktiskt möjliga att inkludera i analyspaket för den nationella miljöövervakningen. Underlag som används är:

- Analyser inom detta projekt av metaboliter i yt- och grundvatten från Sverige utförda av ett tyskt laboratorium med ett omfattande analyspaket
- Resultat från tidigare analyser av metaboliter i Sverige och Danmark
- Underlag om relevans baserat på data från registreringsprocessen
- Genomgång av lagstiftning och diskussion med berörda myndigheter
- Tillgång till standarder och test av möjlighet att inkludera i analyspaket

Under projektet hölls ett digitalt möte med representanter från relevanta myndigheter (Naturvårdsverket, Kemikalieinspektionen, SGU och Livsmedelsverket) för att diskutera de preliminära resultaten och slutsatserna från projektet. Inspel från mötet togs i beaktande under resten av projektet.

¹ I detta arbete har vi valt att använda begreppet metabolit även när vi egentligen menar en bredare tolkning som avser alla typer av omvandlingar av en modersubstans. Metabolit omfattar strikt sett bara ämnen som bildas genom metabolism (i en organism). Det mest heltäckande ordet är transformationsprodukt, som kan avse alla typer av omvandlingar av en modersubstans, men då det kan uppfattas som långt och klumpigt och eftersom metabolit är den term som ofta används i dagligt tal och i flera lagstiftningar och vägledningar på området har vi valt att använda det begreppet.

2. Relevant lagstiftning

2.1 EU:s växtskyddsmedelsförordning 1107/2009

Alla växtskyddsmedel genomgår en prövning inom registreringsprocessen i enlighet med EU:s växtskyddsmedelsförordning 1107/2009 innan de godkänns för användning. I prövningen ingår bedömning av medlets effektivitet och även av miljö- och hälsorisker som skulle kunna uppstå vid användningen. För varje verksamt ämne som prövas ska även metaboliter identifieras. Metaboliter definieras här som omvandlingsprodukter av aktiva substanser. Förekomst av metaboliter undersöks genom nedbrytningstest i jordstudier och läckagestudier, nedbrytningsstudier i ytvatten/sediment samt metabolismstudier i djur och växter. Metaboliterna delas in i tre kategorier; (1) metaboliter som saknar betydelse, till exempel koldioxid och andra naturligt förekommande ämnen, (2) relevanta metaboliter och (3) icke-relevanta metaboliter. Relevansbedömningen (enligt SANCO 221/2000-rev.11 för grundvatten och EFSA PPR Panel, 2013 för ytvatten) baseras dels på en farobedömning, där det screenas för biologisk aktivitet, gentoxicitet och toxicitet, och dels på en exponeringsbedömning. De icke-relevanta metaboliterna kan fortfarande ha en viss biologisk aktivitet men inte så mycket så att de klassas som relevanta.

Predikterade halter i grundvatten från exponeringsbedömningarna för de icke-relevanta metaboliterna får inte överskrida 10 µg/l. För relevanta metaboliter får de predikterade halterna inte överskrida 0,1 µg/l i grundvatten.

De predikterade halterna i ytvatten jämförs med toxicitetsvärden för den känsligaste organismen som testats i kontrollerade labbförsök med ämnet. En osäkerhetsfaktor, i regel minst 10, läggs på för att korrigera för faktorer som inte inkluderas i testerna. Den predikterade halten måste alltså vara betydligt lägre än den halt som har visat toxiska effekter, för att ämnet ska kunna godkännas.

Även i produktprövningen som görs i varje medlemsland, i Sverige av Kemikalieinspektionen, bedöms metaboliter på motsvarande sätt.

2.2 Kvalitetskrav för yt- grund- och dricksvatten

EU:s ramdirektiv för vatten 2000/60/EG syftar till att upprätta ett skydd för Europas yt- och grundvatten. Kvalitetskrav för olika kemiska ämnen, däribland växtskyddsmedel och deras metaboliter, hanteras i dotterdirektivet om miljökvalitetsnormer (2008/105/EG, uppdaterat genom 2013/39/EU), här kallat prioämnesdirektivet, samt dotterdirektivet om skydd för grundvatten (grundvattendirektivet 2006/118/EG). Direktiven har införlivats i svensk lagstiftning. För ytvatten är vissa ämnen definierade som prioriterade ämnen eller särskilda förorenande ämnen med fastlagda kvalitetskrav för uppmätta halter (HVMFS 2019:25, Hav, 2020). Det finns flera växtskyddsmedel med på dessa listor men inga metaboliter.

När det gäller grundvatten så finns två kvalitetskrav kopplat till bekämpningsmedel, dels att aktiva ämnen i bekämpningsmedel inklusive metaboliter, nedbrytnings- och reaktionsprodukter inte får överskrida halten 0,1 µg/l för enskilt ämne och dels att totalhalten inte får överskrida 0,5 µg/l. Det är dock inte definierat vilka bekämpningsmedel eller metaboliter som ska ingå i analyserna.

Under slutet av 2022 lade EU-kommissionen fram ett förslag till revidering av ramdirektivet för vatten och de två dotterdirektiven (EU-kommissionen, 2022). Förslaget är nu under förhandling (april 2024).

Det är flera olika ändringar som föreslås men det är två som främst kan vara av betydelse för det här arbetet. Som ett av de ytterligare prioriterade ämnena (för ytvatten) som föreslås finns denna formulering: *”Aktiva ämnen totalt i bekämpningsmedel, inbegripet relevanta metaboliter, nedbrytnings- och reaktionsprodukter”* Miljökvalitetsnormen anges till 0,5 µg/l (årsmedelvärde). Vidare står att *”Med ”bekämpningsmedel” avses de växtskyddsmedel som avses i artikel 2 i förordning (EG) nr 1107/2009 och biocidprodukter enligt definitionen i artikel 3 i förordning (EU) nr 528/2012.”*

Även för grundvatten finns ett ändringsförslag av betydelse för metaboliter. Det föreslås att icke-relevanta metaboliter av bekämpningsmedel får särskilda kvalitetskrav som är högre än de som nu gäller för bekämpningsmedel och metaboliter generellt (0,1 µg/l för enskilda ämnen och 0,5 µg/l totalt). En icke-relevant metabolit är, enligt förslaget, en nedbrytningsprodukt som inte delar modersubstansens ursprungliga egenskaper, men som inte är ofarlig för hälsa och miljö. Olika kvalitetskrav föreslås gälla beroende på kunskapsläget om de specifika metaboliternas skadliga effekter. Regeringen skriver i sin faktagrupp (Regeringskansliet, 2022) kopplat till förslaget att de inte ser ett behov av att reglera icke-relevanta metaboliter som separat grupp från bekämpningsmedel, men konstaterar att det inte finns hinder för att fortsatt använda låga tröskelvärden för dessa ämnen i Sverige även om de föreslagna kvalitetskraven skulle läggas in i direktivet.

EU:s dricksvattendirektiv (EU) 2020/2184 har införlivats i svensk lagstiftning via Livsmedelsverkets föreskrifter (LIVSFS 2022:12, Livsmedelsverket, 2022). För dricksvatten gäller samma gränsvärden för bekämpningsmedel samt relevanta metaboliter, nedbrytnings- och reaktionsprodukter som för grundvatten. Här definieras dock att en metabolit ska anses relevant om det finns skäl att anse att den har inneboende egenskaper som är jämförbara med dem i det ursprungliga ämnet eller att antingen den eller dess omvandlingsprodukter genererar en hälsorisk för konsumenterna.

3. Metod

3.1 Analys av svenska prover hos laboratoriet TZW

I två omgångar analyserades prover från Sverige (Tabell 1) av laboratoriet DVGW Technology Centre for Water (TZW) i Karlsruhe, Tyskland, som även anlitas bland annat av myndigheter i Tyskland och Schweiz. TZW har flera analyspaket för metaboliter från växtskyddsmedel och kan totalt erbjuda analyser av 86 st metaboliter. Av dessa valde vi av kostnadsskäl att prioritera ned ett analyspaket med analyser av 11 st metaboliter av klortalonil, en substans som senast var godkänd för användning i Sverige 1992, samt ett analyspaket med 8 st substanser, främst metaboliter av atrazin och terbutylazin, varav 3 st redan ingår i analyserna i NMÖ. Detta urval ledde till att proverna analyserades för 67 metaboliter. Analyslistan med ingående substanser samt kvantifieringsgränser finns i Bilaga 1.

I slutet av 2021 skickades 9 prover från de fyra typområdena inom NMÖ (O18 i Västergötland, E21 i Östergötland, N34 i Halland och M42 i Skåne) för analys. Prover från november 2021 poolades ihop till ett prov för grundvatten från varje typområde och för ytvatten poolades prover från oktober och november till ett prov från varje typområde. Dessutom togs ett dubbelprov för ytvatten i M42.

I mitten av 2022 skickades 24 yt- och grundvattenprover för analys. Dels prover från typområdena inom NMÖ och dels prover tagna i anslutning till växthus och fruktodling i Skåne. Grundvattenproverna från typområdena togs i augusti och ytvattenproverna togs i juni samt september. Proverna från områden med växthus och fruktodling togs i september. Provfördelningen visas i Tabell 1.

Tabell 1 Antal prover av olika typ som skickades till TZW i provomgång 1 och 2

	Tidsperiod	Ytvatten-prover	Grundvatten-prover	Växthus-/fruktodling-prover	Blank-prover
Prov-omgång 1	Höst 2021	5*	4	0	0
Prov-omgång 2	Sommar-höst 2022	11**	8	4	1

* Inklusive ett dubbelprov från M42

** Bäckan i O18 var uttorkad och ett prov ersattes av blankprov

Information om substanserna som detekterades i analyserna av TZW skickades till en ekotoxikolog på Kemikalieinspektionen för bedömning av huruvida de är toxikologiskt relevanta och därmed kan vara intressanta att fortsätta analysera. Ekotoxikologen på Kemikalieinspektionen tog fram toxicitetsvärden (motsvarande våra riktvärden) för metaboliterna samt deras modersubstanser och gjorde även en kontroll av substansernas CLP-klassificering (faroidentifiering), med fokus på om substanserna klassats som cancerframkallande eller reproduktionsstörande.

3.2 Sammanställning av resultat från tidigare analyser i Sverige och Danmark

En studie där ytvatten från typområdena i Östergötland (E21) och Skåne (M42) inom NMÖ analyserades med suspect screening med fokus på metaboliter från växtskyddsmedel genomfördes vid SLU och publicerades 2021 (Menger m.fl., 2021). Suspect screening är en metod som används för att leta brett efter substanser man misstänker kan finnas i vattnet som analyseras. Forskarna utgick ifrån ”key metabolites” listade i University of Hertfordshires Pesticide Properties Database (PPDB, 2023) av alla växtskyddsmedel som ingår i NMÖ och screenade för dessa med högupplöst masspektrometer (LC-QTOF). Elva metaboliter som inte ingår i de vanliga analyserna kunde konfirmeras med inköpta referensstandarder och ytterligare 12 var troliga fynd men där det saknas standarder för att verifiera. De elva bekräftade metaboliterna inkluderades i listan som skickades till en ekotoxikolog på Kemikalieinspektionen för bedömning av huruvida de är toxikologiskt relevanta.

Ett annat underlag som använts är rapporten ”Inventering och provtagning inom påverkade områden – Utvecklingsprojekt inom den nationella miljöövervakningen av grundvattenkvalitet år 2020-2022” (Bastviken m.fl., 2022) som SGU publicerade i början av 2023. Proverna analyserades för många olika kemiska substanser, bland annat flera bekämpningsmedel samt metaboliter. I SGU:s studie detekterades nio metaboliter av bekämpningsmedel som även ingår i andra underlag i den här rapporten och fyra metaboliter som inte flaggats som relevanta utifrån något av de andra underlagen.

Även resultat från PLAP-programmet (Pesticide Leaching Assessment Programme) i Danmark har använts som underlag. PLAP-programmet innefattar omfattande fältförsök där utlakning av bekämpningsmedel till dräneringssystem och grundvatten mäts under normala agronomiska förhållanden på sex fält som anses vara representativa för danska jordarter och jordbruk (Lindhardt m.fl., 2001). Dessa mätningar har pågått kontinuerligt sedan 1999. Den ansvariga myndigheten i Danmark utnyttjar resultat från PLAP-programmet som stöd i godkännandeprocessen för kemiska bekämpningsmedel i Danmark (Badawi m.fl., 2022). Danmark har tidigt haft ett stort fokus på metaboliter och inom PLAP-programmet är betydligt fler inkluderade i analyserna än vad som är vanligt i Sverige. För att få en överblick av vilka metaboliter som uppmärksammas inom PLAP-programmet användes två rapporter som tillsammans sammanfattar resultaten från 1999-2020, där totalt 99 olika metaboliter har analyserats (Badawi m.fl., 2022; Rosenbom m.fl., 2021). Vid genomgången av

rapporterna identifierades 13 metaboliter som detekterats i över 0,1 µg/l eller av någon annan anledning särskilt uppmärksammats i rapporterna och som inte flaggats som relevanta i något av de andra underlagen vi använt. Två av metaboliterna som uppmärksammades detekterades även i SGU:s studie (Bastviken m.fl., 2022).

De fyra metaboliterna från SGU:s rapport samt de ytterligare 11 metaboliterna som uppmärksammats särskilt i PLAP-rapporterna skickades i en andra omgång till ekotoxikologen på Kemikalieinspektionen för bedömning av den toxikologiska relevansen.

3.3 Sammanställning av underlag från registreringsprocessen

Kemikalieinspektionen har sedan 2021 upprättat en Excel-fil där de lägger in information om metaboliter som under miljöriskbedömningen inom registreringsprocessen (ämnesutvärderingen eller produktutvärderingen) flaggas upp som problematiska för yt- eller grundvatten och kan vara intressanta för analyser. Listan skickas till CKB två gånger per år. Kriterierna för om en metabolit ska flaggas upp är:

- **för grundvatten:** metaboliter som bedömts som relevanta (det vill säga för vilka gränsvärdet 0,1 µg/l gäller) baserat på toxikologiska data som visar att de har negativa effekter
- **för ytvatten:** metaboliter där studier på giftighet för vattenlevande organismer visat på lika hög eller högre giftighet jämfört med det verksamma ämnet

Ett annat underlag som använts är CKB:s arbete med uppdatering av riktvärden för bekämpningsmedel. CKB har på uppdrag av Naturvårdsverket uppdaterat riktvärden för växtskyddsmedel i ytvatten i två olika omgångar (Boström & Gönczi, 2021; Boström m.fl., 2023). I arbetet har EFSA conclusions, vilka ligger till grund för bedömningarna inom registreringsprocessen, gått igenom och data på ämnens giftighet för vattenlevande organismer har tagits fram. Metaboliter där studier visat på lika hög eller högre giftighet för vattenlevande organismer jämfört med det verksamma ämnet har också fått ett riktvärde. I samband med det har 7 metaboliter, som inte analyseras inom NMÖ i dagsläget, fått ett riktvärde. Dessa har också inkluderats i denna sammanställning.

3.4 Genomgång av rekommendationer från UBA, Tyskland

Tyska miljömyndigheten (UBA) publicerade 2022 en rapport med en lista över metaboliter från växtskyddsmedel som rekommenderas för analys i grundvatten i Tyskland (Banning m.fl., 2022). Utgångspunkten är alla metaboliter som under registreringsprocessen visat en simulerad eller uppmätt halt i grundvatten högre än 0,1 µg/l. Sen har de stegvis prioriterat fram metaboliter i tre olika prioriteringsklasser.

Första steget baseras på hur de används i Tyskland, men denna prioritering har vi inte tagit hänsyn till i detta arbete. Från UBA:s rapport tog vi dock information om hur substansernas toxikologiska relevans har bedömts, vilket delas in i tre kategorier.

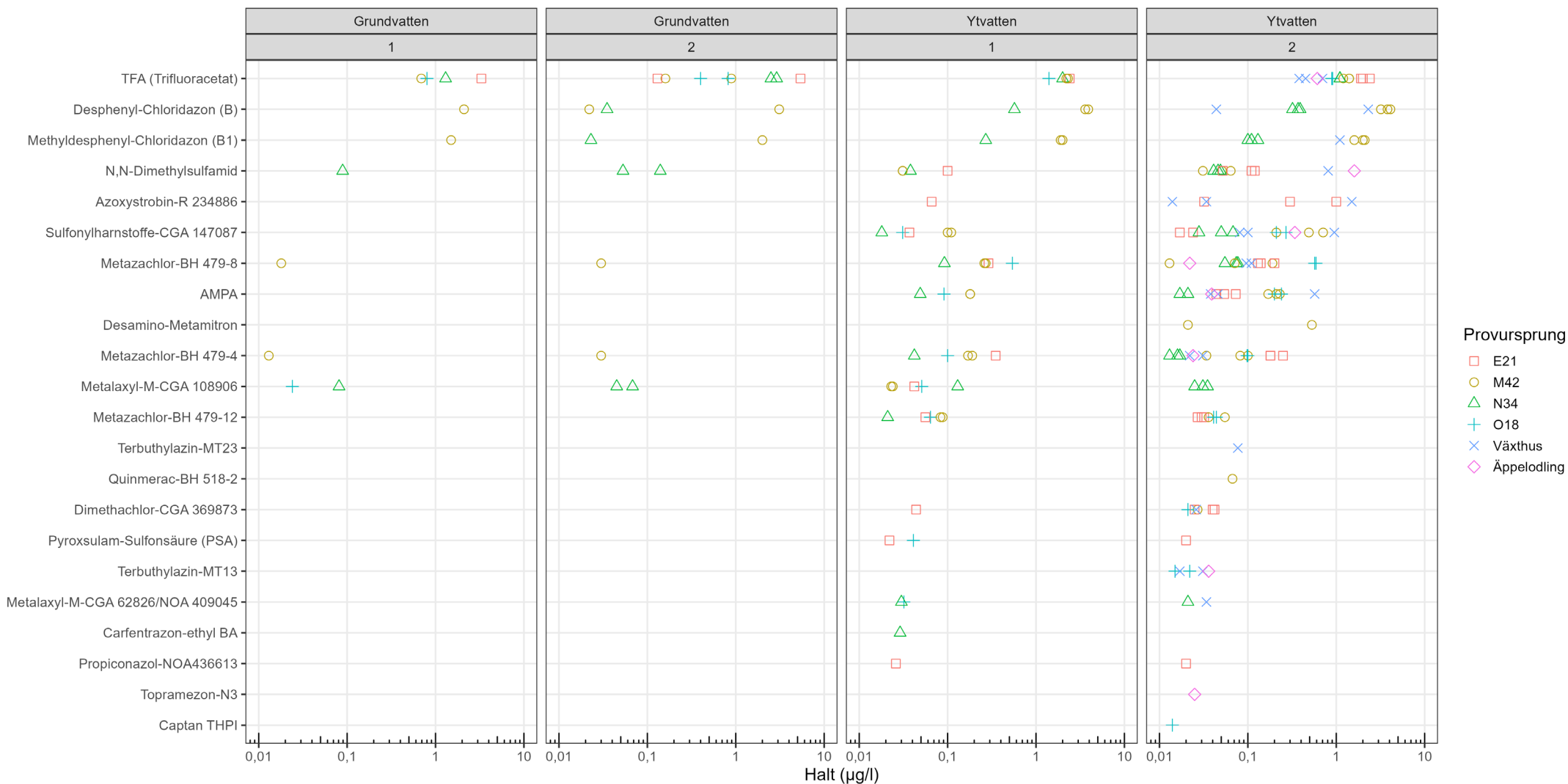
- *rM - relevant metabolite;*
 - Rekommenderas av UBA om $> 0,1 \mu\text{g/l}$ i modeller eller lysimeter
- *nrM - non-relevant metabolite (according to SANCO/221/2000, rev. 10 final, 2003);*
 - Rekommenderas av UBA om $> 3 \mu\text{g/l}$ i modeller eller $> 1 \mu\text{g/l}$ i lysimeter
- *xM - metabolite that has been interim assessed as relevant by EFSA or ECHA on the basis of active substance properties and for which no exculpatory metabolite-specific data are available*
 - Rekommenderas av UBA om $> 1 \mu\text{g/l}$ i modeller eller $> 0,1 \mu\text{g/l}$ i lysimeter

Utifrån denna indelning har vi valt att inkludera de substanser som klassats som rM och xM och som UBA rekommenderat, men om de ingått i analyserna av TZW utan att detekteras i något prov så har de senare exkluderats.

4. Resultat

4.1 Analys av svenska prover hos laboratoriet TZW

Av de 67 metaboliter som ingick i analyserna som gjordes av TZW detekterades 22 stycken, 7 i grundvatten och 22 i ytvatten (Figur 1 och Bilaga 2). Alla substanser som hittades i grundvatten hittades också i ytvatten. Av de substanser som hittades i prover som tagits i anslutning till växthus så hittades alla utom terbutylazin-MT23 även i ytvatten från något typområde i NMÖ. Av de substanser som hittades i provet som tagits vid en äppelodling så hittades alla utom topramezon-N3 även i ytvatten från något typområde. Topramezon har aldrig varit godkänt i Sverige. Elva substanser förekom i halter över $0,1 \mu\text{g/l}$ i ytvatten och fyra av dessa över $0,1 \mu\text{g/l}$ även i grundvatten.



Figur 1 Uppmäta halter för de substanser som detekterats i minst ett prov från TZW, uppdelat på Grundvatten/Ytvatten och Provomgång 1/2.

4.2 Lista på metaboliter som kan vara relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten

I Tabell 2 listas de metaboliter som identifierats som relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten. I tabellen visas även vilka av dessa som redan ingår i analyserna inom NMÖ, vilka ytterligare som analysstandard köpts in för och vilka av de nya som hittills har kunnat inkluderas i metoderna i NMÖ och kommer analyseras under 2024. I Bilaga 3 anges på vilka grunder de olika metaboliterna har identifierats som relevanta. Utifrån de olika underlagen identifierades 38 metaboliter som relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten.

Tabell 2 Lista på metaboliter som identifierats som relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten, med metabolitens CAS-nummer, olika synonymer och vilken aktiv substans metaboliten bildas från. I tabellen visas även vilka substanser som redan ingår i den nationella miljöövervakningen (NMÖ), vilka nya som analysstandard är inköpt för och vilka som kan inkluderas i analyserna under 2024 för NMÖ. Tabellen är sorterad i bokstavsordning utifrån aktiv substans

Metabolit	CAS-nr metabolit	Synonymer	Aktiv substans	Ingår redan i NMÖ	Analys-standard inköpt	Inkluderas i NMÖ-analyserna 2024
IM-1-5	365441-66-3		acetamiprid		X	
N-metyl-bentazon	61592-45-8		bentazon			
KIF-230-M-4	-	6-fluorobenzotiazol-2-yl metyl keton	bentiavalikarbisopropyl			
bifenox-syra	53774-07-5		bifenox	X		
nitrofen	1836-75-5		bifenox			
cykloxidim sulfoxid	-	BH 517-TSO	cykloxidim			
anilin	62-53-3		desmedifam			
M51	-	M656PH051	dimetenamid-P			
desmetyl-diuron	3567-62-2	DCPMU; monometyldiuron	diuron		X	X
3-aminotoluen	108-44-1	m-toluidine; 3-metylanilin; m-tolylamin	fenmedifam		X	
CGA 289267	2137783-49-2		fenpropidin			
cis-2,6-dimetylmorfolin	6485-55-8	BF 421-10; cis-2,6-DMM	fenpropimorf		X	
1,2,4-triazol	288-88-0	1H-1,2,4-triazol; BF 480-16; RH-0118; 1,2,4-T; AE C500859	flera azol-fungicider		X	
TFA	76-05-1	trifluoracetat	flurtamon och möjligen många andra substanser med en CF ₃ -grupp		X	
AE F130619	-		foramsulfuron		X	
CL -312622	-	imazamox dikarboxylsyra; M720H002	imazamox		X	
F8426-a-sulfodeskloropropionsyra	-	karfentrazon-etyl M2	karfentrazon-etyl		X	
metoxi-F8426-despropionat	97986-18-0	MD	karfentrazon-etyl			
kinmerak-BH 518-5	-	BH5	kinmerak			
klortalonil-M12	1418095-02-9	klortalonil-sulfonsyra; R417888; VIS-01/M12	klortalonil			

Metabolit	CAS-nr metabolit	Synonymer	Aktiv substans	Ingår redan i NMÖ	Analys- standard inköpt	Inkluderas i NMÖ- analyserna 2024
klortalonil-M4	-	R471811	klortalonil			
klortalonil-M8	-	R419492	klortalonil			
ETU	96-45-7	etylentiourea	mankozeb			
IN-Q7D41	1148046-53-0		oxatiapiprolin			
pencykuron-PB-amin	66063-15-8	THS 3995; M16	pencykuron			
pinoxaden M2	314020-44-5	NOA 407854	pinoxaden		X	X
pinoxaden M3	-	NOA 447204	pinoxaden		X	
R34885	27218-04-8	N-metyl-N-formyl pirimikarb; pirimikarb- desmetylformamido	pirimikarb		X	X
propikonazol- NOA436613	-		propikonazol		X	X
RH-24580	29918-41-0		propyzamid		X	
RH-24644	29918-40-9		propyzamid			
protiokonazol-destio	-	JAU 6476-desthio; M04 (protiokonazol)	protiokonazol	X		
pyraflufen	129630-17-7	E1	pyraflufen-etyl			
E3	-		pyraflufen-etyl			
terbutryn (MT26)			terbutylazin	X		
tiaklopidrid-amid	676228-91-4	tiaklopidrid M02; YRC 2894-amid; KK02254	tiaklopidrid		X	
karbendazim			tiofanat-metyl	X		
N,N-dimetylsulfamid	3984-14-3		tolyfluanid, cyazofamid, och dichlofluanid		X	

Baserat på resultat från analyser i Sverige och Danmark

För de substanser som detekterades i proverna som analyserades av TZW, i studien av Menger m.fl., i SGU:s rapport eller som blivit särskilt uppmärksammade i PLAP (avsnitt 3.2) bedömdes deras toxikologiska relevans av Kemikalieinspektionen och de substanser som är mer toxiska än sin modersubstans eller där det inte kan uteslutas att metaboliten är cancerframkallande eller reproduktionsstörande inkluderades i Tabell 2 (8 substanser).

Utöver dessa inkluderades även N,N-dimetylsulfamid och nitrofen, trots att Kemikalieinspektionen inte angav dem som toxikologiskt relevanta. N,N-dimetylsulfamid uppmättes i en maxhalt av 1,6 µg/l i proverna analyserade av TZW och inkluderades eftersom det visats att den kan omvandlas till cancerframkallande nitrosamin vid ozonering, vilket kan används vid vattenrening (Schmidt & Brauch, 2008). Nitrofen identifierades som möjlig metabolit till bifenox i en PLAP-rapport (Rosenbom m.fl., 2021). Nitrofen är dock inte identifierad som metabolit till bifenox i EU-rapporter och därför fanns ingen information för Kemikalieinspektionen att tillgå. Nitrofen har varit godkänd som aktiv substans (herbicide) i Europa tidigare men förbjöds 1984, enligt uppgift från Kemikalieinspektionen p.g.a. belägg för carcinogenicitet och reproduktionstoxicitet, och inkluderades därför.

Baserat på underlag från registreringsprocessen

Alla substanser som identifierats i Kemikalieinspektionens Excel-fil och under arbetet med uppdateringen av riktvärden (avsnitt 3.4) har inkluderats i Tabell 2 (26 substanser), utom en. Undantaget är metaboliten PAM, som flaggats som relevant i den utvärdering av aktiva substanser som görs på EU-nivå. PAM bildas från den aktiva substansen pentiopyrad som hittills (april 2024) aldrig varit godkänd i Sverige och exkluderades därför.

TFA (trifluoracetat) och kinmerak-BH 518-5 är två metaboliter som ingått i Kemikalieinspektionens Excel-fil men där det var något osäkert ifall de skulle inkluderas i Tabell 2 eller ej. TFA inkluderades i Excel-filen från Kemikalieinspektionen som intressant för grundvattenrisken i produktprövningen men det är inte avgjort om metaboliten ska anses som (eko-)toxikologiskt relevant eller ej.

Kemikalieinspektionen skriver i Excel-filen: *"TFA tros tillföras i stora mängder till miljön, där växtskyddsmedel är en källa utav flera. OBS att exponering i stort sett kommer att vara irreversibel då TFA inte bryts ned i miljön utan som perfluorerat PFAS-ämne är ytterst persistent."* TFA uppmättes i alla 32 prover som analyserades av TZW, men inte i blankprovet, och i en maxhalt på 2,4 µg/l i ytvatten och 5,4 µg/l i grundvatten. Preliminära försök att testa TFA i analysmetoderna i NMÖ visar att den går att kromatografera och detektera med den nya metoden för mycket polära ämnen. Det finns dock en hög bakgrundskoncentration av metaboliten i alla analyser vilken troligen härrör från både kolonnerna för fastfasextraktion och lösningsmedlen som används i metoden. Fler försök att inkludera TFA kan göras ifall den anses prioriterad att inkludera i NMÖ. Kinmerak-BH 518-5 är klassad som en icke relevant metabolit vilket innebär att den tillåts läcka i upp till 10 µg/l i modellsimuleringar. Simuleringar visar dock i vissa fall läckage på över 10 µg/l varpå riskbedömningen behöver "förfinas" för att produkten ska bli godkänd. Denna "förfining" görs genom att ta hänsyn till att växtföljden gör att det kommer att vara flera års intervall mellan användningar av den aktiva substansen. Både TFA och kinmerak-BH 518-5 inkluderades i Tabell 2 men fortsatta diskussioner kan behövas för att utreda om de ska prioriteras för analys eller ej.

Baserat på rekommendationer från UBA, Tyskland

Metaboliter som identifierats som relevanta (rM) eller potentiellt relevanta (xM) av UBA inkluderades, dock exkluderades de som analyserats i prover av TZW men inte detekterats samt s-metolaklor-SYN547977 eftersom dess moderssubstans s-metolaklor aldrig varit godkänd i Sverige och sedan januari 2024 inte heller är godkänd i EU. Fyra ytterligare substanser, som inte redan uppmärksammats i de andra underlagen, lades till listan, baserat på UBA:s rekommendationer.

4.3 Inköp av standarder och test av kemisk analys

För att kunna inkludera en substans i analyserna är ett grundkrav att det ska finnas referensstandarder tillgängliga att köpa. Det är dock ofta svårt att få tag på standarder för substanser som inte analyseras i så stor omfattning. Vi har hittills (april 2024) lyckats hitta och köpa in standarder för 16 av de 34 nya metaboliter som identifierats som relevanta (för de fyra som redan ingår i NMÖ finns redan standarder). Nio av dessa har hunnit testas för att ingå i analyserna och fyra av dem (desmetyl-diuron, pinoxaden M2, pirimikarb-desmetylformamido och propikonazol-NOA436613) kommer att kunna inkluderas i de vanliga multimetoderna som används vid analys av alla NMÖ-prover. Ytterligare en metabolit (cis-2,6-dimetylmorfolin) kan analyseras med den nya metoden för mycket polära ämnen som har utvecklats av CKB med finansiering från Naturvårdsverket. De resterande fyra metaboliterna som har testats i metoderna (1,2,4-triazol, 3-aminotoluen, N,N-dimetylsulfamid (N,N-DMS) och TFA) har av olika

anledningar inte kunnat inkluderas, men kommer eventuellt att genomgå fler tester. Utöver de nio som hunnit testas i metoderna har referensstandarder inköpts för 7 ytterligare metaboliter, men då leveranstiden på dessa standarder varit lång har de inte hunnit testas i metoderna och kommer därför att testas inför uppdatering av analyslistorna till 2025 års NMÖ-analyser. För de resterande 18 metaboliterna i Tabell 2 har vi ännu inte hunnit undersöka tillgängligheten för referensstandarder.

5. Diskussion

I denna studie har 38 metaboliter från växtskyddsmedel identifierats som relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten. Studien ska ses som en första screening för att fånga så många som möjligt av de metaboliter som uppmätts hittills eller har flaggats upp som potentiellt problematiska.

Något som blivit uppenbart under denna studie är att det ofta är svårt att hitta bra information om metaboliterna. Arbetet försvåras ytterligare av att metaboliterna ofta har många olika synonymer och kemiska namn. Dessutom verkar CAS-nummer saknas helt i flera fall, vilket gör det svårt att entydigt identifiera en substans. I denna rapport har vi redovisat de olika kemiska namn och synonymer vi stött på, och CAS-nummer i de fall det hittats, för att så långt som möjligt bidra till att de olika metaboliternas identitet blir tydlig.

Prioriteringen av relevanta metaboliter kan göras utifrån olika synvinklar, framförallt avseende om humantoxicitet eller ekotoxicitet, eller både och, ska tas hänsyn till. Till exempel kan substanser med relativt höga ekotoxikologiskt grundade riktvärden vara relevanta för analyser av rå-/dricksvatten ifall de simulerats eller uppmätts i halter över 0,1 µg/l. En annan aspekt som blir särskilt viktig när det gäller dricksvattenanalyser är ifall substansen klassats som reproduktionsstörande eller cancerframkallande. Denna aspekt har tagits hänsyn till i de bedömningar av toxikologisk relevans som gjorts av Kemikalieinspektionen för de substanser som uppmätts i de olika övervakningsstudierna som använts som underlag i den här studien. Det bör framöver även ingå som en del i den bedömning som Kemikalieinspektionen gör kontinuerligt för att flagga upp metaboliter som problematiska i Excel-filen som delges CKB. Initialt var den listan tänkt att användas för att CKB skulle få kännedom om metaboliter som kunde vara relevanta att inkludera i analyserna inom den nationella miljöövervakningen och eftersom ingen av de ingående lokalerna används för dricksvattenuttag var det inte ett relevant kriterium. Men för att CKB framöver ska kunna hålla kunskapen om relevanta metaboliter som framkommit inom denna studie uppdaterad, och därmed kunna ge bredare rekommendationer, även till andra, till exempel dricksvattenproducenter, om relevanta metaboliter att analysera, bör klassning som reproduktionsstörande eller cancerframkallande läggas till som ett kriterium.

Det har också blivit uppenbart att det är önskvärt att ha ett tröskelvärde för metaboliters toxicitet, istället för att inkludera substanser för att de är mer toxiska än modersubstansen. Annars riskerar man att missa de metaboliter som visserligen är mindre toxiska än modersubstansen men ändå är relativt toxiska och skulle få ett lågt riktvärde. Även åt andra hållet kan det vara ett trubbigt kriterium att inkludera metaboliter som är mer toxiska än sina modersubstanser eftersom de ändå kan ha höga riktvärden om både modersubstans och metabolit har låg ekotoxicitet. Dessa metaboliter som skulle få ett relativt högt riktvärde kan prioriteras ner om det är realistiskt att komma upp i de halterna i miljön. En fortsatt diskussion behöver tas om vilket tröskelvärde för ekotoxiciteten som ska tillämpas.

Olika lagstiftning på området har något olika definitioner av vilka metaboliter som är relevanta och vilken halt de inte får överskrida. Här har vi utgått ifrån Kemikalieinspektionens relevansbedömning (bekämpningsmedelslagstiftningen), vilken borde fungera även för nya förslaget i prioämnesdirektivet och dricksvattendirektivet. När det gäller det nya förslaget för grundvattendirektivet innebär regeringens ställningstagande, att även icke-relevanta metaboliter ska inkluderas i gränsvärdet 0,1/0,5 µg/l, att även ytterligare metaboliter kan vara relevanta att analysera. Då det också är en kostnads- och prioriteringsfråga hur många ämnen som kan analyseras har vi här valt att inte ta med dem i prioriteringslistan. Det ansågs viktigast att börja med de metaboliter som bedömts vara mest relevanta.

En annan aspekt som uppdragats under studiens gång är att flera av referensstandarderna är väldigt dyra i inköp och de kan ha mycket lång leveranstid. Detta är troligen en följd av att metaboliterna analyseras i väldigt liten utsträckning och att marknaden därför är liten. Av ekonomiska och till viss del praktiska skäl (p.g.a långa leveranstider) behöver därför en ytterligare prioritering troligen göras, för att bestämma vilka metaboliter som ska inkluderas i den löpande miljöövervakningen framöver.

Att välja ut vilka metaboliter som är relevanta att inkludera i den nationella miljöövervakningen, och i analyser av yt- och grundvatten generellt, behöver vara en kontinuerlig process. Detta beror på att nya produkter introduceras på marknaden och vår kunskap om befintliga ämnen utvecklas över tiden. Genom att Kemikalieinspektionen tillhandahåller information om detta till CKB två gånger om året, kan vi säkerställa att vi fortsätter att vara uppdaterade om dessa förändringar och kan agera därefter.

6. Slutsatser

- 38 metaboliter från växtskyddsmedel har identifierats som relevanta att analysera i svenska yt- och grundvatten.
- Fyra av metaboliterna ingår redan i analyserna inom den nationella miljöövervakningen, fyra kan inkluderas i dessa analyser från och med 2024 och en metabolit kan inkluderas i den nya metoden för mycket polära ämnen som utvecklats av CKB med finansiering av Naturvårdsverket. De resterande kommer att testas efter prioritering i samråd med berörda myndigheter.
- Identifiering av relevanta metaboliter att inkludera i den nationella miljöövervakningen, och i analyser av yt- och grundvatten generellt, behöver vara en kontinuerlig process eftersom nya ämnen tillkommer på marknaden och kunskapen kring befintliga ämnen utvecklas. Att CKB får uppgifter från Kemikalieinspektionen två gånger per år säkerställer att detta fortsätter att uppmärksammas.
- Av ekonomiska skäl kan bara ett begränsat antal metaboliter inkluderas i den löpande nationella miljöövervakningen och en prioritering behöver därför göras. Denna prioritering bör göras i samråd med Naturvårdsverket och Kemikalieinspektionen och eventuellt andra berörda myndigheter.

7. Tackord

Studien har utförts på uppdrag av Naturvårdsverket (Överenskommelse nr 219-22-007). Tack till de handläggare på Kemikalieinspektionen som har bistått med bedömning av toxikologisk relevans för metaboliter som uppmätts i analyser i Sverige och Danmark. Tack också till våra kollegor på laboratoriet för organisk miljökemi (OMK) på Institutionen för vatten och miljö, SLU, för inköp av standarder och testning av metaboliter i analysmetoderna.

8. Referenser

Badawi, N., Karan, S., Haarder, E. B., Rosenbom, A. E., Gudmundsson, L., Hansen, C. H., Nielsen, C. B. Plauborg, F., Kørup, K. & Olsen, P. 2022. The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme - Monitoring results May 1999–June 2020. Geological Survey of Denmark and Greenland.

Banning H., Bialek K., König W., Müller A., Pickl C., Scheithauer M., Straus G. & Tüting W. 2022. Recommendation list for the monitoring of plant protection product metabolites in German groundwater. Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt, UBA).

Bastviken, P., Åkesson, M., Nolin Nyström, L., Walger, E. & Bovin, K. 2022. Inventering och provtagning inom påverkade områden - Utvecklingsprojekt inom den nationella miljöövervakningen av grundvattenkvalitet år 2020-2022. Sveriges geologiska undersökning.

Boström, G. & Gönczi, M. 2021. Förslag till uppdatering av riktvärden för växtskyddsmedel i ytvatten - Underlagsrapport till Naturvårdsverket 2021. Sveriges lantbruksuniversitet.

Boström, G., Koch, A. & Gönczi, M. 2023. Förslag till uppdatering av riktvärden för växtskyddsmedel i ytvatten – Del 2 - Underlagsrapport till Naturvårdsverket 2023. Sveriges lantbruksuniversitet.

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.

EU. 2006. Europaparlamentets och rådets direktiv 2006/118/EG av den 12 december 2006 om skydd för grundvatten mot föroreningar och försämring.

EU. 2008. Europaparlamentets och rådets direktiv 2008/105/EG av den 16 december 2008 om miljökvalitetsnormer inom vattenpolitikens område och ändring och senare upphävande av rådets direktiv 82/176/EEG, 83/513/EEG, 84/156/EEG, 84/491/EEG och 86/280/EEG, samt om ändring av Europaparlamentets och rådets direktiv 2000/60/EG. Ändrat genom 2013/39/EU.

EU. 2009. Europaparlamentets och rådets förordning (EG) nr 1107/2009 om utsläppande av växtskyddsmedel på marknaden.

EU. 2020. Europaparlamentets och rådets direktiv (EU) 2020/2184 av den 16 december 2020 om kvaliteten på dricksvatten (omarbetning).

EU-kommissionen. 2022. COM(2022) 540 final Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL amending Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy, Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration and Directive 2008/105/EC on environmental quality standards in the field of water policy

HaV. 2020. Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten; HVMFS 2019:25. Havs- och vattenmyndighetens författningssamling.

Lindhardt, B., Abildtrup, C., Vosgerau, H., Olsen, P., Torp, S., Iversen, B.V., Jørgensen, J.O., Plauborg, F., Rasmussen, P. & Gravesen, P. 2001. The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme: Site characterization and monitoring design, Geological Survey of Denmark and Greenland, Copenhagen.

Livsmedelsverket. 2022. Livsmedelsverkets föreskrifter om dricksvatten; LIVSFS 2022:12. Livsmedelsverkets författningssamling.

Menger, F., Boström, G., Jonsson, O., Ahrens, L., Wiberg, K., Kreuger, J. & Gago-Ferrero, P. 2021. Identification of Pesticide Transformation Products in Surface Water Using Suspect Screening Combined with National Monitoring Data. Environ. Sci. Technol. 2021, 55, 15, 10343–10353. doi/10.1021/acs.est.1c00466

PPDB. 2023. PPDB: Pesticide Properties DataBase. University of Hertfordshire. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>

Regeringskansliet. 2022. Faktapromemoria 2022/23:FPM19 Förslag till direktiv om ändring av ramdirektivet för vatten, grundvattendirektivet och prioämnesdirektivet. Miljödepartementet 2022-11-29

Rosenbom, A. E., Karan, S., Badawi, N., Gudmundsson, L., Hansen, C. H., Nielsen, C. B., Plauborg, F. & Olsen, P. 2021. The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme - Monitoring results May 1999–June 2019. Geological Survey of Denmark and Greenland.

SANCO. 2000. SANCO/221/2000-rev.11 Guidance Document on the Assessment of the Relevance of Metabolites in Groundwater of Substances Regulated under Regulation (EC) No 1107/2009

Schmidt, C.K. & Brauch, H.-J. 2008. N,N-Dimethylsulfamide as Precursor for N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation upon Ozonation and its Fate During Drinking Water Treatment. Environmental Science & Technology, 42 (17), 6340–6346. <https://doi.org/10.1021/es7030467>

Bilaga 1

Analyspaket från DVGW Technology Centre for Water (TZW) som användes i projektet, inklusive ingående substanser och kvantifieringsgränser (LOQ).

PSM-Metabolite: 500 Euro per sample, Sample volume: 1 L	CAS	LOQ TZW (µg/L)
Azoxystrobin-R 234886	1185255-09-7	0.010
Benalaxyl-M BM-M3		0.050
Benalaxyl-M BM-M7		0.050
Bentazon-8-hydroxy		0.020
Bixafen-M44	151734-02-0	0.010
Captan THPI	85-40-5	0.010
Carfentrazon-ethyl BA		0.010
Desamino-Metamitron	36993-94-9	0.010
Didesmethyl-Isoproturon	56046-17-4	0.010
Diflufenican-AE B107137	36701-89-0	0.010
Dimethachlor-CGA 50266		0.010
Dimethachlor-CGA 102935		0.020
Dimethachlor-CGA 354742		0.010
Dimethachlor-CGA 369873	1418095-08-5	0.020
Dimethachlor-CGA 373464		0.020
Dimethachlor-SYN 528702		0.020
Dimethachlor-SYN 530561		0.020
Dimethenamid-P-M23		0.020
Dimethenamid-P-M27		0.020
Dimethenamid-P-M31		0.050
Dimethenamid-P-M54		0.025
Dimoxystrobin-505/M08		0.020
Dimoxystrobin-505/M09	1418095-11-0	0.020
Fludioxonil-CGA 339833		0.010
Flufenacet-M1		0.020
Flufenacet-M2		0.020
Hydroxyl-Isopyrazam		0.010
Metalaxyl-M-CGA 62826/NOA 409045	87764-37-2	0.020
Metalaxyl-M-CGA 108906		0.020
Metazachlor-BH 479-4	1231244-60-2	0.010
Metazachlor-BH 479-8	172960-62-2	0.010
Metazachlor-BH 479-9		0.020
Metazachlor-BH 479-11		0.020
Metazachlor-BH 479-12		0.020
S-Metolachlor-CGA 357704		0.020
S-Metolachlor-CGA 368208		0.020
S-Metolachlor-CGA 37735		0.020

PSM-Metabolite: 500 Euro per sample, Sample volume: 1 L		LOQ TZW (µg/L)
	CAS	
S-Metolachlor-CGA 50267		0.020
S-Metolachlor-CGA 50720		0.020
S-Metolachlor-CGA 351916/CGA 51202	152019-73-3	0.010
S-Metolachlor-CGA 380168/CGA 354743	171118-09-5	0.010
S-Metolachlor-NOA 413173	1418095-19-8	0.020
Nicosulfuron-ASDM	112006-75-4	0.010
Nicosulfuron-AUSN		0.010
Pethoxamid-Met 42		0.020
Pethoxamid-Met 101 ¹		0.050
Propiconazol-NOA436613		0.010
Pyroxsulam-Sulfonsäure (PSA)		0.010
Quinmerac-BH 518-2	90717-07-0	0.020
Quinmerac-BH 518-5		0.025
Sulcotrion-CMBA	53250-83-2	0.010
Sulfonylharnstoffe-CGA 147087	81-07-2	0.010
Sulfonylharnstoffe-CGA 150829	1668-54-8	0.010
Terbuthylazin-MT13	66753-07-9	0.010
Terbuthylazin-MT23	309923-18-0	0.050
Terbuthylazin-SYN 545666/SM6		0.050
Thiacloprid-M30/YRC 2894		0.050
Thiram-DMCS		0.025
Topramezon-N3		0.020
Trifloxystrobin-NOA 413161		0.050
Trifloxystrobin-NOA 413163		0.050
Trifloxystrobin-CGA 321113		0.050
Tritosulfuron-BH 635-4/635M01		0.020
Chloridazon-Metabolite: 200 Euro per sample, Sample volume: 100 mL		LOQ TZW (µg/L)
	CAS	
Desphenyl-Chloridazon (B)	6339-19-1	0.020
Methyldesphenyl-Chloridazon (B1)	17254-80-7	0.020

Weitere Metabolite: 160 Euro per sample, each compound, Sample volume: 100 mL per compound		LOQ TZW (µg/L)
	CAS	
N,N-Dimethylsulfamid	3984-14-3	0.010
AMPA	1066-51-9	0.010
TFA	76-05-1	0.050

¹ Inga resultat för denna substans angavs i resultatfilen från TZW.

Bilaga 2

Resultat från analyserna utförda av DVGW Technology Centre for Water (TZW) för grundvattenprover. Endast substanser med minst ett fynd finns med i tabellen (hela analyslistan finns i bilaga 1). Halterna anges i µg/l. Tom ruta innebär inget fynd över kvantifieringsgränsen.

Substans	Grundvatten omgång 1, nov 2021				Grundvatten omgång 2, aug 2022								Blankprov Milli-Q
	O18	E21	N34	M42	O18 1	O18 2	E21 1	E21 2	N34 1	N34 2	M42 1	M42 2	
Desphenyl-Chloridazon (B)				2,1						0,035	0,022	3,1	
Metalaxyl-M-CGA 108906	0,024		0,081						0,045	0,068			
Metazachlor-BH 479-4				0,013							0,03		
Metazachlor-BH 479-8				0,018							0,03		
Methyl-desphenyl-Chloridazon (B1)				1,5					0,023			2	
N,N-Dimethylsulfamid			0,089						0,053	0,14			
TFA (Trifluoracetat)	0,8	3,3	1,3	0,69	0,82	0,4	5,4	0,13	2,5	2,9	0,16	0,89	

Resultat från analyserna utförda av DVGW Technology Centre for Water (TZW) för ytvattenprover. Endast substanser med minst ett fynd finns med i tabellen (hela analyslistan finns i bilaga 1). Halterna anges i µg/l. Tom ruta innebär inget fynd över kvantifieringsgränsen.

Substans	Ytvatten omgång 1, poolat okt-nov 2021					Ytvatten omgång 2, jun och sep 2022				
	O18	E21	N34	M42	M42 dubbel	O18 jun a	O18 jun b	E21 jun a	E21 jun b	E21 sep
AMPA	0,091		0,049	0,18	0,18	0,2	0,24	0,054	0,073	0,044
Azoxystrobin-R 234886		0,066						0,3	1	0,032
Captan THPI							0,014			
Carfentrazon-ethyl BA			0,029							
Desamino-Metamitron										
Desphenyl-Chloridazon (B)			0,57	3,6	3,9					
Dimethachlor-CGA 369873		0,044					0,021	0,042	0,025	0,04
Metalaxyl-M-CGA 108906	0,051	0,042	0,13	0,024	0,023					
Metalaxyl-M-CGA 62826/NOA 409045	0,032		0,03							
Metazachlor-BH 479-12	0,064	0,056	0,021	0,088	0,083	0,041	0,044	0,032	0,027	0,03
Metazachlor-BH 479-4	0,1	0,35	0,042	0,19	0,17	0,098	0,1	0,18	0,25	0,18
Metazachlor-BH 479-8	0,54	0,29	0,092	0,27	0,26	0,57	0,59	0,14	0,13	0,2
Methyl-desphenyl-Chloridazon (B1)			0,27	2	1,9					
N,N-Dimethylsulfamid		0,1	0,038	0,031	0,031			0,12	0,11	0,052
Propiconazol-NOA436613		0,026							0,02	
Pyroxsulam-Sulfonsäure (PSA)	0,041	0,022							0,02	
Quinmerac-BH 518-2										
Sulfonylharnstoff-CGA 147087	0,031	0,037	0,018	0,11	0,1	0,27	0,21	0,024		0,017
Terbuthylazin-MT13						0,022	0,015			
Terbuthylazin-MT23										
TFA (Trifluoracetat)	1,4	2,4	2	2,2	2,3	0,89	0,91	2	1,9	2,4
Topramezon-N3										

Substans	Ytvatten omgång 2, jun och sep 2022						Växthus/fruktodling sep 2022			
	N34 jun a	N34 jun b	N34 sep	M42 jun a	M42 jun b	M42 sep	Växth gurka	Växth prydn	Växth gurka/prydn	Äpple
AMPA		0,017	0,021	0,17	0,23	0,21	0,046	0,57	0,038	0,039
Azoxystrobin-R 234886							0,034	0,014	1,5	
Captan THPI										
Carfentrazon-ethyl BA										
Desamino-Metamitron				0,021	0,53					
Desphenyl-Chloridazon (B)	0,39	0,32	0,37	4,1	3,2	3,8	2,3		0,044	
Dimethachlor-CGA 369873				0,027			0,026			
Metalaxyl-M-CGA 108906	0,035	0,025	0,031							
Metalaxyl-M-CGA 62826/NOA 409045			0,021						0,034	
Metazachlor-BH 479-12				0,055	0,036					
Metazachlor-BH 479-4	0,017	0,013	0,016	0,1	0,082	0,034	0,031		0,022	0,024
Metazachlor-BH 479-8	0,077	0,055	0,074	0,19	0,013	0,071	0,096		0,11	0,022
Methyl-desphenyl-Chloridazon (B1)	0,13	0,1	0,11	2	2,1	1,6	1,1			
N,N-Dimethylsulfamid	0,049	0,041		0,051	0,031	0,064			0,81	1,6
Propiconazol-NOA436613										
Pyroxsulam-Sulfonsäure (PSA)										
Quinmerac-BH 518-2					0,067					
Sulfonylharnstoff-CGA 147087	0,068	0,05	0,028	0,49	0,21	0,71	0,1	0,95	0,081	0,34
Terbuthylazin-MT13								0,017	0,031	0,036
Terbuthylazin-MT23									0,077	
TFA (Trifluoracetat)	1,1	1,1	1,1	1,4	1,4	1,2	0,7	0,38	0,45	0,61
Topramezon-N3										0,025

Bilaga 3

Separat Excel-fil "Bilaga 3 till CKB-rapport 2024_1.xlsx" som visar alla 132 metaboliter som uppmärksammats i något av underlagen, med kemiska namn och synonymer för respektive metabolit, samt mer detaljerade uppgifter om vilket underlag metaboliten förekommit i och på vilka grunder den inkluderats som relevant metabolit att analysera i svenska yt- och grundvatten.