



KEMIKALIEINSPEKTIONEN
Bekämpningsmedel och Biotekniska organismer
Helena Norberg

Maj 2004

Riktvärden för växtskyddsmedel i ytvatten

Beskrivning av den svenska metoden

1	INLEDNING OCH SAMMANFATTNING	3
2	BAKGRUND	4
2.1	Bekämpningsmedlens transport till ytvatten	4
2.2	Spridning och livslängd i naturen.....	4
2.3	Exponering av akvatiska organismer för bekämpningsmedel.....	5
3	METOD SOM TILLÄMPAS VID FRAMTAGNING AV RIKTVÄRDEN	5
3.1	Prioritering av ämnen	6
3.1.1	Metaboliter och strukturisomerer	6
3.2	Toxicitetsstudier	6
3.2.1	Mesokosm/mikrokosm-studier.....	7
3.3	Osäkerhetsfaktorer	8
3.4	Ytterligare effekter av bekämpningsmedel	8
4	REVIDERING OCH UPPDATERING AV RIKTVÄRDEN	9
5	ORDFÖRKLARING.....	10

1 INLEDNING OCH SAMMANFATTNING

Resultat från provtagningar gjorda i svenska jordbruksområden visar att rester av växtskyddsmedel ofta påträffas i ytvatten.

Enligt riksdagens miljömål ”Giftfri miljö” ska riktvärden för prioriterade kemiska ämnen vara framtagna senast till år 2015 och inte överskridas efter år 2020. Jordbruksverket och KemI föreslår också i sin rapport ”Förslag till handlingsprogram för användningen av bekämpningsmedel i jordbruket och trädgårdsnäringen till år 2006” att riktvärden för bekämpningsmedel i ytvatten ska tas fram.

KemI har nu tagit fram riktvärden för 100 verksamma ämnen i växtskyddsmedel som gäller för ämnenas förekomst i ytvatten. Riktvärdena är avsedda att var ett hjälpmedel för att tillsammans med miljöövervakningsprogram kunna följa upp miljömålet ”Giftfri miljö”. De skall även kunna användas för regionala uppföljning av övervakningsprogram och rådgivning till användare av växtskyddsmedel.

Riktvärdet anger den koncentration av ett ämne där inga effekter på vattenmiljön kan förväntas. För att ta fram detta värde används tester av ämnets giftighet för olika akvatiska organismer. Tester ska vara utförda på arter från minst tre olika nivåer i näringskedjan. Det är alger, ryggradslösa djur och fisk. För att kompensera skillnaden mellan olika arter och för att kunna översätta det beräknade värdet till att gälla hela vattenmiljön används osäkerhetsfaktorer. Osäkerhetsfaktorerna varierar beroende på antal tester och deras tillförlitlighet.

Riktvärden är endast framtagna för vattenlevande organismer. Det finns idag ingen metod för att ta fram riktvärden för sediment

De tester som använts följer erkända riktlinjer och har i de flesta fall nyligen utvärderas gemensamt inom EU. En del av riktvärdena är baserade på uppgifter från äldre utvärderingar och bedöms i och med det som preliminära.

På KemI:s webbplats www.kemi.se/bekämpningsmedel presenteras samtliga riktvärden. Till varje riktvärde finns ett s.k. protokoll som beskriver hur beräkningarna är gjorda.

Naturvårdsverket kommer att ta fram en separat vägledning för hur riktvärdena ska tillämpas. Den kommer att finnas tillgänglig på deras webbplats www.naturvardsverket.se.

En ordförklaring finns sist i detta dokument.

2 BAKGRUND

2.1 Bekämpningsmedlens transport till ytvatten

Svenska miljöövervakningsprogram visar att många växtskyddsmedel som sprids på åkrar återfinns i ytvatten. Till ytvatten räknas allt inlandsvatten (utom grundvatten) som sjöar, älvar, åar, bäckar och magasin samt kustvatten. I svenska undersökningar har man från uppmätta halter av bekämpningsmedel i ytvatten beräknat att omkring 0,01-1 % av de bekämpningsmedel som används i ett område kan transporteras ut i intilliggande vattendrag^{1, 2}.

Faktorer som vindavdrift, avdunstning, ytavrinning och transport genom markprofilen till dräneringsledningar eller grundvatten bidrar till bekämpningsmedlens oavsiktliga spridning. Omfattning och hastighet på bekämpningsmedlets transport till ytvatten beror dels av klimat, strukturella, hydrologiska och nedbrytande egenskaper i marken men även av bekämpningsmedlets kemiska och fysikaliska egenskaper.

2.2 Spridning och livslängd i naturen

För varje ämne som riktvärden tagits fram för finns ett protokoll med bakgrundsinformation. Där anges bl.a. ämnets kemisk och fysikalisk data, potential för bioackumulering, hur länge ämnet förväntas stanna i det akvatiska systemet d.v.s. i vatten- och sediment fas.

Bekämpningsmedlets livslängd i akvatiska system beror i huvudsak av dess mottaglighet för biologisk och kemisk nedbrytning och kan variera mycket mellan olika ämnen. I protokollet anges ämnenas halveringstid (DT_{50}) i vatten/sediment system. Det är i allmänhet inte mineralisering (omvandling till koldioxid och vatten) som avses, utan omvandling verksamt ämne (modersubstans) till en första nedbrytningsprodukt (metabolit) eller försvinnande från vattenfasen till sedimentet. Omvandling sker oftast genom hydrolys eller biologisk nedbrytning. Fotokemisk nedbrytning anses för de flesta ämnena vara av mindre betydelse.

Ämnen som binder till partikulärt material hamnar efter en tid i bottensediment. Eftersom sediment utgör habitat för många arter kan den vara exponeringskälla för akvatiska organismer. Sedimentbundna ämnen kan också ha potential för ackumulering i vävnader hos vattenlevande organismer, vilket kan leda till biomagnifiering av ämnet i näringsvävens högre nivåer. Därmed kan bioackumulering av ämnen i akvatisk miljö utgöra en potentiell fara för fåglar och för andra känsliga djurarter. Ämnets fördelning mellan vatten och oktanol beskrivs av parametern $\log P_{ow}$. Ju högre värde, desto större potential för bioackumulering. Överstiger $\log P_{ow}$ 3, krävs även studier för bioackumuleringen. Dessa utförs ofta på fisk och resultatet anges i BCF, bioconcentration factor. Ett BCF runt 100 och däröver bekräftar ämnets bioackumulerande egenskaper. I riktvärdesprotokollet anges även om kompletterande riktvärden för biota och sedimentförekomst bör tas fram.

¹ Kreuger, J. 1998. Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990- 1996. *The Science of the Total Environment* 216, 227-251.

² Kreuger, J., Holmberg H., Kylin, H. & Ulén, B. 2003. *Bekämpningsmedel i vatten från typområden, åar och i nederbörd under 2002*. Årsrapport till det nationella programmet för jordbruksmark, delprogram pesticider. *Ekohydrologi 77/IMA Rapport 2003:12*. 66pp. Sveriges Lantbruksuniversitet, Uppsala.

2.3 Exponering av akvatiska organismer för bekämpningsmedel

Uppmätta halter i vattenmiljön påverkas av bland annat följande faktorer; mängden bekämpningsmedel som används, klimat och då främst nederbörd, vilken bestämmer flödesvolymer och årsvariation i avrinning, samt markanvändning och markegenskaper.

Spridning av bekämpningsmedel i fält är säsongsbetonad och äger vanligen rum vid ett eller ett fåtal tillfällen under en odlingssäsong. Detta leder till säsongsvariation vilket medför att höga koncentrationstoppar kan förväntas under delar av året. Högst halter är vanligen under eller närmast efter spridningssäsongen. Omfattning av bekämpningsmedelsanvändning är av betydelse för förekomsten, då ett generellt samband finns mellan dos och förekomst i vattendrag. Avrinningsområdets storlek och andelen uppodlad areal påverkar också påträffade halter i ytvattnet. I små områden återfinns oftare högre maxhalter och medelhöga halter förekommer under kortare tidsperioder än i större områden där man vanligen finner lägre maxhalter och de medelhöga halterna har längre varaktighet. Man bör också komma ihåg att en stor del av svenska åkermarker är dränerade.

Exponering för ett toxiskt ämne kan orsaka såväl akuta- som kroniska effekter. Långvarig exponering kan uppkomma om statiska förhållanden råder, besprutning upprepas eller då ämnet lagras i biota eller sediment (jämviktsförhållande infinner sig mellan vatten och sediment). Större vattendrag med regelbundet flöde utgör ofta dynamiska system där vattenlevande organismer exponeras endast under en kort tid för de periodvis utsläppta ämnena. I mindre vattendrag som t.ex. åar i jordbrukslandskap kan vattnet vara mer stillastående, vilket kan resultera i kroniska effekter. Den svenska metoden för beräkning av riktvärden tar hänsyn till den säsongrelaterade användningen och till de förhållanden som kan råda i mindre vattendrag, genom att hämta toxicitetsuppgifter från både kort- och långtidsstudier. Riktvärden beräknas separat för både akuta och kroniska effekter. Det lägsta av dessa står som slutgiltigt riktvärde.

3 METOD SOM TILLÄMPAS VID FRAMTAGNING AV RIKTVÄRDEN

Den svenska metoden för att ta fram riktvärden för ytvatten baseras på riktlinjer angivna i EU:s ramdirektiv för vatten 2000/60/EEC, samt på de internationellt accepterade metoder för riskbedömning av kemikalier, som finns samlade i EU:s Technical Guidance Document³ (TGD). Riktvärdet är effektbaserat och ska skydda alla vattenlevande organismer mot effekter av exponering för skadliga ämnen. Värdet grundas enbart på toxicitetsstudier.

Ett riktvärde tas fram genom beräkning av ett s.k. PNEC-värde (Predicted No Effect Concentration) vilket anger den koncentration som sannolikt inte förorsakar negativa effekter i vattenmiljön. Testresultat från studier på den organism i dataunderlaget som uppvisar störst känslighet för ämnet (det lägsta NOEC-/L(E)C₅₀ värdet) används som utgångsdata för beräkning av ett riktvärde. Genom att dividera de lägsta effektkoncentrationerna för akut respektive kronisk toxicitet med lämplig osäkerhetsfaktor erhålls två PNEC-värden. Osäkerhetsfaktorer tillämpas på de båda koncentrationerna beroende av dataunderlagets omfattning.

³ Technical guidance document finns ladda ner på ECB:s hemsida: <http://ecb.jrc.it>

3.1 Prioritering av ämnen

Riktvärden har tagits fram för 100 verksamma ämnen och relevanta metaboliter som finns i godkända växtskyddsmedel. Först har ämnen som finns med i det nationella programmet för miljöövervakning valts. Dessa har sedan kompletteras med ämnen som tagits upp på EU:s positivlista⁴. Slutligen har även ämnen från KemI:s statistik över försålda kvantiteter av bekämpningsmedel valts ut.

3.1.1 Metaboliter och strukturisomerer

Riktvärden har tagits fram för ett fåtal metaboliter. Med metabolit menas ett ämnen som bildas när det verksamma ämnet bryts ned. Kunskapen om metaboliter är dock ofta eftersatt och finns främst för de metaboliter som bildas i mark i större mängd. Bristande dataunderlag kompenseras med hög osäkerhetsfaktor, vilket kan ge låga riktvärden. Detta gäller även för verksamma ämnen. I miljöövervakningssyfte kan en metabolit vara mer intressant än modersubstansen. Exempel på detta är fluroxipyr-meptyl och fenoxaprop-p-ethyl som snabbt bryts ner till motsvarande syror. Därför analyseras metaboliterna i vattenprover. Vissa metaboliter är dessutom avsedda att ha en biologisk effekt.

För några ämnen är KemI:s godkännande begränsat till att endast gälla en viss isomerer. Som exempel kan anges diklorprop och mekoprop, som idag endast är godkända som isomererna diklorprop-p och mekoprop-p. I miljöövervakningen kan det vara svårt att urskilja dessa isomerer vid analyserna. Därför kommer resultaten från analyser gälla för det ursprungliga repektive ämne utan begränsning.

3.2 Toxicitetsstudier

Alla underlagsdata för beräkning av riktvärden är kvalitetsgranskade. Tester ska följa en erkänd riktlinje framtagen av t.ex. OECD eller US Environmental Protection Agency (US EPA). I första hand beaktas studier utvärderade inom EU:s omregistreringsprogram. Äldre utvärderingar finns ofta att tillgå gjorda av KemI och myndigheter i andra länder. Utvärderade toxikologiska data hämtas även från Pesticide Ecotoxicity Database, skapad av US EPA. Data som inte bedöms fullt acceptabla utgör stöddata och används för att minska osäkerheten vid fastställande av ett riktvärde. Studierna är i första hand utförda på verksamt ämne. Resultat från studier på preparat används, efter omräkning till verksamt ämne, endast då toxicitet från övriga ämnen i preparatet kan uteslutas.

Basdatakrav är toxicitetstest utförda på standardorganismer från tre trofinivåer representerande akvatisk miljö (se tabell 1). Taxonomiska grupper, andra än de som anges i tabellen, kan också förekomma eftersom tester på ytterligare organismer bidrar till ett säkrare riktvärde. Testresultat tas från studier på både salt- och sötvattenarter vilket ger en bred bas och ett generellt riktvärde att tillämpa på både marina- och sötvattensystem.

⁴ Bilaga 1 till direktiv 91/414/EEG om utsläppandet av växtskyddsmedel på marknaden

Tabell 1. Urval av studerade organismer i de toxicitetstest som ligger till grund för beräkning av svenska riktvärden för pesticider i ytvatten.

Trofinivå	Ex. på taxonomisk grupp
Producent	Alg
Primär konsument	Akvatiska evertebrater
Sekundär konsument	Fisk

Algstudier syftar till att bestämma eventuell tillväxthämning. Resultat anges i variablerna biomassa eller tillväxthastighet där resultat baserade på tillväxthastighet prioriteras framför biomassa. Studierna på alg utgör multigenerationstest och därför kan både kort- respektive långtidsvärden hämtas från samma studie om studien är utförd under 72 timmar eller längre tid. Algtest som varar > 96 timmar utesluts då testmetoden i form av statistiska system anses osäker under en sådan lång tidsperiod. För herbicider är det vanligt med studier på högre akvatiska växter. I testerna undersöks effekter på tillväxt genom mätning av biomassa eller tillväxthastighet och i vissa sammanhang undersöks fotosyntes. Vanliga testorganismer är *Lemna gibba* eller *Lemna minor* (andmat). Testet utförs vanligen under 14 dagar, men även 7 dagars studier kan förekomma. För akvatiska växter liksom för alger beskriver akuttoxiciteten och kronisk toxicitet samma variabel.

I korttidsstudier på kräftdjuret *Daphnia magna* anges ofta effekten i form av orörlighet (EC_{50}), då dödlighet är svåridentifierad hos dessa organismer. Korttidsstudier utförs vanligen under 48 timmar. Långtidsstudier pågår under 21 dagar vanligtvis med fortplantning som testparameter.

Korttidsstudier för fisk pågår i 96 h och med dödlighet (LC_{50}) som variabel. Långtidsstudier pågår från 21 dagar och uppåt. Tillväxt, beteende och i vissa studier effekter på reproduktion studeras.

Toxicitetsstudier baseras vanligen på uppmätta halter av ämnet och riktvärdet anges som koncentration av löst (biotillgänglig) substans i vatten. Om koncentrationen i prover tagna i fält, istället uttrycks som substans per volymenhet i hela vattenprovet inkluderas även ämne bunden till partiklar i vatten. Mängden partiklar kan variera i vattenprovet beroende på var och hur proverna är tagna, vilket medför att resultaten inte alltid blir jämförbara om partikelbundet material medräknas. När resultat från miljöövervakning ska tolkas är det därför viktigt att ha i åtanke att analysmetoder som används för växtskyddsmedel inte alltid kan exkludera partikelbundet material.

3.2.1 Mesokosm/mikrokosm-studier

I mesokosmstudier studeras ämnens toxicitet i artificiellt konstruerade ekosystem. Försöken innefattar ofta fler än en art och tanken är att omgivande miljö ska erbjuda större komplexitet och bättre avspegla naturlig miljö än ett akvarium. Fältförsök kan ge en god bild av exponering under inverkan av yttre faktorer som t.ex. ljus och temperatur, men eftersom variationen i kontrollerna ofta är betydande anses inte alltid dessa studier användbara.

Mesokosmstudier beaktas från fall till fall vid fastställande av riktvärde. Om studien genomgått kvalitetsgranskning i EU omregistreringsprogram anses resultatet från mesokosmstudien, som presenteras som EAC-värde, kunna användas vid framtagning av riktvärden. I annat fall används mesokosmstudier endast som stöddata. Om toxicitetsstudier

däremot visar att andra arter, som inte finns representerade i mesokosmstudien, är mer känsliga baseras riktvärdet på den mest känsliga av dessa.

3.3 Osäkerhetsfaktorer

Tillämpning av osäkerhetsfaktorer finns beskrivet i Technical guidance document⁵.

Utifrån de lägsta L(E)C₅₀ eller NOEC- värdet på dataunderlagets känsligaste organism, ska ett riktvärde som omfattar hela vattenekosystemet fastställas. Denna extrapolering är förknippad med ett varierande mått av osäkerhet, variationer i känslighet mellan arter måste kompenseras, varför effektkoncentration från den känsligaste organismen divideras med en osäkerhetsfaktor. Osäkerhetsfaktorn ska även täcka extrapolering från korttidsexponering till långtidsexponering i de fall då riktvärdet baserats på akuttoxicitetsstudier. Valet av osäkerhetsfaktor varierar mellan 10 och 1000 och beror av tillgänglig ekotoxikologiska data.

Beroende på hur noga toxiciteten i mesokosmstudier är utredd tillämpas osäkerhetsfaktorer (1-10). Har resultat från studien vidare utretts genom laboriestudier på de arter som uppvisar störst känslighet, kan lägre osäkerhetsfaktor användas. Från de utökade laborietesterna kan resultat för både akuttoxicitet och kronisk toxicitet hämtas i de fall studien omfattar artens känsligaste livsstadium. NOEC-värden kan i sådant fall ligga till grund för riktvärdet utan osäkerhetsfaktor.

Det akuta PNEC-värdet kan i vissa fall bli lägre än det kroniska PNEC-värdet, även om L(E)C₅₀-värdet är högre än NOEC. Detta beror av hur stor skillnaden är mellan lägsta L(E)C₅₀-värdet och lägsta NOEC-värdet för samma art, samt av storleken på osäkerhetsfaktorn som används. Med hänsyn till detta beräknas alltid PNEC-värdet för både akuta och kroniska effekter, varvid det lägre redovisas som riktvärde.

Andra faktorer som ger osäkerhet i riktvärdet är bland annat skillnader mellan laborieförhållanden och naturliga miljöförhållanden, avvikelser mellan olika laboratorier, begränsningar i studiens varaktighet, samt eventuell bioackumulerande egenskaper hos ämnet. För ett fullständigt skydd krävs högre osäkerhetsfaktorer.

3.4 Ytterligare effekter av bekämpningsmedel

I många fall exponeras organismer för kombinationer av kemikalier, vilket kan leda till större risk än vad som förväntas i traditionell riskbedömning för enskilda kemikalier⁶. Effekten av två ämnen kan vara additiv dvs. stämma överens med summan av de båda ämnens effekter. I andra fall kan ämnena samverka och skapa synergistiska effekter, där kombinationen av de båda effekterna resulterar i en effekt som är större än summan av effekterna. För att täcka in flera ämnens toxicitet kan ett summariktvärde anges. I dagsläget har inte dessa eventuella kombinationseffekter beaktats.

För vissa ämnen finns utöver toxiska effekter av kemikalier på akvatiska organismer också en potentiell risk för hormonella effekter eller påverkan på immunförsvaret. Dessa effekter är svåra att beakta vid beräkning av riktvärden. I dag finns inte tillräckligt utarbetade metoder

⁵ Technical guidance document finns ladda ner på ECB:s hemsida: <http://ecb.jrc.it>

⁶ Battaglin & Fairchild, 2002. *Potential toxicity of pesticides measured in midwestern streams to aquatic organisms*. Water Science and Technology 45, 95-103.

för att effekterna ska kunna omvandlas till ett kvantitativt riktvärde. I vissa fall, då studier indikerar att dessa effekter kan vara aktuella omnämns detta i ämnets riktvärdesprotokoll.

4 REVIDERING OCH UPPDATERING AV RIKTVÄRDEN

Riktvärdena kommer att uppdateras av KemI. En del av riktvärdena är preliminära. Dessa baseras på äldre utvärderingar utförda av KemI andra länders myndigheter, innan EU:s omregistreringsprogram startades. Dessa kommer att uppdateras i takt med att EU:s omregistreringsarbete fortgår. I takt med att riktvärdena uppdateras kommer nya studier att beaktas t.ex. sådana som även inkluderar effekter på hormonsystemet.

Riktvärdena kan, för vissa ämnen (främst insekticider) ligga under detektionsgränsen, vilket leder till svårigheter att hitta ämnena i ekotoxikologiskt relevanta halter. Detektionsgränserna skulle behöva sänkas betydligt.

5 ORDFÖRKLARING

Additiva effekter – Kombinerad toxicitet, den kombinerade effekten av olika ämnen överensstämmer med summan av de olika ämnenas effekter

Bioackumulering – Bioackumulerande ämnen löses bättre i fett än i vatten därför försvinner går de vattenfasen till sediment eller i biota där de kan lagras. Nedbrytningshastigheten beror på respektive matris.

BCF- Biokoncentrationsfaktor, ger värde på hur koncentrationen av ett ämne är inne i organismen, jämfört med omgivande miljö, ofta vatten.

Biomagnifikation – anrikning av ämnet uppåt i näringskedjan.

Daphnia - En vanligt förekommande familj under understammen kräftdjur

EAC-värde - Ecological Acceptable Concentration

LD₅₀ - Leathal Dose, den dos som dödar 50 % av studerad population

L(E)C₅₀ - Leathal Concentration/Effect Concentration, den koncentration som dödar eller har effekt på 50 % av studerad population

Lemna - art av vattenlevande växter tillhörande familjen andmatsväxter

log Pow = logaritmen för Pow (partitioning coefficient of octanol/water) log Pow = 3 är det samma som Pow = 1000

Mesokosmstudier - Ett konstgjort ekosystem som skapats inom- eller utomhus för att ge en mer komplex bild vid studier av exponering för ett ämne.

NOEC - No Observed Effect Concentration, bestäms genom statistisk analys och definieras som den högsta koncentrationen för vilken effekten inte signifikant skiljer sig från kontrollen

OECD - the Organisation for Economic Co-operation and Development

PNEC - Predicted No Effect Concentration

Relevant metabolit- metabolit som överskrider 10 % av tillsatt dos i nedbrytningsstudien, som inte snabbt bryts ner till en annan metabolit samt är toxisk för vattenlevande organismer.

Stöddata- Trots att studier inte kan anses fullvärdig. Avviker från guideline m.m. kan dessa ge en indikation om toxiciteten. Riktvärdet baseras aldrig på stöddata.

Synergistiska effekter - Kombinerad toxicitet, den kombinerade effekten av olika kemikalier är större än summan av de olika ämnenas effekter

TGD – Technical Guidance Document

Trofinivå - Nivå i näringskedjan

U.S. EPA - United States Environmental Protection Agency.