

Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Fakultet for miljøvitenskap og teknologi
Institutt for miljøvitenskap

Masteroppgave 2016
30 stp

Veiaavrenning av glyfosat til overflatevann – et felt-, metode- og modelleringsstudie fra Holttjern

Espen Haukeli
Harald Johannes Foslien Løvstad

Forord

Denne masteroppgaven er siste del av vårt masterstudium i Miljø- og naturressurser ved Norges Miljø- og Biovitenskapelige Universitet. Oppgaven er en del av NORWAT (Nordic Road Water), som er et FOU-program i Statens Vegvesen. Vi har tilegnet oss mye kunnskap fra NMBU som vi gleder oss til å ta med ut i arbeidslivet. Denne oppgaven tilsvarer 30 studiepoeng, og arbeidet med oppgaven har vært veldig interessant og lærerikt. Arbeidet har gitt oss god kunnskap om modellering, analyser, prøvetaking og laboratoriearbeid.

Vi vil først og fremst rette en stor takk til våre dyktige veiledere Gunnhild Riise, Ole Martin Eklo, Marit Almvik og Sondre Meland. Vi vil takke Gunnhild Riise for god hjelp under feltarbeid og generell veiledning. Gunhild har alltid hatt tid til å bistå og komme med faglig hjelp. Ole Martin Eklo har vært en viktig støttespiller under feltarbeidet, og for Harald i modelleringsarbeidet. Han har mye kunnskap og god formidlingsevne som han har delt med oss både dag og natt (bokstavelig talt). Tusen takk også til Marit Almvik som har hjulpet, veiledet og også utført analyser på laboratoriet ved NIBIO. Vil også takke Sondre Meland som har vært vår kontaktperson i Statens vegvesen, han har gitt god veiledning og hjulpet oss å få tak i sentrale kontaktpersoner.

Vi vil også rette en takk til overingeniør Johnny Kristiansen ved IMV for hjelp og veiledning både i felt og på laboratoriet. En takk også til Irene E. Eriksen Dahl og Nina O. Svendsen for å ha kjørt analyser på laboratoriet for oss. Takk til Renate Petersson og Åsmund Røseid for nyttig informasjon vedrørende Statens vegvesens kontrakter og generell informasjon om sprøyting, Kai Berggren i Statens vegvesen for bilder og Pauline Mulder i Mattilsynet for oppdatert informasjon vedrørende sprøyting.

Til sist vil vi rette en stor takk til Statens vegvesen for økonomisk støtte og finansiering av oppgaven!

Ås, 24. Mai 2016

Sammendrag

Glyfosat er det plantevernmiddelet som det blir brukt mest av i Norge. Det inngår i en rekke preparater og gjennomsnittlig årlig omsetning av glyfosat fra 2007 til 2011 var ca. 300 tonn av totalt ca. 750 tonn plantevernmidler (Mattilsynet 2012). Langs norske veier har det lenge vært tillatt å sprøyte med plantevernmidler under rekkverket på vegskulderen for å holde vegetasjonen nede. Det finnes flere plantevernmidler som brukes til dette formålet, men glyfosat er det som blir hyppigst brukt. Langs norske veger ble det i 2014 brukt 4,2 tonn glyfosat (aktivt stoff), mens det i 2015 «kun» ble brukt 2,3 tonn. Det eksisterer ikke risikovurderinger for eventuell avrenning av glyfosat til veinære vannforekomster i Norge. Derfor har denne oppgaven til hovedhensikt å vurdere risiko for avrenning av ugressmiddelet glyfosat fra et vegområde som sprøytes, i nærheten av vannforekomsten Holtjern. Glyfosat har sterk sorpsjon til jord, spesielt leire, jern og aluminiumhydroksider. Innhold av organisk materiale er også av stor betydning for sorpsjonen. På grunn av den sterke bindingen til jord, vil avrenningen av glyfosat i hovedsak være knyttet til partikkelbundet overflateavrenning og erosjon. Plantevernmidler kan lekke ut i vann og dermed utgjøre en miljørisiko for vannlevende organismer. I tidligere undersøkelser er det funnet flere tilfeller av gjenværende plantevernmiddelrester i vann. Toksisiteten til plantevernmidler uttrykkes gjennom miljøfarlighetsverdier (MF-verdier). MF-verdier sier altså noe om hvor giftig plantevernmidler er for organismer. Disse verdiene blir sammenlignet med våre målte/predikerte verdier for glyfosat, og dermed gjøres en risikovurdering. For å undersøke forekomsten av glyfosat og AMPA er det i denne oppgaven foretatt både feltundersøkelser (jord, vann og sediment) og modellering med PRZM 5. Problemstillingen for feltstudien i oppgaven å se om det blir gjort funn av glyfosat og AMPA i jord, vann og sedimentprøvene fra Holtjern. Resultatene fra feltstudien viser at det kun ble funnet lave konsentrasjoner av glyfosat i jord. Det høyeste konsentrasjonen ble funnet under rekkverk på veiskulderen (121,1 ng/g glyfosat og 423 ng/g AMPA). I overflatevann var den høyeste konsentrasjonen av glyfosat funnet midt mellom innløpet og utløpet til Holtjern (0.0196 µg/L). For AMPA ble den høyeste konsentrasjonen funnet ved innløpet (0.0275 µg/L). Oppgaven omfatter også metodeutvikling for ekstraksjon av glyfosat i jord som en del av problemstillingen. Til metoden ble det testet med forskjellige løsninger (KOH, Na₂-tetraborat og MQ-vann) i fast fase ekstraksjon med MIP (Molecularly Imprinted Polymers)-påføring. Metoden ga lav gjenfinning i spiket jord; 2,77% glyfosat, sannsynligvis tapes mye gjennom prøveopparbeidelsen. Gjenfinningen var høyest med vannekstraktet på 53,2% for glyfosat og

29,4% for AMPA. Gjenfinning med tetraboratekstraktet for glyfosat var lav (5 - 6,9 %). For AMPA var gjenfinningen med tetraborat høyere (8,3 – 20,6%).

Som en del av risikovurderingen og for å vurdere modellens egnethet for å beskrive situasjonen ved Holttjern, ble eksponeringen av glyfosat og AMPA simulert. Tilpasning mot målte data ble undersøkt ved manipulering av sensitive parametre som sorpsjon, Curve Number, nedbør i forhold til sprøyting og sprøytet areal i forhold til størrelsen på nedbørsfeltet. Resultatene fra modelleringen kan deretter sammenlignes opp mot MF-verdier (miljøfarlighetsverdier) og ADI (Anbefalt Daglig Inntak) for å si noe om risikovurderingen av Holttjern. Pearsons korrelasjonskoeffisient viste en sterk positiv sammenheng ($r = 0.57$) mellom nedbør- og avrenningsmengde av vann (figur 35 og 36). MF-verdien for den vannlevende algearten «*Skeletonema costatum*» er 28 µg/L, og simulering av Cropped Area Fraction med henholdsvis halvering og dobling av størrelsen viste at gjenfinningen av glyfosat lå i størrelsesordenen 0.13 – 0.52 µg/L. Dette er langt unna laveste MF-grense for alger (figur 48). Simuleringer for glyfosat med Curve Number hvor CN = 99 viser også at gjennomsnittskonsentrasjonen av glyfosat ikke overstiger MF-verdien for «*Skeletonema costatum*». CN = 99 gir gjennomsnittlig konsentrasjon på 2.77 µg/L (figur 46). I modellen var den høyeste gjennomsnittskonsentrasjonen for glyfosat og AMPA i overflatevann henholdsvis 0.26 µg/L (figur 42) og 0.0013 µg/L (figur 45), mens gjennomsnittskonsentrasjonen for feltstudiet ved Holttjern viste henholdsvis 0.0158 µg/L og 0.0186 µg/L. Muligens er ulikheter i sorpsjonsisoterm, halveringstid i vann, sprøytetidspunkt og sprøytet dose viktige faktorer som kan forklare årsaken til forskjellene i resultatene for overflatevann mellom modelleringen og feltarbeidet. Akseptabelt daglig inntak (ADI) for glyfosat 0.1 mg/kg kroppsvekt. Med disse simuleringsresultatene og feltobservasjoner fra Holttjern til grunn, kan man konkludere med at verken glyfosat eller AMPA overstiger miljøfarlighetsverdiene for akvatiske organismer eller ADI for mennesker.

Abstract

Glyphosate is the most widely used pesticide in Norway. Glyphosate is the main ingredient in several pesticide products, and average annual sales of glyphosate from 2007 to 2011 was approximately 300 tons, out of a total of 750 tons pesticides (Mattilsynet 2012). For a long time it has been allowed to use pesticides under roadside barriers to keep the vegetation short along Norwegian roads. There are several pesticides used for this purpose, but glyphosate is the pesticide most commonly used. In 2014 it was used 4.2 tons of glyphosate (active ingredient) along Norwegian roads, while it was "only" used 2.3 tons in 2015. Risk assessment for glyphosate runoff to water bodies which is near roads does not exist in Norway. Therefore the main purpose of this thesis is to assess the risk of glyphosate runoff from a sprayed road area, near the water body Holttjern. Glyphosate has strong adsorption to soil, especially clay, iron and aluminum. Contents of organic matter in soil is also of great importance for sorption. Because of glyphosate's strong bond to the soil, there will be mainly particle bound runoff and erosion. Pesticides can leach into the water and thus pose an environmental risk to aquatic organisms. In previous studies it has been found several cases of pesticide residues in water. The toxicity of pesticides is expressed by environmental risk index (MF-values). These values are compared to our measured / predicted values for glyphosate and AMPA (risk assessment). In this thesis it is used both field surveys (soil, water and sediment) and modeling with PRZM 5 to examine the finding of glyphosate and AMPA. The approach to the problem for the field surveys is to see if there is glyphosate and AMPA in soil, water and sediment samples from Holttjern. The results of the field study shows only low concentrations of glyphosate in soil. The highest concentrations in soil was found under the road barrier (121.1 ng/g of glyphosate and 423 ng/g of AMPA). In surface water, the highest concentration of glyphosate (0.0196 mcg/L) was found in the middle of Holttjern (in between the inlet and outlet). For AMPA the highest concentration was found at the inlet (0.0275 mcg/L). Another approach to the problem in this thesis is development of methods for extraction of glyphosate in soil. The methods will be tested with different solutions (KOH, Na₂ tetraborate and MQ-water) in the solid phase extraction with MIP application. The method gave low retrieval in spiked soil (2.77% glyphosate), and probably much of it was lost through the sample preparation. The retrieval was highest with the water extract (53.2% for glyphosate and 29.4% for AMPA). The retrieval with tetraborate extract for glyphosate was low (5 - 6.9%). For AMPA the retrieval with tetraborate was slightly higher (8.3 to 20.6%).

As a part of the risk assessment, and to assess the suitability of the model to describe the situation at Holttjern, the exposure of glyphosate and AMPA was simulated. The measured data was examined by manipulation of sensitive parameters such as sorption, Curve Number, precipitation compared to spraying and sprayed area relative to the size of the catchment area. Then the results will be compared with environmental risk index (MF-values) and ADI (Acceptable Daily Intake). Pearson's correlation coefficient showed a strong positive correlation ($r = 0.57$) between precipitation and runoff amount of water (Figure 35 and 36). The MF-value for the aquatic algae species "*Skeletonema costatum*" is 28 mcg/L, and simulation of Cropped Area Fraction with respectively halving and doubling the size, showed that the retrieval of glyphosate was in the order of 0.13 to 0.52 mcg/L (figure 48), which is far away from the lowest MF-value for algae. Simulations of glyphosate with Curve Number as high as $CN = 99$, also shows that the average concentration of glyphosate does not exceed the MF-value of "*Skeletonema costatum*". $CN = 99$ gives the average concentration of 2.77 mcg/L (figure 46). For the modeling, the highest average concentration of glyphosate and AMPA in surface water respectively 0.26 mcg/L (figure 42) and 0.0013 mcg/L (figure 45), while the average concentration for the field study of Holttjern showed respectively 0.0158 mcg/L and 0.0186 mcg/L. Probably, the differences in sorption isotherms, half-life in water, injection timing and injection dose are important factors that could explain the differences in the results for surface water between modeling and field work. Acceptable daily intake (ADI) for glyphosate is 0.1 mg/kg body weight. With these simulation results and field observations from Holttjern, one can conclude that neither glyphosate or AMPA exceed the MF-values for aquatic organisms or ADI for humans.

Innholdsfortegnelse

Forord	2
Sammendrag	3
Abstract.....	5
1 Innledning.....	9
1.1 Formål med oppgaven.....	13
2 Teori	15
2.1 Bakgrunn og egenskaper ved glyfosat.....	15
2.2 Metode for ekstraksjon av glyfosat og AMPA fra vann og jord	17
2.3 Bruk av modelleringsverktøy for simulering av plantevernmidler	18
2.4 Risikovurdering av plantevernmidler	26
3 Områdebeskrivelse	28
3.1 Holtstjern innsjø.....	28
3.2 Holtstjerns nedbørsfelt	29
4 Materiale og metode.....	31
4.1 Feltarbeid	31
4.1.1 Prøvetaking ved Holtstjern	31
4.2 Laboratoriearbeid.....	33
4.2.1 Jord- og sedimentanalyse.....	33
4.2.2 Vannanalyser	35
4.2.3 ICP-analyse fra vann, jord og sediment.....	37
4.2.4 Metodeutvikling for analyse av glyfosat i jord og sediment	37
4.3 Modellering.....	44
4.3.1 Input av parametere i SWCC	44
4.3.2 Modelltilpassing.....	50
4.3.3 Beregning av konsentrasjon av glyfosat/AMPA i Excel	50
4.4 Forbruk av glyfosat langs veger i Norge.....	51
4.5 Statistiske tester	51
5 Resultater	53
5.1 Feltarbeid	53
5.1.1 Jord og sedimentanalyser	53
5.1.2 Vannanalyser	56
5.1.3 Påvisning av glyfosat og AMPA i jord og sediment ved Holtstjern.....	57

5.1.4	Påvisning av glyfosat og AMPA i vann ved Holttjern	57
5.2	Metodeutvikling (laboratorium).....	58
5.3	Modellering.....	61
5.3.1	Utarbeidelse av resultater fra tidsseriefil (ZTS-fil).....	61
5.4	Forbruk av glyfosat langs norske veier	72
6	Diskusjon	74
6.1	Feltarbeid	74
6.1.1	Jord- og sedimentanalyser ved Holttjern	74
6.1.2	Vannanalyser ved Holttjern.....	75
6.1.3	Påvisning av glyfosat i jord og sediment ved Holttjern.....	75
6.1.4	Påvisning av Glyfosat og AMPA i vann ved Holttjern.....	76
6.2	Metodeutvikling (laboratorium).....	77
6.3	Modellering.....	79
6.3.1	Sammenligning av nedbør- og avrenningsmengde	79
6.3.2	Glyfosats og AMPAs avrenningskonsentrasjoner i modellen sammenlignet med tidligere avrenningsforsøk.....	80
6.3.3	Variasjon av parameterne Kd, Curve Number og «Cropped area fraction» og dets betydning for påvisning av glyfosat og AMPA i overflatevann	81
6.3.4	Usikkerhetsmomenter ved modellering	83
6.4	Forbruk av glyfosat langs veger i Norge – oversikt for årene 2014 og 2015	86
6.5	Ny forskrift om glyfosat – strengere regler i praksis?.....	87
6.6	Risikovurdering for glyfosat	90
7	Konklusjon	94
8	Referanser	96
9	Vedlegg.....	101

1 Innledning

Langs norske veier har det lenge vært tillatt å sprøyte med plantevernmidler under vegskulder for å holde vegetasjonen nede. Langs autovernet er det nemlig krevende å klippe, og sprøyting ble sett på som en enklere løsning. Det er egentlig et generelt forbud mot sprøyting langs vei, men driftskontrakten åpner for unntak for steder det er vanskelig å komme til med kantklipper. Det finnes flere plantevernmidler som brukes til dette formålet, men glyfosat er det som blir hyppigst brukt. Glyfosat fjerner nemlig alt ugress, årsaken til dette er stoffets bredspektrede egenskaper (ikke-selektivt) (Helsebiblioteket 2013). I 2014 og 2015 ble det brukt henholdsvis 4246,8 kg og 2301,4 kg glyfosat (aktivt stoff) langs norske veier (Statens Vegvesen, ELRAPP 2015). I 2015 ble det regelendringer ang. sprøytingen (2015-05-06-455 Forskrift om plantevernmidler) og dette førte til strengere regler for sprøyting i nærheten av vannforekomster. I tillegg sier regelverket at glyfosat ikke lenger skal være et «ukritisk førstevalg», og at andre metoder bør benyttes om mulig. Sprøytingen av glyfosat foregår ved kontraktinngåelse med entreprenør. En normal kontrakt varer i 5 år, og det tar derfor noen år før disse alle kontraktene får implementert det nye regelverket (Eide 2014).



Figur 1: Sprøyting under vegskulder på et vegstrekk langs Fv 460 Vigeland – Spangereid (Kai Berggren 2012).

Plantevernmidler godkjennes av Mattilsynet i Norge (JOVA 2008). I 2016 er det 116 godkjente ugressmidler, og av disse inneholder 30 stk. glyfosat (Mattilsynet 2016). Sammenlignet med andre land i Europa er bruken av plantevernmidler liten i Norge. I en rapport utgitt i 2003 ble det anslått at Norges bruk av plantevernmidler lå i spekteret 0.8 – 1 kg per hektar. Dette er

omtrent det samme som Sverige (0.7 kg/ha) og Finland (0.6 kg/ha) som det kan være naturlig å sammenligne seg med på grunn av relativt likt klima, men klart lavere enn sydligere land som Italia, Kypros og Nederland (ca. 14 kg/ha) (JOVA 2008). Denne statistikken varierer noe fra år til år, for i en oversikt fra år 2000 ble Norges forbruk anslått til 0.4 kg/ha, mens Sverige og Finlands forbruk var henholdsvis 0.6 kg/ha og 0.5 kg/ha (NationMaster 2000).

Plantevernmidler kan lekke ut i vann og dermed utgjøre en miljørisiko for vannlevende organismer. Etter at et plantevernmiddel er sprøytet utover målstedet og hatt sin tilsiktede virkning, bør det ideelt sett forsvinne fra det biologiske systemet (jord, overflatevann og grunnvann). Det er derimot funnet flere tilfeller av gjenværende plantevernmiddelrester. Selv om man har funnet rester i vann, er det ikke gitt at vannlevende organismer tar skade. For å vurdere risikoen for miljøfarlighet for plantevernmidler setter man opp en modell som beregner sannsynligheten for eksponering, opp mot toksisiteten til plantevernmiddelet (Stenrød et al. 2014).

For å sikre god miljøtilstand i vann (både overflatevann og grunnvann) har det blitt utarbeidet en felles vannforvaltning i EU kalt Vanddirektivet. Norge følger denne forvaltningen gjennom EØS-avtalen og Vannforskriften. Hovedmålet for Vannforskriften er å sørge for god beskyttelse og bærekraftig bruk av vannforekomstene. Dette blir målt ved at hver vannkilde defineres ut i fra hvor god den økologiske og kjemiske tilstanden er i vannet. Dette måles ut ifra naturtilstanden (ikke antropogen påvirkning), og Norges mål er at alle vannforekomster i landet skal ha god økologisk og kjemisk tilstand innen 2021. Kommuner som har vannforekomster uten tilfredsstillende krav til god kvalitet, må utarbeide tiltaksplaner for å nå dette målet (Vannportalen 2015).

Selv små avrenningsmengder av plantevernmidler til vann kan føre til at den kjemiske tilstanden ikke blir regnet som bra nok. Derfor overvåkes rester av plantevernmidler i vannmiljøet i Norge nøye. JOVA-programmet (Program for jord- og vannovervåking i landbruket) har til hensikt å drive nasjonal overvåking av landbruksdominerte nedbørsfelt. Nedbørsfeltene som undersøkes representerer de viktigste jordbruksområdene i Norge med tanke på klima, jordsmonn og drift, og det analyseres for næringsstoffer og partikler som blir brukt i jordbruket. På bakgrunn av analyser og forskning i JOVA-programmet utarbeides tiltaksanalyser som brukes til oppfølging av EUs rammedirektiv for Vann gjennom Vannforskriften. Hvis det blir funnet plantevernmiddelrester i vannforekomstene som JOVA overvåker, blir det foretatt en risikovurdering ut ifra hvor miljøfarlig hvert enkelt

plantevernmidler er. Mattilsynet bruker dessuten også resultatene fra JOVA-programmet til godkjenning av plantevernmidler (NIBIO 2015a) (NIBIO 2014b).

Toksisiteten til plantevernmidler uttrykkes gjennom miljøfarlighetsverdier (MF-verdier). Disse dannes på bakgrunn av toksisitetmålinger. Målet for JOVA-programmet er at ingen prøver fra vannforekomstene skal overstige MF-verdien for hvert enkelt plantevernmiddel. Miljøfarlighetsverdiene for glyfosat blir beregnet ut ifra den mest følsomme arten i økosystemets toleranse ovenfor plantevernmiddelet (Stenrød et al. 2014). For glyfosat er det alger av typen "*Skeletonema costatum*" som er den mest sensitive arten. Verdier på 280 µg/l er den laveste observerte verdien som har vist at 50% av populasjonen i en kronisk-toksisitetstest dør (LC50). På grunn av usikkerhet ved forsøkene velger man å bruke en usikkerhetsfaktor på 10, 100 eller 1000 avhengig av hvor godt dataene er dokumentert. For glyfosat fører dette til at den laveste observerte verdien divideres med 10, slik at MF-verdien for glyfosat for alger blir $280 \mu\text{g/l} / 10 = 28 \mu\text{g/l}$ ved kronisk eksponering (NIBIO 2015b). En oversikt over ulike arters MF-verdier for glyfosat og AMPA finnes i vedlegg 3.

Glyfosat bindes sterkt til jorden og mobiliteten til glyfosat er lav (Almvik et al. 2005). Allikevel finner man rester etter glyfosat og nedbrytningsproduktet AMPA i flere overflatevann, og særlig er innholdet høyt etter nedbørshendelser rett etter sprøyting (Almvik et al. 2005).

Sorpsjonen av glyfosat til jord er høy, og etter at glyfosat har blitt sprøytet ut er det sorpsjonskoeffisienten som styrer glyfosats videre skjebne i miljøet. Sorpsjonskoeffisienten styrer både mobiliteten og den mikrobielle nedbrytningen (sterk binding gjør glyfosat mindre mobilt og bindingen gjør at det blir mindre biotilgjengelig og vanskeligere for mikroorganismene å komme til). På bakgrunn av dette er sorpsjonskoeffisienten en svært nyttig parameter for å avgjøre risikoen for dispersjon (spredning) av glyfosat i miljøet og mulig forurensing av overflatevann (Dollinger et al. 2015).

Data fra JOVA-programmet i perioden 1995 – 2006 viste at det ble funnet glyfosat i 92% av prøvene (72 av 78 prøver) i elver og bekker. Den høye prosentandelen kan muligens skyldes få prøver, men det tyder også på at glyfosat er et meget persistent plantevernmiddel. Gjennomsnittskonsentrasjonen av glyfosat var 0.15 µg/l og den maksimale konsentrasjonen var 4 µg/l. MF-grensen er på 28 µg/l, og det var altså ingen av prøvene i perioden som oversteg denne grensen (JOVA 2008).

Hvor mye plantevernmidler som ble funnet i JOVA-programmet varierte mellom hver lokalitet, og andelen jordbruksareal i nedbørsfeltet og mengde plantevernmiddel brukt ser ut til å være en avgjørende faktor for dette. Ikke minst er det variasjoner i værforhold, og et tørt klima vil for eksempel føre til mindre avrenning og dermed mindre påvisning av plantevernmidler i vannforekomstene. Det er også slik at de høyeste konsentrasjonene av plantevernmidler påvises like etter sprøytetidspunktet ved mye nedbør. En annen faktor som kan være viktig med tanke på dispersjon av plantevernmidler til vann er vindavdrift ved sprøyting (JOVA 2008).

PRZM5 (Pesticide Root Zone Model) er et datamodelleringsprogram utviklet av EPA US. Programmet brukes for risikovurdering av plantevernmiddel-eksponering for mennesker og miljøet (EPA 2016). I EU brukes modellen for godkjenning av plantevernmidler i overflatevann (Eklo et al. 2008). Tidligere simuleringer med PRZM3 gjort ved Bioforsk /NIBIO har vist at det er særlig Kd og Curve Number som modellen er sensitiv for (Eklo et al. 2008). I denne oppgaven brukes PRZM5, som for øvrig ikke har blitt brukt i simuleringer ved Bioforsk/NIBIO tidligere, derfor er det interessant å se hvordan modellen håndterer disse parameterne.

Ved siden av modelleringen ble det også utført analyser på laboratoriet fra feltprøver hentet ved Holttjern. Prøvene ble analysert ved avdeling Pesticider og naturstoffkjemi ved NIBIO. Det ble også testet ut en ny metode for ekstraksjon av glyfosat og AMPA. Bakgrunnen for dette er at det er behov for en ny ekstraksjonsmetode for glyfosat og AMPA i vann og jordprøver som er selektiv, rask og som reduserer bruken av diklormetan. Metoden som anvendes på vannprøver i dag har betegnelsen M59, og bruker nemlig store mengder diklormetan. Diklormetan er flyktig og har kreftfremkallende egenskaper. Det er derfor interessant å se på andre muligheter for ekstraksjon. For jordprøver anvendes metode ME06 med HPLC-flourescensdetektor, og denne er for lite sensitiv (deteksjonsgrense 240 ng/gram for glyfosat). Det er derfor nødvendig å utvikle en mer sensitiv metode for å kvantifisere glyfosat og AMPA i LC-MS/MS.

1.1 Formål med oppgaven

Det eksisterer ikke risikovurderinger for eventuell avrenning av glyfosat til veinære vannforekomster i Norge. Derfor har denne oppgaven til hovedhensikt å vurdere risiko for avrenning av ugressmiddelet glyfosat fra et vegområde som sprøytes, i nærheten av en vannforekomst. Lokaliteten som ble valgt til denne oppgaven var Holttjern på Fylkesvei 120 i Enebakk kommune (mer om dette i områdebeskrivelse i kapittel 3).

For å undersøke risikoen for veiavrenning og forbruket av glyfosat har vi delt inn oppgaven i tre deler med tilhørende problemstillinger:

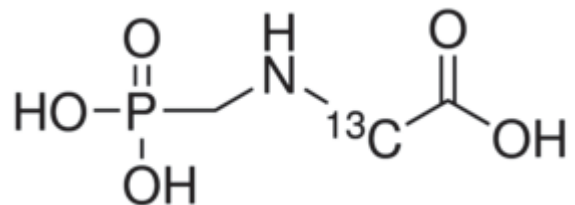
- En feltstudie hvor en sprøytet veistrekning langs Holttjern undersøkes for avrenning og påvisning av glyfosat og AMPA. Dette gjøres ved å analyser jord, sediment og vannprøver fra Holttjern. Det vil også bli testet en ny metode for ekstraksjon av glyfosat uten derivatisering. Denne metoden reduserer bruken av diklormetan og er i tillegg mer sensitiv. Det vil også bli tatt jord-, vann- og sedimentanalyser fra Holttjern for å kartlegge jordparametere og vannkvaliteten, og hvilken betydning de har for avrenning. Problemstilling for feltstudien i oppgaven som det ønskes å finne svar på er hvor stor avrenning og påvisning det er av glyfosat og AMPA i jord, sediment og vann etter sprøyting, og gjenfinning fra metodeutviklingen for ekstraksjon av glyfosat og AMPA i jord.
- En modelleringsstudie for å vurdere risikoen for avrenning av glyfosat og nedbrytningsproduktet AMPA. Dette gjøres ved en ny versjon av modellen, dvs. PRZM 5, med et nytt skall kalt Surface Water Concentration Calculator (SWCC). Modelleringen er en eksponeringsvurdering, som inngår i en risikovurdering. Det skal sees på hvordan denne modellen er i stand til å beskrive situasjonen på Holttjern. For å få en best mulig beskrivelse av avrenningen, vil problemstillingen bli å manipulere med parametere som en fra før kjenner til som sensitive, som for eksemel sorpsjon (K_d) og Curve Number, nedbør i forhold til sprøyting og sprøytet areal i forhold til størrelsen på nedbørsfeltet, og dermed se hvor mye glyfosat og AMPA som gjenfinnes i overflatevann og sammenligne dette opp mot MF-verdier og ADI (Anbefalt Daglig Inntak). Det vil i oppgaven bli lagt hovedvekt på glyfosat.
- Oversikten over bruk av glyfosat langs norske veier er dessuten mangelfull, og det skal derfor gis en kort oppdatering på forbruket i Norge for 2014 og 2015. I tillegg vil

den nye forskriften om glyfosat fra 2015 bli diskutert, og det vil bli sett på et alternativ til sprøyting langs veg.

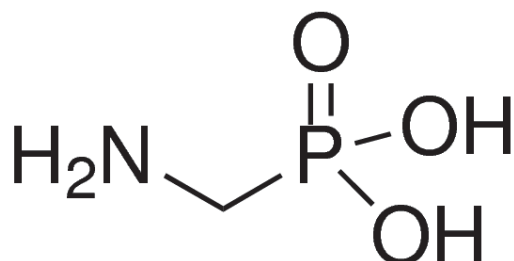
Til slutt skal vi sammenligne gjenfinningsresultatene av glyfosat og AMPA fra feltstudiet og modelleringen for overflatevann, og dermed forsøke å konkludere med hvor stor risikoen er for avrenning av glyfosat. I modelleringen er fokuset på overflatevann, mens det i resultatene fra feltarbeidet også vil bli sett på glyfosat og AMPA i jord.

2 Teori

2.1 Bakgrunn og egenskaper ved glyfosat



Figur 2: Strukturformelen til Glyfosat (Sigmaaldrich 2016)



Figur 3: Strukturformelen til det primære nedbrytningsproduktet aminomethylphosphonic acid, AMPA (Sigmaaldrich 2016)

Tabell 1: Fysikalske og kjemiske parametere for glyfosat (Dollinger et al. 2015).

Formel	C ₃ H ₈ NO ₅ P
Molekylvekt	169,1 g/mol
Vannløselighet	11,6 g/l ved 25 ° C
Damptrykk	1.31x10 ⁻² (mPa) ved 25 ° C
Sorpsjonskoeffisienter i jord	33 og 76 dm ³ /kg i hhv. sandjord og leirjord
pKa1 - pKa2-pKa3	2,2-5,5-10.2

Glyfosat er et plantevernmiddel som første gang ble tatt i bruk i 1974 (Dollinger et al. 2015). På grunn av dets bredspektrede egenskaper ble middelet raskt svært populært. Glyfosat er det plantevernmiddelet som brukes mest for bekjemping av ugress både i Norge (Mattilsynet 2012) og på verdensbasis (Dollinger et al. 2015). Mellom 2007 og 2011 ble det i Norge omsatt 750 tonn plantevernmiddel, hvorav 300 tonn var glyfosat. Glyfosat virker ved å hemme et enzym i plantens aminosyresyntese, noe som fører til at plantens vekst stoppes ((Mattilsynet 2012);

(Schuette 1998); (Tu et al. 2001)). Jordbruksselskapet Monsanto hadde frem til år 2000 patent på salg av glyfosat til sprøyting under varenavnet RoundUp. I dag finnes det mange alternativer, blant annet: Rodeo, GlyPro, Accord, Glyphomax, Touchdown, og konkurransen er dermed økt (Tu et al. 2001).

På grunn av ladningsforskjell bindes glyfosat godt til jord, og særlig leire (Tu et al. 2001). En annen viktig faktor for binding av glyfosat er jordens kationbyttekapasitet. (Almvik et al. 2005). Jordsmonn som er rikt på fosfat fører til redusert binding av glyfosat. Dette er fordi jordpartiklene har samme bindingssete for glyfosat og fosfat, noe som fører til økt konkurranse om bindingssetene ((Almvik et al. 2005); (Mattilsynet 2004)). Områder med fosfatrik jord hvor det sprøytes med glyfosat vil derfor ha mye større sannsynlighet for avrenning av glyfosat til vannkilder. Innholdet av og sammensetningen av organisk materiale i jorden er også av betydning for binding av glyfosat (Almvik et al. 2005).

Nedbrytingen av glyfosat skjer ved mikrobiell omdanning, og nedbrytningsproduktet er AMPA (Aminomethylphosphonic acid) ((Schuette 1998); (Almvik et al. 2005); (Tu et al. 2001)). AMPA har en kjemisk struktur som ligner glyfosat og den kjemiske formelen er $\text{CH}_6\text{NO}_3\text{P}$. Både AMPA og glyfosat er ansett som lite giftige og med lignende risikoprofiler for toksisitet (WHO 2005). AMPA brytes langsommere ned i miljøet enn glyfosat. Årsaken til langsom nedbrytning er at AMPA bindes sterkere til jord enn glyfosat. Derfor er AMPA mindre tilgjengelig for biologisk nedbrytning (Mattilsynet 2004). Halveringstiden for nedbrytning av glyfosat varierer mellom 3-174 dager i jorden, mens i vann er halveringstiden 2-91 dager, med et gjennomsnitt på henholdsvis 60 og 14-70 dager ((Almvik et al. 2005); (Tu et al. 2001)). Årsaken til de store variasjonene i halveringstid skyldes de forskjellige egenskapene til jorden, vannmiljøet og de klimatiske forholdene, samt at glyfosat følger et bifasisk nedbrytningsmønster. Nedbrytingen foregår gjennom to faser. Den første fasen foregår hurtig og halveringstiden strekker seg til 2-3 uker, mens fase to kan vare over 100 dager. Glyfosat kan foreligge i enten løst eller bundet form i jorden. En sannsynlig forklaring er derfor at løst glyfosat brytes ned raskt, mens glyfosat i bundet form brytes saktere ned på grunn av mindre tilgjengelighet for mikroorganismene. (Almvik et al. 2005). I Norge er det relativt lave jordtemperaturer. Dette er trolig en årsak til at glyfosat brytes saktere ned enn i mange andre land i Europa. Dessuten består norsk jord av mer betydelige humusmengder, og følgelig vil glyfosat bindes til humus, med lengre nedbrytningstid som resultat (JOVA 2008).

Glyfosat har fått en ADI (Akseptabelt Daglig Inntak) på 0.1 mg/kg kv/dag for mennesker ut ifra ufrivillige tilfeller med forgiftning eller hudirritasjon. EFSA (European Food Safety Authority 2015) konkluderte i en rapport fra 2015 med at glyfosat ikke er kreftfarlig for mennesker. Bakgrunnen for denne konklusjonen er alle tilgjengelige studier gjort på fagfeltet. IARC (International Agency for Research on Cancer) har tidligere utgitt en rapport hvor konklusjonen ble at glyfosat trolig er kreftfremkallende. EFSA er uenig i denne konklusjonen og påpeker at studieutvalget er for lite, samt at ikke alle studiene er utført etter godkjente standarder. EFSA's konklusjon vil bli tatt i betraktning av EU-kommisjonen og dermed blir det avgjort om glyfosat fortsatt skal få være tillatt i plantevernmidler fremover (Mattilsynet 2015). For pattedyr har det kun blitt påvist øyeirritasjon ved dyreforsøk, men ingen tilfeller av allergi eller hudirritasjon. Glyfosat antas å ha lav akutt giftighet for dyr da det ikke er funnet noen tegn på kreft, reproduksjonsskader, genskader eller skader på nervesystemet ((Mattilsynet 2012); (Schuette 1998)). På bakgrunn av dette er det verken farlig for mennesker eller pattedyr å oppholde seg i et område sprøytet med glyfosat, men det anbefales allikevel å vise forsiktighet med ferdsel i et nysprøytet område for barn og pattedyr, så lenge området fortsatt er vått etter sprøytingen (Mattilsynet 2012). Videre viser glyfosat ingen tegn til bioakkumulering i verdikjeden for mat for dyr (Schuette 1998).

For vannlevende organismer kan glyfosat være skadelig, og det er derfor strengere regler angående bruk av disse preparatene i nærheten av vannkilder (Almvik et al. 2005). Glyfosat regnes som moderat giftig for fisk og meget til moderat giftig for alger. I et forsøk utsatte man regnbueørret (LC50: 120 mg/L) og blågjellet solabbor (LC50: 86 mg/L) for ulike konsentrasjoner av glyfosat i vann over 2 uker, og man observerte gjelleskader ved 5 mg/L og leverskader ved 10 mg/L. LC50 er altså den konsentrasjonen av glyfosat i vann som fører til at 50% av individene dør. (Tu et al. 2001).

2.2 Metode for ekstraksjon av glyfosat og AMPA fra vann og jord

Glyfosat og AMPA er vanskelig å analysere på grunn av deres fysiske og kjemiske egenskaper (lav flyktighet, høy vannløselighet og fravær av kromoforer). Dette gjør det vanskelig å analysere glyfosat og AMPA i LC og GC MS/MS uten derivatisering (Martins-Junior et al. 2009). Metoden beskrevet i denne oppgaven er ekstraksjon av glyfosat i jord og vann med bruk av AffiniMIP® SPE og direkteanalyse av uderivatisert glyfosat og AMPA. Dette gjør metoden mer reproducerbar. De fleste laboratorier derivatiserer glyfosat med Fluorenylmethyloxycarbonyl (FMOC)-reagens før analyse, noe som gjør analysene mindre

reproduserbare. MIP-ekstraksjon vil både oppkonsentrere og rense vannprøven. Den tar også opp C-13 merkede analytter av glyfosat og AMPA. Rensing med MIP kan være nyttig fordi ekstraksjonsmiddel som kaliumhydroksid (KOH), pH 13 koekstraherer mye humus og andre forstyrrelser som påvirker LC-MS/MS analysen.

2.3 Bruk av modelleringsverktøy for simulering av plantevernmidler

Modellering og valg av modell

Det finnes mange modeller som blir brukt til å estimere risiko ved bruk av plantevernmidler i EU ((Eklo et al. 2008); (ESDAC 2012)). FOCUS (Forum for the Co-ordination of pesticide fate models and their Use) er en gruppe som ble dannet i samspill mellom EU og tilvirkere av plantevernmidler for å utvikle felles retningslinjer for bruk av modeller for simulering av plantevernmidler. For overflatevann har FOCUS-gruppen valgt ut spesifikke modeller som brukes avhengig av type forurensing. Modellene som er utvalgt er: MACRO for estimering av dreneringsforhold, PRZM for estimering av avrenning (ESDAC 2012), mens TOXSWA egner seg best for bestemmelse av plantevernmiddelets skjebne i selve vannforekomsten (både vann og sediment) (Beltman et al. 2006). Siden denne oppgaven skal fokusere på avrenning er det naturlig å velge PRZM til modelleringsarbeidet.

Modellering i PRZM5 og SWCC

PRZM5 er en endimensjonal hydrologisk modell som blir brukt for å simulere kjemiske stoffers bevegelse langs overflaten og i umettet sone av jorden. Modellens hydrologiske komponent baserer seg på bruk av "SCS Curve Number Method" for beregning av avrenning og "Universal Soil Loss Equation" for beregning av erosjon. Vannbalansen i modellen styres av avrenning, evapotranspirasjon, irrigasjon og nedbør (Young & Fry 2014).

Kjemisk sorpsjon av plantevernmiddel til jord beskrives i modellen ved hjelp av en fordelingskoeffisient (distribution coefficient). Sorpsjon kan uttrykkes som fordelingskoeffisienten K_d eller som Freundlich sorpsjonsisoterm ofte betegnet som K_f . Fordelingskoeffisienten K_d er basert på en lineær sammenheng mellom løst og bundet plantevernmiddel, det vil si at K_d ikke endres om konsentrasjonen øker. Freundlich sorpsjonsisoterm derimot er logaritmisk og tar hensyn til at fordelingen mellom løst og bundet plantevernmiddel endres med konsentrasjonen. Ifølge Ole Martin Eklo gir en modell som

beskriver bindingen med Freundlich isotherm en bedre beskrivelse av virkeligheten fordi man antar at mengden plantevernmiddel som brukes har noe å si for hvor mye som bindes til jorden, altså at sammenhengen ikke alltid er lineær. K_d er mengden plantevernmiddel bundet til jordpartiklene dividert med mengden plantevernmiddel i vannfasen. K_d er en brøk som viser at jo mer som bindes i jorden, jo større blir tallet (personlig meddelelse, 2016). I denne masteroppgaven er dette tatt hensyn til ved å velge Freundlich sorpsjonsisotherm under kjemiske parametere. Nedbrytningsprosessen i modellen følger 1. ordens kinetikk (Moni 2004).

PRZM5 bruker to inputfiler for å kunne kjøre simuleringen. Den første inputfilen er en meteorologisk datafil som inneholder informasjon om nedbør, evaporasjon, temperatur, vindhastighet og solstråling for hver enkelt dag i hele tidsserien som ønskes simulert. Den andre inputfilen inneholder en seksjon om parametere knyttet til fysiske scenarioer (Crop/Land), en seksjon om alle kjemiske parametere knyttet til plantevernmiddelet og en seksjon som spesifiserer mulige resultater (Young & Fry 2014).

Det spesielle med PRZM5 i motsetning til tidligere utgaver av PRZM, er at det nå er utviklet flere forskjellige skall (dataprogrammer). Skallene bruker PRZM for simulering, men designet gjør arbeidet med input av data enklere. I denne masteroppgaven brukes SWCC (Surface Water Concentration Calculator). Dette skallet, utviklet av EPA, estimerer plantevernmiddelkonsentrasjoner i vannforekomster som et resultat av tilførsel av plantevernmidler på land. (EPA 2016).

I SWCC trenger man kun å legge til en inputfil (den meteorologiske datafilen), og ikke to som i PRZM. Istedenfor å legge til den andre inputfilen som omhandler fysiske og kjemiske parametere, kan disse parameterene enkelt legges rett inn i skallet (se figur 4 under) i motsetning til en tekstfil som i PRZM 3.

SW Surface Water Concentration Calculator (SWCC Version 1.106)

File Scenario Help

Chemical Applications Crop/Land Runoff Watershed Batch Runs Out: Pond Out: Reservoir Out: Custom TBA Advanced

Chemical ID (optional) Glyfosat og AMPA

Parent ☒ Degradate 1 ☐ Degradate 2

☐ Koc ☒ Kd Sorption Coeff (mL/g)	226.3	197.5
Water Column Metabolism Half-life (day)	9.9	5.47
Water Reference Temperature (°C)	25	25
Benthic Metabolism Half-life (day)	74.5	132
Benthic Reference Temperature (°C)	25	25
Aqueous Photolysis Half-life (day)	69	0
Photolysis Ref Latitude (°)	59.7	59.7
Hydrolysis Half-life (day)	0	0
Soil Half-life (day)	15.3	121.4
soil ref (°C)	20	same
Foliar Half-life (day)	3	0
MWT	169.1	111
Vapor Pressure (torr)	9e-8	0
Solubility (mg/L)	10500	146656

Molar Conversion Factors

Water Column Metabolism	0
Benthic Metabolism	1
Photolysis	0
Hydrolysis	1
Soil	1
Foliar	0

Q10 2.58

Run completed at 24.02.2016 14:34:22

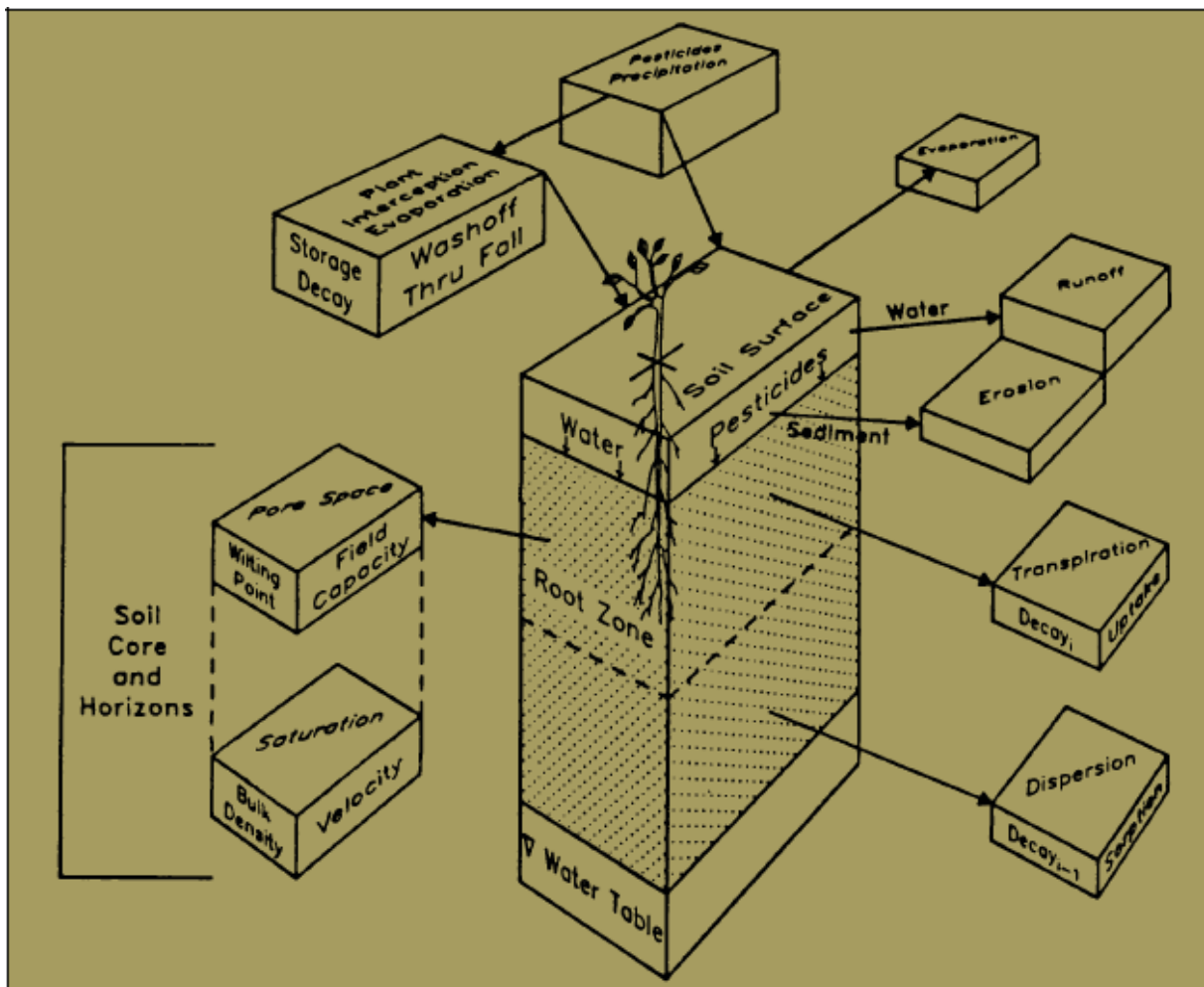
Working Directory: C:\Users\Harald\Google Drive\NMBU\Masteroppgave\SWCC - PRZM 5\Example\

IO Family Name: Glyfosat + Ampa

Run

Figur 4: Illustrasjon av kjemiske parametere i skallet SWCC for Glyfosat og AMPA.

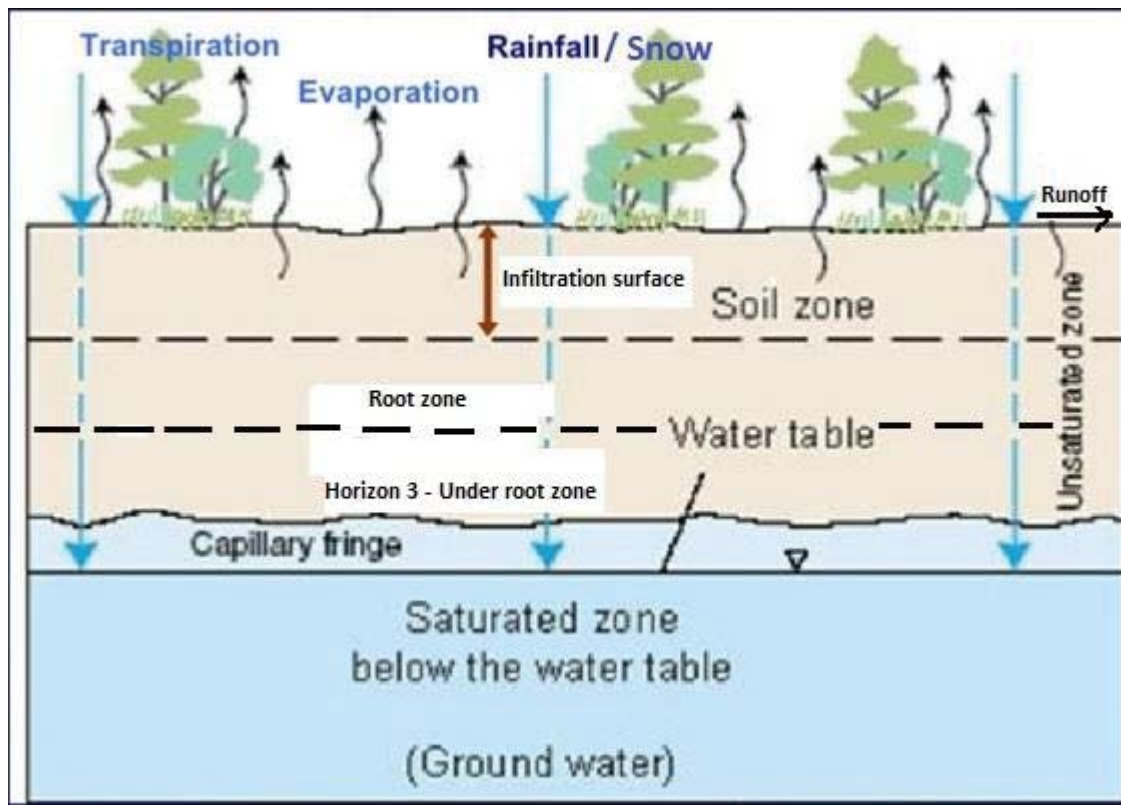
Oppbygging av modellen i PRZM



Figur 5: Oppbyggingen av PRZM (Pesticide Root Zone Model) (Suarez & EPA. 2005).

Figuren over viser oppbyggingen av PRZM og en oversikt over hvor prosessene i jordprofilet finner sted. Modellen baserer seg på et tre-lags jordprofil hvor alle hvor alle prosessene knyttet til bruk av plantevernmidler og dets videre skjebne blir simulert. PRZM simulerer transport i jord, vannets strømningsmønster, utvasking, avrenning, erosjon, fordamping og irrigasjon. I denne oppgaven skal vi se nærmere på avrenning av plantevernmiddelet glyfosat, og det blir derfor naturlig å gå mer detaljert inn på prosessene som er avgjørende for dette; nemlig vannets strømningsmønster i jord og Curve Number som er viktig i forhold til avrenning.

Vannets strømningsmønster i jord

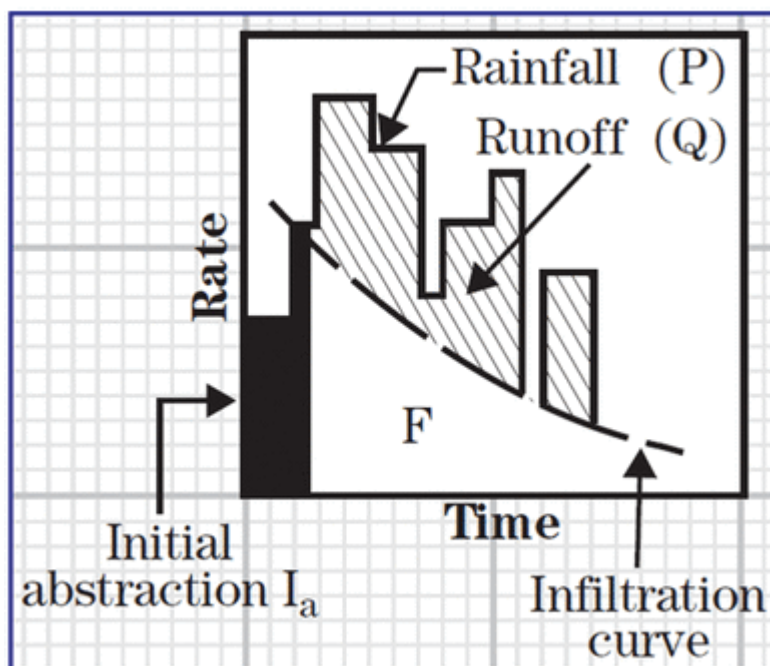


Figur 6: Vannets strømningsmønster i jord (Cox 2009).

I PRZM brukes en kapasitetsmodell for simulering av vertikal vannstrømning. Dette konseptet kalles "tipping bucket" og går ut på at vannstrømmen alltid beveger seg nedstrøms og oppstår når hver jordseksjon (compartment) er fylt til maksimum kapasitet (Young & Fry 2014). Det vil si at når jordlaget har nådd sin maksimale grense for vann, vil vannmengder utover dette perkolere videre til det underliggende jordlaget. I modellen er jorden oppdelt i 3 forskjellige lag (zones) som på figuren ovenfor. Innenfor hvert lag kan man igjen dele inn disse i ytterligere dellag (compartments). Hvert dellag (compartment) angis med en maksimum- og minimumsnivå for vann før "bøtten" i modellen tømmes over i neste lag (Young & Fry 2014). I hvert dellag foregår det altså en vannbalansering med "tipping bucket"-metoden.

SCS Curve Number Method

Curve Number har vist seg å være en sensitiv parameter i PRZM (Eklo et al. 2008). Curve Number Method er en av de mest brukte metodene for å bestemme avrenningsforholdet mellom et gitt regn og dets tilhørende nedbørsfelt. All nedbør i modellen fordeler seg enten som vann som renner av overflaten, eller som vann som infiltreres til grunnen og/eller det som blir lagret på overflaten. Metoden tar hensyn til denne fordelingen gjennom parameterene nedbørsdybde, landareal, jordtype, hydrologiske forhold og fuktigheten i jorden før nedbørshendelsen (Waterborne Environmental Inc 2002).

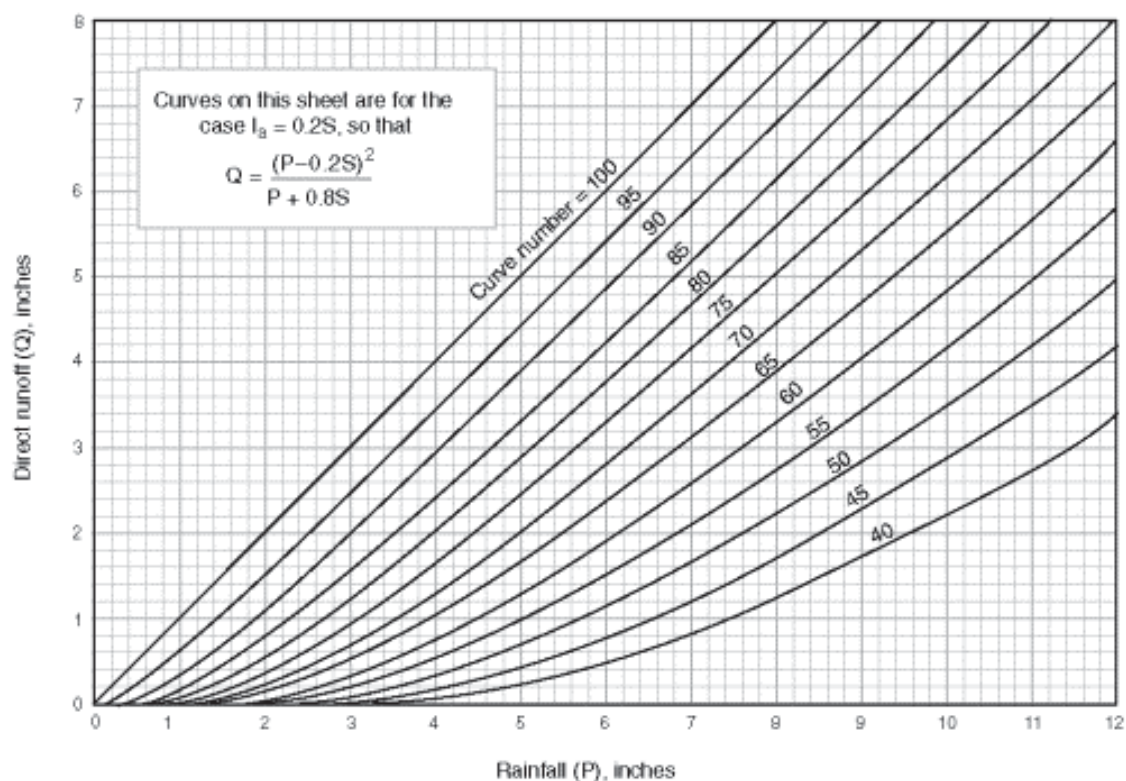


Figur 7: SCS Curve Number Method-ligningens komponenter. P = Total rainfall, I_a = Initial abstraction, Q = Runoff, F = continuing abstraction. $P = I_a + Q + F$ (Professor Patel 2014) (Waterborne Environmental Inc 2002).

Figuren ovenfor viser en oversikt over grunnlaget for å forstå Curve Number Method-ligningen. Regnintensiteten vises på y-aksen, tid på x-aksen. Initial abstraction, I_a , tilsvarer den regnmengden som infiltreres i jorden eller som blir lagret på overflaten, det vil si at ingen avrenning foregår. Etterhvert som regnet fortsetter vil porene i jorden ikke ha nok kapasitet til å ta i mot alt vannet på en gang, da vil avrenningen starte. Continuing abstraction, F , er den vannmengden som lagres/infiltreres selv om det foregår avrenning. Dette kan skje samtidig fordi jorden får ledig kapasitet til å ta i mot mer vann etterhvert som det foregående vannet er absorbert. Dette gir ligningen $P = I_a + Q + F$. F vil alltid være mindre enn eller lik den

potensielt maksimale lagringskapasiteten av vann i jord og på overflaten, markert som parameteren S (Waterborne Environmental Inc 2002).

CN-kurver opererer med et dimensjonløst tall med verdier fra 0 - 100. Vann ville for eksempel fått verdien 100, altså maksimal avrenning, mens grov sand vil ha en verdi i andre enden av skalaen siden mye av regnet da vil infiltrere i jorden. I de aller fleste praktiske sammenhenger vil CN variere mellom 30 og 98 ((Waterborne Environmental Inc 2002);(Professor Patel 2014)).



Figur 8: Plotting av P mot Q gir Curve Number (Waterborne Environmental Inc 2002).

Det finnes flere formler for å regne ut CN, og forsøk viste at hvor mye avrenning som fant sted, var svært avhengig av tidligere nedbørsmengder for de 5 siste dagene, det vil si fuktigheten i jorden (Waterborne Environmental Inc 2002).

Beregning av årlig konsentrasjon av glyfosat/AMPA i SWCC/PRZM

Alle FOCUS sine modelleringsprogrammer regner ut årlig middel-konsentrasjon etter samme formel:

$$C_i \left[\frac{mg}{l} \right] = \frac{\sum_{i,j} J_{solute}}{\sum_{i,j} J_{water}} \left(\frac{mg/m^2 dag}{l/m^2 dag} \right)$$

C_i er middelkonsentrasjon av sprøytemidlet som passerer det gitte dypet fra dag=i opptil antall dager for hvert år j=365 eller 366. J_{solute} er fluks av ioner og J_{water} er vannfluks ved 1 m dyp.

Figur 9: Formel for beregning av årlig middel-konsentrasjon av glyfosat/AMPA i FOCUS sine modeller (Eklo et al. 2008).

Avrenningen i modellen gjennom hvert år er simulert for både vann og plantevernmiddel, men det er mange avrenningsepisoder som ikke inneholder plantevernmiddel og dermed blir årsgjennomsnittet noe fortynnet. Dette fører til at man i SWCC/PRZM får lavere årlig gjennomsnittskonsentrasjoner av glyfosat/AMPA enn ved å bruke maksimalkonsentrasjonene for en avrenningsepisode ifølge Ole Martin Eklo (personlig meddelelse, 2016).

Sensitivitet i PRZM

Hvor sensitiv en modell er for ulike inputparametere har mye å si for resultatet. Ved å undersøke sensitiviteten i en modell kan man komme frem til hvilke parametere som bør bestemmes med høy nøyaktighet, og hvilke parametere som kan antas. Dubus et al. 2003 testet sensitiviteten til PRZM og tre andre modeller ved å måle ratio of variation (ROV):

$$ROV = \frac{Output\ variation}{Input\ variation}$$

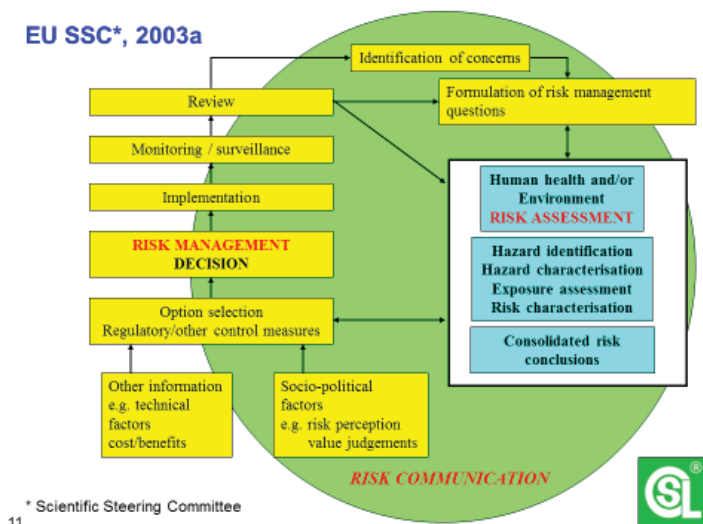
De undersøkte altså hvor stor betydning inputparameterene hadde for resultatet av modelleringen. For PRZM var en av inputparameterene som hadde størst betydning for resultatet jordens feltekspansjon, da denne styrer overflateavrenningen ifølge Curve Number-teorien og tipping bucket-modellen. Ellers var sorpsjonskoeffisienten (K_d) også svært sensitiv. En annen inputparameter som slo ut på resultatet var plantevernmiddelets nedbrytningshastighet (Dubus et al. 2003b).

2.4 Risikovurdering av plantevernmidler

Risikovurdering blir brukt i økotoksikologi for vurdering av sannsynligheten for at et kjemikalium vil forårsake skade på det eksponeringsnivået en populasjon blir utsatt for (Walker et al. 2012). Risikovurderinger gjøres i Norge av Vitenskapskomiteen for mattrygghet (VKM). Mattilsynet benytter risikoanalyser som metode for utvikling av regelverk og godkjenning av plantevernmidler. Godkjente plantevernmidler som inneholder glyfosat i Norge er oppsummert i vedlegg 5. Basert på vurderingene av VKM gjøres tiltak som fremmer trygt drikkevann og mat, i tillegg til god helse hos planter, fisk og dyr. VKM ivaretar miljøvennlig produksjon (VKM 2012).

En risikovurdering er en vitenskapelig prosess hvor man bruker 4 trinn for beskrivelse og vurdering av risiko (risikoanalyse) (VKM 2012).

1. Hazard identification (fareidentifisering)
2. Hazard characterization (farekarakterisering, inkl dose-respons)
3. Exposure assessment (eksponeringsvurdering)
4. Risk characterization / risk estimate (karakterisere og estimere risiko) (Eklo 2016)



Figur 10: Illustrerer risikovurderingsmodell med fremgangsmåter for å oppnå risikovurdering og konklusjon (Hart 2005).

Ved fareidentifisering blir det vurdert hvilke/hvilket stoff som forårsaker den negative effekten på helse og miljø. Fareidentifisering kan ofte baseres på laboratoriedata, overvåking og epidemiologiske studier som f.eks JOVA, forskningsresultater etc (Eklo 2016). Ved farekarakterisering kan man vurdere forbindelsens effekt på mennesker og miljø fra

toksikologiske parametere som kinetikk, akutt og kronisk toksisitet (Eklo 2016).

Dose/responsvurdering kan brukes til å identifisere Lethal concentration (LC50), No observed adverse effect level (NOAEL), eller lowest observed effect level (LOAEL) (VKM 2012).

LC50 er den konsentrasjonen som gir 50% dødelighet i en toksisitetstest. NOAEL er den høyeste testede dosen uten observerbar skadelig effekt. LOAEL er den laveste undersøkte dosen med observerbar skadelig effekt (VKM 2012). Eksponeringsvurderingen handler om hvilke grupper som blir eksponert og til hvilken dose, samt stoffets skjebne i miljøet (vann, jord eller luft) (Eklo 2016). Til slutt må det vurderes hvordan risikoen i form av f.eks sprøyting av plantevernmidler skal håndteres og reguleres for å begrense risikoen for skade for mennesker, dyr og miljø. Risikokarakteriseringen integrerer de 3 første stegene i risikovurderingen, og gir et estimat for mulige effekter, samt usikkerhet og variasjoner knyttet til stoffet (Eklo 2016).

I Norge er det Mattilsynet som står for risikohåndtering («risk management») og «risk communication», mens VKM (Vitenskapskomiteen for Mattrygghet) står for risikoanalyse.

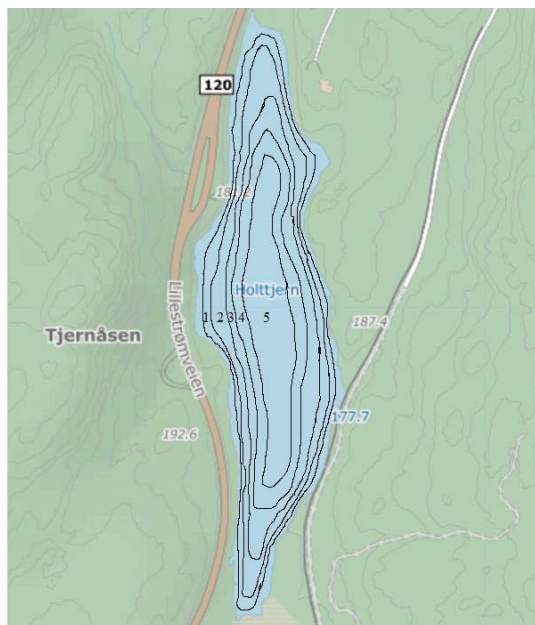
Det som gjøres i denne oppgaven er først og fremst trinn 3 i risikoanalysen, eksponeringsvurdering. Når eksponeringen måles opp mot toksisitet for mennesker og miljø, gjøres det en risikokarakterisering (Ole Martin Eklo, personlig meddelelse 2016.)

I denne oppgaven er plantevernmiddel med virkestoffet glyfosat vurdert. Denne vurderingen er basert på laboratorieprøver, modellering og bakgrunnsstoff fra forskningsartikler.

3 Områdebeskrivelse

3.1 Holttjern innsjø

Holttjern ligger i Enebakk kommune i Akershus. Innsjøen er smal og grunn. Det dypeste punktet er merket H3, se figur 15. H3 har en dybde på 5,9 meter, men målingene kan avvike noe på grunn av løst sediment med høyt vanninnhold. Holttjern er en typisk innlandsinnsjø omringet av skog, og den er på det lengste 536 m. Bredden målt på det bredeste er ca. 118m. Arealet til innsjøen er 41270m². Den gjennomsnittlige dybden er på 3,86 meter, dette gir et volum på 159302 m³.

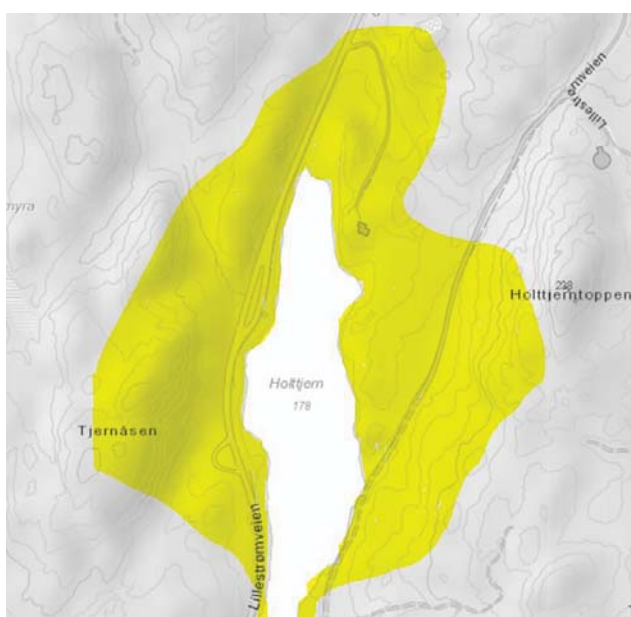


Figur 11: Kart over Holttjern med dybdemålinger i meter. (Finn.no 2016)

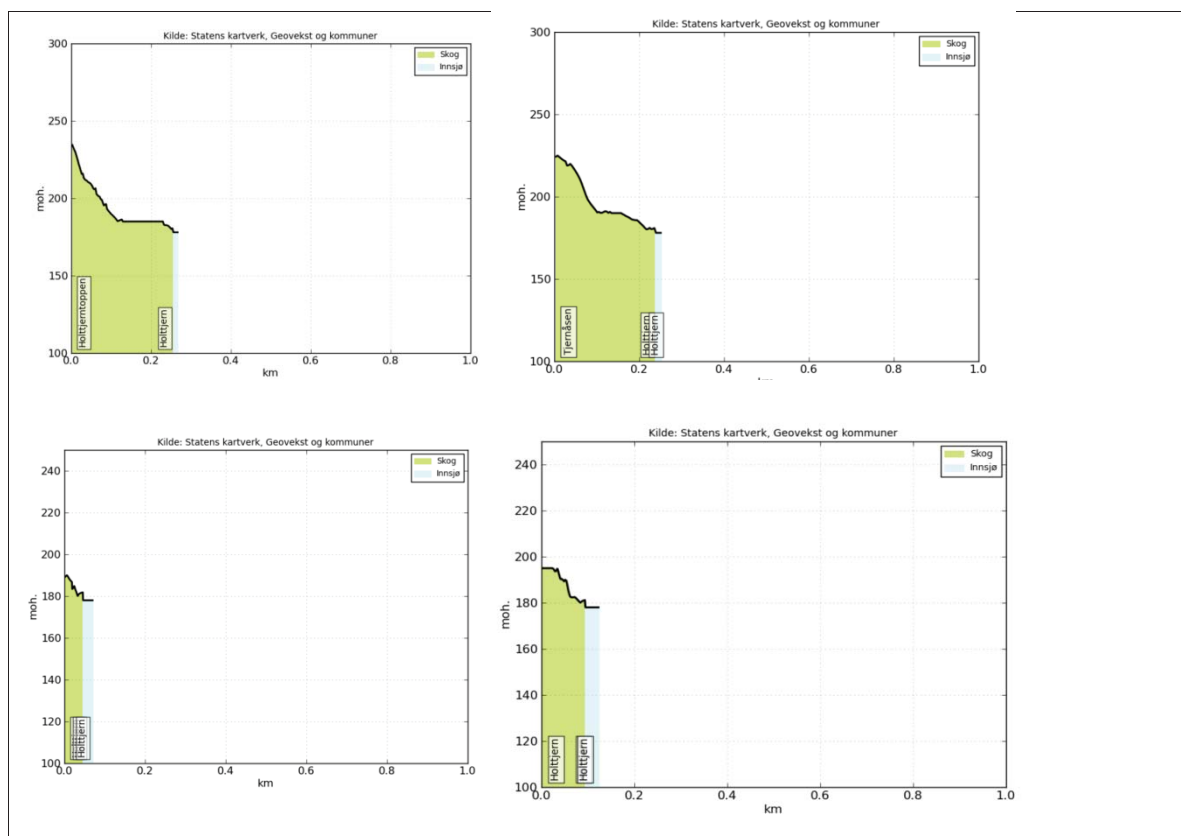
Holttjern ligger 178 m.o.h. og har temperatursjiktning sommer og vinter. Innsjøen er omringet av skog, men er eksponert for vind som gir høst- og vårsirkulasjon. Rasteplassen ligger ca 13,8 meter i luftlinje fra vannet. Syd-nord for rasteplassen ligger veiskulderen, på sitt nærmeste kun 7 meter fra Lillestrømveien. Det er bratt helning langs innsjøen hvor det har blitt sprøytet under rekkverket. Entreprenørene har sprøytet med plantevernmidler som inneholder virkestoffet glyfosat under rekkverket langs innsjøen. Jordsmonnet ved Holttjern der prøvene ble tatt er siltig sand, mens det nær innløp og oppover blir mindre sand, og mer leire og silt.

3.2 Holttjerns nedbørsfelt

Nedbørsfeltet drenerer ned til Holttjern og er markert gult i figur 12. Nedbørsfeltet til Holttjern dekker ca. 150550 m². Avrenning fra nedbørsfeltet til Holttjern kan drenere fra Holttjernstoppen som ligger 238 m.o.h, Tyrigjeldmyra 210 m.o.h, samt nord for innsjøen ved ca. 200 m.o.h. (figur13). Arealet i nedbørsfeltet er dominert av skog, og utløpet drenerer videre mot Mysen. Avrenning fra skog og landbruk skjer i liten grad til Holttjern, men det er noe avrenning fra spredt bebyggelse (NVE 2016). Langs innsjøen går riksvei 120, Lillestrømveien. Innsjøen er derfor i stor grad eksponert for forurensning og avrenning fra biltrafikk, veiarbeid og veisalt.



Figur 12: Kartutsnitt av nedbørfelt til Holttjern (NVE.no, 23.03.2016)



Figur 13: Høydeprofiler av utvalgte topper i området rundt Holttjern. ((kartverk 2016), Statens kartverk, Enebakk).

4 Materiale og metode

4.1 Feltarbeid

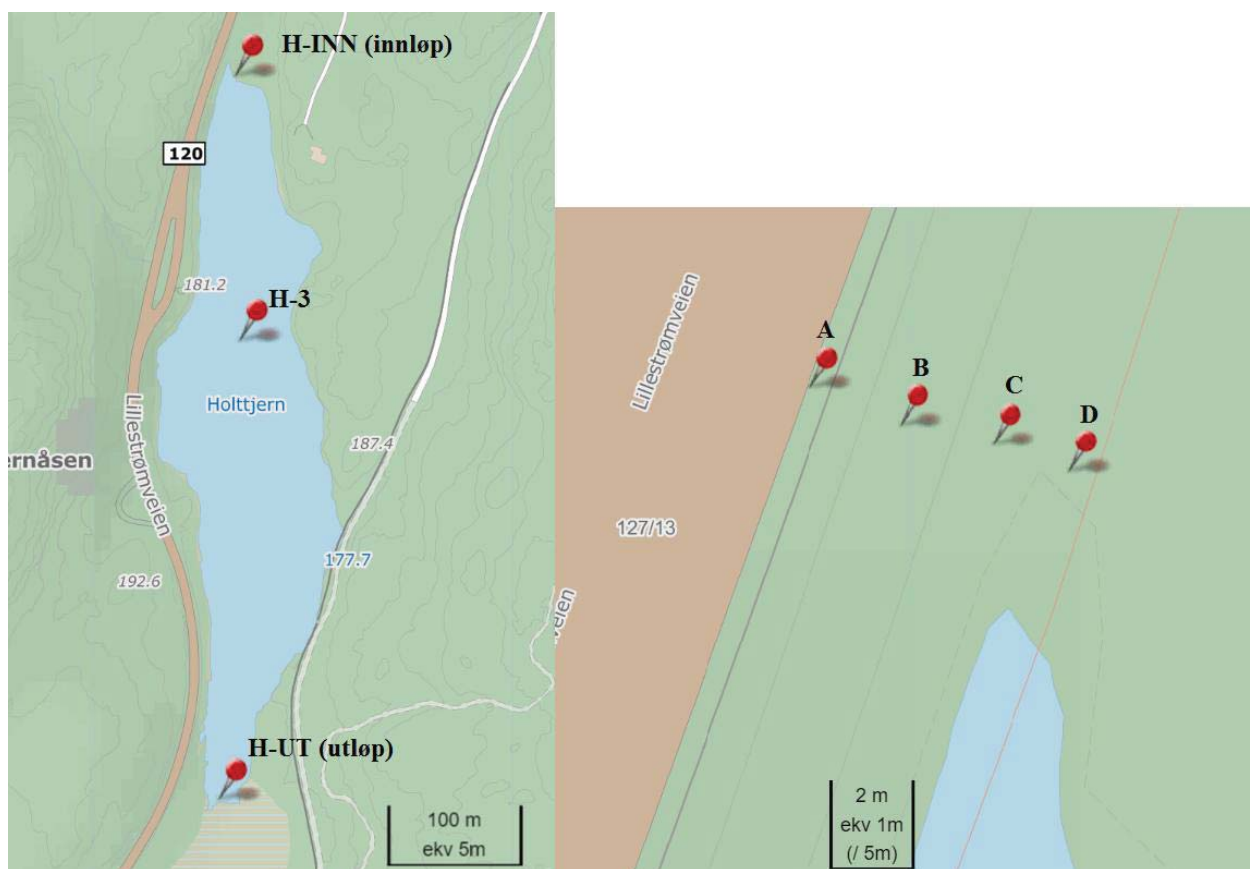
4.1.1 Prøvetaking ved Holttjern



Figur 14: Bilder fra feltarbeidet ved Holttjern

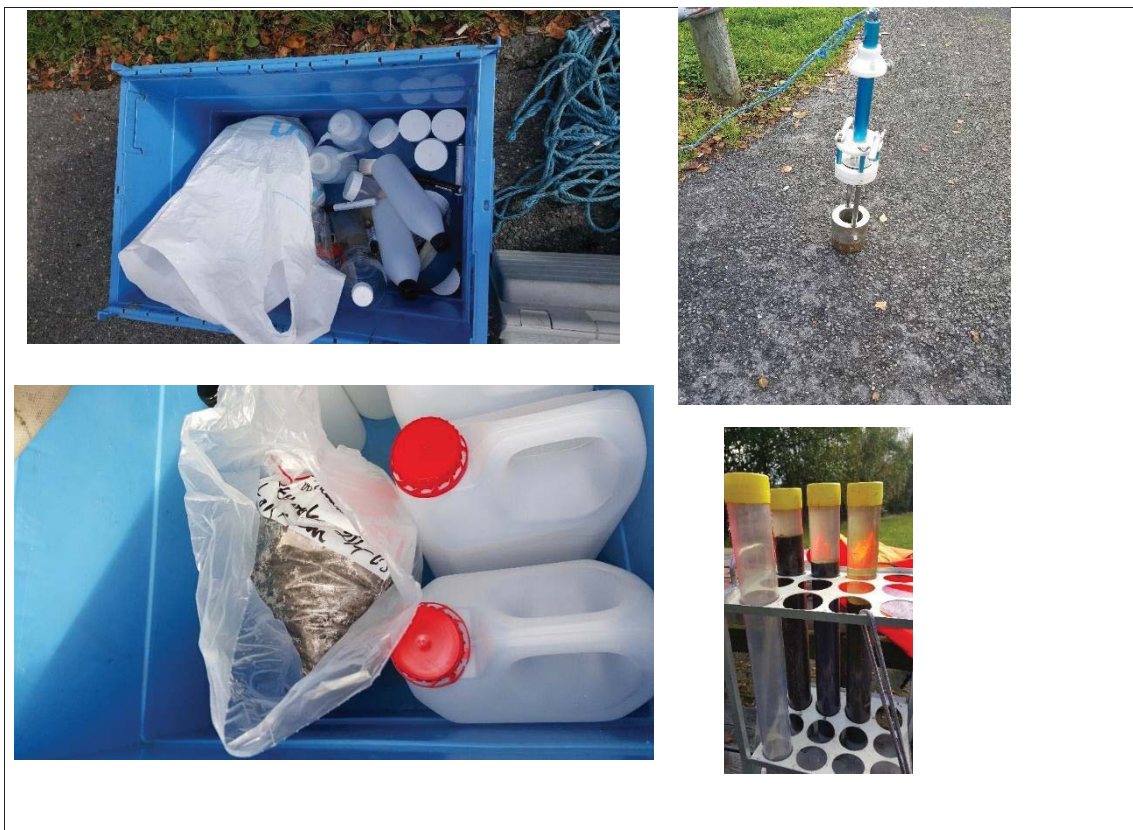
Feltarbeidet fant sted ved Holttjern 21.09.2015 sammen med våre veiledere Gunnhild Riise og Ole Martin Eklo, samt overingeniør Johnny Kristiansen. Her ble det samlet inn prøver fra jord, vann og sediment. Totalt ble det innhentet 4 jordprøver merket A, B, C og D i skråningen rett nord for Holttjern. Prøve A var under rekkverket, prøve B midt i bakken, prøve C ble tatt i bunnen av bakken, mens prøve D var ved bekken. Skråningen hvor jordprøvene ble tatt, var bratt, den hadde 2,42 høydemeter og 6,15 lengdemeter. Dette gir en helningsgrad på 39%. Vannprøver ble tatt på 1 til 5 meters dybde ved H3, innløp og utløp. Sedimentprøver ble hentet ved H3 og utløp (figur 15). GPS-koordinater for vann- og sedimentprøver er vist under:

- Innløp: N5944511 E1108183
- Innsjø: N5944396 E1108200
- Utløp: N5944247 E1108182



Figur 15: Prøvetakingspunkter ved Holttjern. Prøver markert A, B, C, D er jordprøver. Prøver markert H3, H-inn og H-ut er vannprøver. Sedimentprøver ble hentet ved H3 og H-ut (finn.no/kart).

Jordprøvene ble hentet med jordbor på 10 cm og oppbevart i vakuumposer, vannprøvene ble tatt og oppbevart i 0.5 liters prøveflasker. Prøveflaskene ble skylt to ganger før prøvetaking for å unngå forurensning. Sedimentene ble hentet med bruk av sedimenthenteren Uwitec sedimentprøvetaker 28, og oppbevart i sedimentrør.



Figur 16: Utstyr til prøvetaking og oppbevaring. Øverst til venstre er det destillert vann, og prøvetakingsflasker. Øverst til høyre er sedimenthenteren (Uwitec sedimentprøvetaker 28). Nederst til venstre er beholdere for vannprøver og hentede jordprøver. Nederst til høyre er sedimentrør med sedimentprøver

Alle prøvene ble satt i mørkt kjølerom for å hindre mikrobiell aktivitet. Til uttesting av ekstraksjonsmetode ble blanke jordprøver hentet i ettertid (februar 2016). Prøvene ble hentet med samme jordbor ved et område der rekkverk langs veien opphørte. Der skal det ikke ha vært sprøytet, og dermed skulle det ikke inneholde sprøyterester.

4.2 Laboratoriearbeid

4.2.1 Jord- og sedimentanalyse

Prøvepreparering av sediment

Til opparbeiding av sedimentprøvene ble sedimentrørene sjiktet i 2 cm tykke lag. Den totale høyden med sediment fra sedimentrørene som var samlet inn fra Holttjern var 52 cm ved H3, og 42cm ved H-UT. For prøvepunkt H3 ble sedimentprøvene tatt fra 0-52 cm, totalt 26 prøver. Ved utløpet (H-ut) ble det tatt ut fra 0-42 cm, totalt 21 prøver. Prøvene ble oppbevart i plastbeger og fryst til videre analyser.



Figur 17: Prøveopparbeiding av sediment

Kationbyttekapasitet (CEC)

Til opparbeiding av CEC ble det tatt ut totalt 8 sedimentprøver og 4 jordprøver. Det ble valgt ut 4 sedimentprøver fra H3 (0-2, 2-4, 4-6 og 40-42) cm og 4 ved H-ut (0-2, 2-4, 4-6 og 32-34) cm. For bestemmelse av CEC ble det veid inn 3g jord i en 100mL erlenmeyerkolbe og tilsatt 25 mL ammoniumacetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Prøvene ble justert til pH 7 ved pH-titrering med 0.1M natriumhydroksid (NaOH) og ristet forsiktig. Suspensjonen ble stående over natten og neste dag ble den filtrert gjennom filter, og deretter overført til en 250 mL målekolbe med $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ til 250 mL. Til analysen av kationbyttekapasiteten ble magnesium (Mg), kalsium (Ca), natrium (Na) og kalium (K) analysert. Prøvene ble analysert med MP-4200 Agilent av kvalifisert personell. For beregning av CEC summerer man alle ionene inkludert H^+ som man finner ved følgende formel ut fra titreringen i tabell 1. $(m \cdot f \cdot 250 \cdot 100) / (\text{uttak} \cdot \text{pr})$ hvor m er molariteten på NaOH, f er forbruk av NaOH, 250 mL er volum av ekstraktet, 100 er for å få pr 100g. Uttak er mengde prøve titrert i mL, pr er vekt innveid prøve.

Kornfordeling

Jordprøvene hentet ved Holttjern hadde ulik kornfordeling, se figur 29 for jordart.

Jordprøvene til kornfordelingsanalyse ble tørket og siktet gjennom 2mm stålsikt med hjelp av en stor skje. Det ble videre overført til en mørtel og knust til finere partikler, før det ble

overført til prøverør. Analysene av jordkarakteriseringen ble håndtert av kvalifisert personell ved IMV. Det ble brukt kornfordelingsanalyse etter pipettemetoden. Denne brukes til å bestemme kornstørrelsen og fordeling av finstoff, og mengdebestemmelse av de fineste fraksjonene (GeoNorge u.å)

Total karbon (Tot.C)

Prøvematerialet ble finknust ved hjelp av morter før innveiling. Innveid prøve er ca. 200mg av hver prøve, disse veies inn i en tinnfolie (100-150 mg når det er mye organisk materiale).

Analyse av prøvene ble gjort på analyseinstrumentet Leco TruSpec CHN-analysator. Under analyseringen (1050°C) skjer det en fullstendig forbrenning, der alt karbonmonoksidet (CO) blir oksidert til CO_2 . CO_2 gassen blir målt med infrarødt lys. Analysen utføres etter «dry combustion»-metoden foreslått av Allison, og beskrevet i (Nelson & Sommers 1982)

Prøvene ble håndtert av kvalifisert personell ved IMV's laboratorier.

%tørstoff og glødetap

Tørstoff ble bestemt ved å veie 3-5 gram av rå prøve i digel, digelen veies før og etter tørking ved 105°C i ventilert tørkeskap i minimum 6 timer slik at vann fordamper. Deretter avkjøles prøvene og veies inn. Tørstoff beregnes etter formelen

$$\% \text{tørstoff} = \frac{(\text{Vekt av digel med rest etter tørking} - \text{vekt av digel})}{(\text{uttatt prøvemengde})} \times 100$$

Glødetap bestemmes i prosent av tørstoffinnhold. For å bestemme glødetap settes digel med tørstoff i muffelovn ved 550°C i minimum 4 timer. Prøvene avkjøles og veies. Gløderest beregnes etter formelen:

$$\% \text{glødetap} = \frac{(\text{Vekt av digel etter gløding} - \text{vekt av digel})}{(\text{Vekt av digel etter tørking} - \text{Vekt av digel})} \times 100$$

4.2.2 Vannanalyser

pH

pH ble målt med pH-meter (PHM210 Standard pH meter) etter Norsk standard (NS 4720, 2.utgave 1979) pH-metere ble kalibrert mot bufferløsning med pH 4 og 7. Både buffer og prøver var romtemperert, og elektroden ble vasket med destillert vann for hver måling, og pH ble registrert.

Konduktivitet

Total ionekonsentrasjon i vann ble målt med en konduktivitetsmåler (WTW multi 3420) etter Norsk standard (NS-EN Iso 7888, 1. utgave 1993). Det ble foretatt bestemmelse av konduktivitet i destillert vann for å sjekke at sensoren ikke var kontaminert. Deretter ble prøveflaskene ristet og 25 mL av vannprøven ble tatt ut i et begerglass for måling. Sensoren ble vasket med destillert vann for hver prøve. Prøveflaskene var romtemperert slik at resultatene ble mer nøyaktige.

Turbiditet

Mengden partikler (uklarheten) i vannet ble målt med turbidimeter (modell 2100AN IS Turbidimeter) etter Norsk standard (NO-ISO 7027, 1 utgave 1994). Instrumentet måler spredningen av lys, jo flere partikler, desto mer lysspredning, og måles i Formazine Nephelometric Unit, FNU.

Total nitrogen (Tot-N)

Tot-N ble bestemt ved bruk av Flow Injection Analysis (FIA star 5023) spektrofotometer med 5023 Detector Controller og 5010 analysator fra Tecator. Prøvene ble håndtert etter norsk standard (NS 4743 1. utg. 1975), av kvalifisert personell ved IMV

Total fosfor (Tot-P)

Spektrometrisk bestemmelse av totalmengde fosfor (Tot-P) ble bestemt etter Norsk standard (NS-EN 1189, 1. utgave mars 1997. Til bestemmelse av Tot-P ble tre blankprøver (deionisert vann) og tre med kalibreringsløsning standard (RTC303 x 5 fortynning) brukt. 7 vannprøver ble analysert fra 1-5 meters dybde (H3) og en ved H-inn og H-ut. Det ble det tilsatt oksidasjonsløsning (kaliumperoksodisulfat) og prøvene ble autoklavert i 30 minutter ved 121 °C. Hver prøve ble tilsatt 0.2 mL askorbinsyre og 0.2mL molybdat til et blåfarget kompleks. Tot-P ble bestemt med spektrofotometer på bølgelengden 880nm, hvor absorbansen er proporsjonal med konsentrasjonen av fosfor, (deteksjonsgrense: $1\mu\text{g L}^{-1}$). Blankprøvene ble målt først, deretter vannprøvene og til slutt kalibreringsløsningene.

Total organisk Karbon (TOC)

TOC ble målt etter Norsk standard (NS-EN 1484, 1 utgave 1997) i en TOC analysator. Prøver og instrument ble håndtert av kvalifisert personell ved IMV.

4.2.3 ICP-analyse fra vann, jord og sediment

De ulike stoffene ble bestemt ved bruk av Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) og Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). Det ble analysert for metallene aluminium (Al), krom (Cr), mangan (Mn), jern (Fe), kobber (Cu), sink (Zn) og bly (Pb), fosfor (P) og svovel (S). Oversikt over deteksjonsgrenser og resultatene er oppsummert i vedlegg 7 og 8. Instrumentene ble operert av kvalifisert personell ved IMV.

4.2.4 Metodeutvikling for analyse av glyfosat i jord og sediment

Utvikling av metodene i denne oppgaven har blitt utarbeidet og modifisert av Marit Almvik, avdeling Pesticider og naturstoffkjemi, NIBIO.

Opprensing av jordekstraktet

Hensikten med opprensing er å få ekstrahert glyfosat ut fra jord, uten å få for mye humus og andre interferenser med ut i løsningen. For å undersøke metoder som kan være egnet for dette har det blitt testet ulike ekstraksjonsløsninger. Ekstraksjonsmidler er hentet fra eksisterende jordmetode ME06 (KOH), (Todorovic et al. 2013) ($\text{Na}_2\text{tetraborat}$) og (Druart et al. 2010) (MQ-vann).

Test på opprensning av jordekstrakt med fast fase sorbenter

Kolonne som ble testet for opprensing av ekstraktet var Oasis Prime HLB-kolonne (200mg) og Strata X-CW. Strata X-CW ble også testet oppå HLB-kolonnen. Dette ble testet etter modifisert metode hentet fra (Todorovic et al. 2013) og (Botero-Coy et al. 2013).

Jordekstraktene ble laget ved å ta ut 12 gram blank jord. Prøvene ble tilsatt 40 mL kaliumhydroksid (0.2 M, pH 12,6), 40 mL tetraborat (40mM, pH 8,7), og 40 mL MQ-vann (pH 6,5). Jordekstraktene ble ristet (45min) og sentrifugert (15min, 3000rpm). Ekstraktene ble overført og fortynnet med 5 mL MQ-vann før spiking med kjent standard. NH_3 -løsning ble brukt til å justere pH på vann og tetraboratekstraktene til pH 9, mens KOH ekstraktene ble justert til pH 9 med 6M HCL. Oasis prime HLB-kolonne ble kondisjonert med 200mg med 4 mL metanol og 4 mL MQ-vann, pH 9. Et 50 mL plastrør ble plassert ved kolonneutgangen i SPE-manifolden. 30 mL plastreservoir med og uten filter ISOLUTE DEPTH FILTER, SINGLE fritted reservoir og X-CW kolonne på HLB-kolonnen. 4 mL av ekstraktet ble overført til kolonnene og sto med rask drypphastighet. Ekstraktet som gikk gjennom kolonnene ble samlet i plastrør og renheten av ekstraktet vurdert.



Figur 18: Opprensning med bruk av Strata X-CW kolonne. Til venstre er kaliumhydroksid (KOH), i midten tetraborat, til høyre er det MQ-vann.



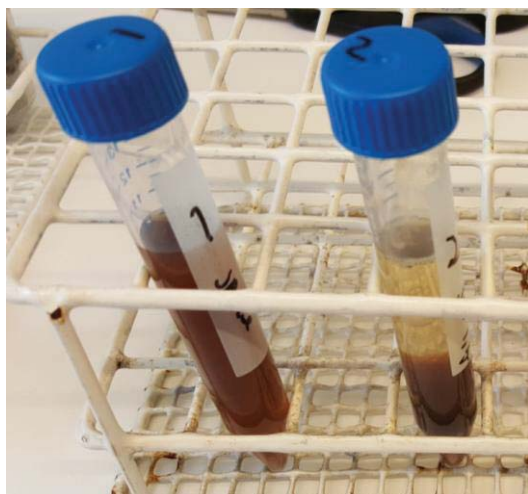
Figur 19: Ekstraksjon av glyfosat og AMPA med Oasis Prime HLB kolonne. Til venstre er kaliumhydroksid (KOH), i midten tetraborat og til høyre vises MQ-vann.



Figur 20: Rensing av ekstraktet med ISOLUTE DEPTH FILTER før Oasis Prime-kolonne. Til venstre er kaliumhydroksid (KOH), i midten tetraborat og til høyre MQ-vann.

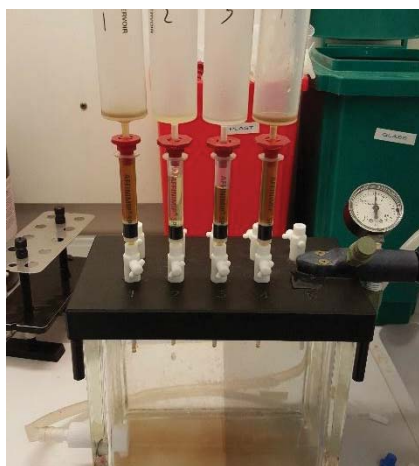
Test på opprensning av jordekstrakt med bunnfelling med saltsyre (HCL)

Det ble tatt ut 12g jord og tilsatt 40 mL tetraborat og 40 mL MQ-vann. Etter risting (60min) og sentrifugering, ble prøvene fortynnet 1:1. Prøven med tetraborat ble forsøkt surgjort med 6M HCL-løsning til pH 1. Dette ble gjort for å bunnfelle humus og andre forurensninger og få et renere ekstrakt. Prøven sto 1 time til bunnfelling før sentrifugering. Figuren under viser surgjøring av tetraboratekstraktet etter bunnfelling.



Figur 21: Prøve 1 viser tetraborat uten surgjøring. Prøve 2 etter surgjøring med HCL.

Sentrifugatet fra den surgjorte prøven ble overført til et nytt 15mL plastrør, og pH ble justert til 6-7 med NH_3 . Ekstraktet ble tilsatt 0.1 μg glyfosat og 0.25 μg AMPA og 0.05 μg IS glyfosat + IS AMPA. Før ekstraktene ble overført til MIP-kolonnene ble disse kondisjonert med 6mL MQ-vann (2dråper/sekund). Etter kondisjonering ble ekstraktene med spike overført til MIP-kolonner for oppkonsentrering.

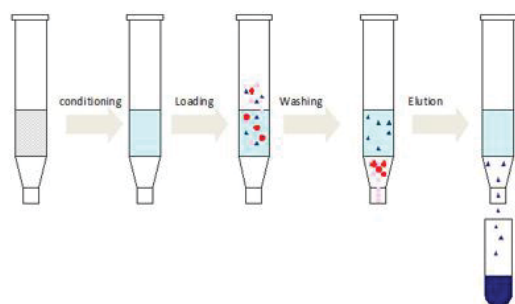


Figur 22: Ekstraksjonsprosess med MIP-kolonner. Ekstrakt nr. 2 er fra surgjøringen.

Et 50 mL plastrør ble plassert under utløpet. Glyfosat og AMPA ble forsøkt eluert ut med 2x3 HCL (0.1M) med drypphastighet 1 dråpe/sekund. Eluat (ca. 6 mL) ble samlet i et 50-mL plastrør og fryst. Åpningen ble dekket med parafilm (4 hull) og frysetørket over natten. Prøvene ble løst i MQ-vann (0.5 mL) vha. whirlimixer og filtrert med sprøytefilter (0.2 µm nylon) over i LC-vial med 200 µl plast-insert. Prøvene er da klare for analyse i LC-MS/MS med Bio-rad Micro-Guard Cation H refill forkolonne (30X 4,6 mm) og sur mobilfase (pH 2,25).

Opprensning og oppkonsentrering med MIP

Tetraborat og vannekstraktet av jord (6 gram jord, 40 mL ekstraksjonsmiddel) ble fortynnet 1:1 i vann, spiket med 0.2µg/mL glyfosat og 0,5µg/mL AMPA. 10 mL av hvert ekstrakt ble påsatt kondisjonerte MIP-kolonner. Ekstraktet sto med langsom drypphastighet (1 dråpe/2sekund) for å fange opp glyfosat og AMPA i polymerne til kolonnen. Kolonnen ble så vasket med 3mL MQ-vann (1dråpe/sekund). Plastrør ble satt under utløpet og glyfosat og AMPA ble eluert med 2x3 mL HCl (0.1M).



Figur 23: Illustrasjon av prosedyren for ekstraksjon med MIP-kolonne (Polyintell u.å-b)

Totalt eluat samlet var da 6mL. Eluatet ble samlet opp i 50 mL plastrør som skal fryses ved -20° C. Prøven ble så lagt på skrå for størst overflate. Åpningen til de fryste prøvene ble dekket med parafilm og 4 hull ble stukket i den. Prøvene ble deretter lagt i frysetørker over natten.

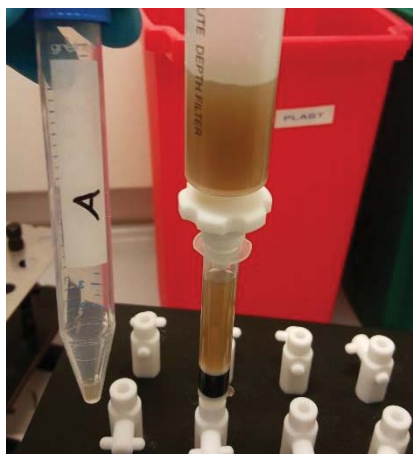


Figur 24: Illustrasjon av prøver etter frysetørking

Da røret var tomt ble prøven tatt ut av frysetørkeren og tilsatt 0,5 mL MQ-vann, røret ble så ristet grundig i whirlimixer. Da prøven var løst opp ble den filtrert med sprøytefilter (0.2 μm nylon) og over i LC-vial med 200 μL plast-insert. Prøvene var da klare til analyse i LC-MS/MS med Bio-rad Micro-Guard Cation H refill forkolonne (30X 4,6 mm) og sur mobilfase (pH 2,25).

Gjenfinningsforsøk med spiket jord

I gjenfinningsforsøket ble det laget et ekstrakt ved å veie inn 6 gram jord i ett 50 mL sentrifugerør av plast. Jorden ble spiket med 2 μg glyfosat (200 μL fra standard 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 4 μg AMPA (400 μL fra 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$), samt 0,5 μg IS glyfosat + IS AMPA standard (125 μL fra 4 $\mu\text{g}/\text{mL}$). Prøvene sto i 15 minutter før 40 mL MQ-vann ble tilsatt og ristet i 60 minutter. Deretter ble de liggende stille i 1,5 timer før de på nytt ble ristet i 60 minutter og sentrifugert (15 min ved 3000 rpm). 12 mL av ekstraktet (prøve A) ble overført til 15 mL plastrør og satt på MIP for opprensning.



Figur 25: Illustrasjon av MIP-oppkonsentrering av prøve A (MQ-vann)

Etter MIP-prosedyren ble Eluatet (6mL) fryst og plassert i frysetørker over natten. Da prøvene var ferdige (røret var tomt) ble innholdet løst i 0,5 mL MQ-vann og swirlet i whirlimixer.

Løsningen ble filtrert med sprøytefilter (0.2 µm nylon) over i LC-vial med 200 µl plast insert. Prøvene var da klare for LC-MS/MS analyse.



Figur 26: Viser prøve A i en LC-vial beholder med plast insert.

Gjenfinningsprosenten fra spiket prøver ble beregnet ut fra følgende formel:

$$\frac{\text{Konsentrasjon (glyfosat/AMPA)} \left(\frac{\text{ng}}{\text{mL}} \right) \times 100}{\text{standard (glyfosat/AMPA) konsentrasjon} \left(\frac{\text{ng}}{\text{mL}} \right)} = \% \text{ gjenfinning}$$

Ekstraksjon og analyse av glyfosat i jord og sedimentprøver

Ettersom rensing og oppkonsentrering av jordekstrakter med MIP-sorbent ikke førte frem, ble en alternativ metode uten MIP-oppkonsentrering brukt for å opparbeide jord- og sedimentprøvene fra Holtjern. Metoden som ble brukt var en modifisering av Marek og Koskinen (2013) sin metode, med ekstraksjon av jord- og sedimentprøvene med 10% fosforsyre og fortynning (1:10) før LC-MS/MS-analyse. Metoden hadde en deteksjonsgrense

på 15 ng/g tørr jord/sediment for glyfosat og 125 ng/g for AMPA. Metoden er under videreutvikling.

Alle LC-MS/MS-analyser av glyfosat og AMPA i metodeutviklingen er utført av Marit Almvik med et Waters Alliance 2695 LC-system koblet til en Quattro Ultima Pt trippelkvadropol massespektrometer fra Micromass (Manchester, UK), utstyrt med elektropray ioniseringskilde (ESI). Injeksjonsvolum var 5 µl og prøvene ble separert på en Biorad kation (H⁺) kolonne (3 cm) med 0.8% maursyre som isokratisk mobilfase. ESI-MS/MS ble utført i positive (POS) mode med en kapillærspenning på 3.0 kV, ionekildetemperatur på 120°C og desolvation temperatur på 350°C. Glyfosat ble påvist med precursor-produktion overgangen m/z 170.05/88.19 og 170.05/60.33, mens AMPA ble påvist med pseudo-overgangen 112.10/112.10. Under metodeutviklingen ble analyseresultatene kvantifisert ved hjelp av ett-punkts kalibrering på spike-nivået i prøvene. Ved analysene av Holttjern-prøvene ble 4-punkts kalibrering med standarder på nivå 2.5-100 ng/mL brukt. 13C-merket glyfosat ble tilsatt prøvene som intern standard for å justere for variasjon i analysebetingelsene.

Ekstraksjon og analyse av glyfosat i vannprøver

Vannprøvene fra Holttjern ble analysert med metode «M59» av Nina O. Svendsen ved Avdeling pesticider og naturstoffkjemi, NIBIO.

4.3 Modellering

4.3.1 Input av parametere i SWCC

Parameterne som er relevante for resultatet av oppgaven vil bli gjennomgått her. Det ble brukt 3 hovedkilder til estimering av parametere: målinger gjort i felt, PRZM 3 og 5-manualene og ekspertvurderinger (professor Ole Martin Eklo, NIBIO).

Meteorologisk datafil

For simuleringen i SWCC er det brukt en meteorologisk datafil fra målestasjonen på Ås, generert av Landbruksmeteorologisk tjeneste (LMT) som er et prosjekt i regi av NIBIO. Stasjonen ligger 94. m.o.h. og er plassert på forsøksfeltet til Institutt for matematiske realfag og teknologi ved NMBU (59.660468, 10.781989) (NIBIO 2016). Meteorologifilen inneholder verdier for nedbørsmengde, evaporasjon, temperatur, vindhastighet og solstråling for hver eneste dag i perioden 01.01.1995 – 31.05.2015. Målestasjonen i Ås ligger 30,5 km sørvest for observasjonsfeltet Holttjern i Enebakk kommune (59.739759, 11.136438). Normalnedbøren for Ås er 820 mm per år i perioden 1961-1990 (NIBIO 2016) og 818 mm i samme periode for Enebakk kommune (Meteorologisk institutt 2014). Årsmiddeltemperaturen er 5,7 grader celsius for Ås kommune og 5,0 grader for Enebakk kommune for perioden 1981-2010 (Statens Vegvesen 2014). Meteorologifilen er brukt i tidligere forskningsprosjekter i Ås på feltene Syverud, Bjørnebekk og Gryteland. Nedbørs- og temperaturforskjeller mellom Ås og Enebakk i denne størrelseordenen har liten eller ingen betydning for avrenning eller fordampning ifølge Ole Martin Eklo (personlig meddelelse, 2016).

Kjemiske parametere

Alle verdiene for de kjemiske parameterene er hentet fra databasen for pesticider til Universitetet i Hertfordshire; Pesticide Properties DataBase (University of Hertfordshire - PPDB 2016a). Denne siden har en omfattende oversikt over plantevernmidlers kjemiske egenskaper og er tiltenkt brukt til risikovurderinger. Sorpsjonskoeffisienten er en sensitiv parameter for modellen, den er viktig med tanke på hvor mye glyfosat som blir bundet til jord og hvor mye som blir liggende løst. Modellens resultater vil bli ulike basert på denne parameterens verdi, og derfor har vi gjort 6 forskjellige simuleringer med ulik sorpsjonskoeffisient (3 for glyfosat og 3 for AMPA), hvor alle andre parametere forblir like, det eneste som varierer er Kd. Det første scenarioet er å bruke PPDB sin Kd-verdi for glyfosat (226.3 mL/g). Det andre scenarioet er å bruke den laveste observerte sorpsjonsverdien fra målestasjoner i Norge (96

mL/g) for gyfosat, denne målingen er fra jordsmonn i Froland kommune i Aust-Agder. Det tredje scenarioet er å bruke den høyest observerte sorpsjonsverdien for glyfosat fra Ås (1532.7 mL/g) (Greve et al. 1998). Simuleringene med ulike K_d -verdi for AMPA er alle hentet fra PPDB. Den første simuleringen med AMPA foretas ved å bruke standardverdien 197.5 mL/g. I den andre simuleringen velges den laveste observerte K_d -verdien i EU på 10 mL/g, og i den tredje simuleringen brukes den høyest observerte verdien i EU på 1570 mL/g (University of Hertfordshire - PPDB 2016b). Illustrasjon av taben for kjemiske parametere er vist i figur 4.

Parametere vedrørende sprøyting

Her blir det noen antagelser, siden entreprenøren (ansvarlig for sprøyting) ikke hadde oversikt over sprøytetidspunkt og nøyaktig dose. I modellen antar vi at det foregår en sprøyting per år (15. juni). Sprøytingen skjer nær bakken og det antas at det brukes maksimal tillatt dose av Glyfonava Pluss (preparat som inneholder glyfosat). Normert arealdose (NAD) for dette plantevernmiddelet er 4 L/ha. Ut ifra innholdssammensetningen på etiketten til Glyfonova Pluss ser vi at det er 1175 g/l (488 + 687 g/l). Dette utgjør da sprøytedosen: $1175 \text{ g/l} \times 4 \text{ l/ha} = 4,7 \text{ kg Glyfonova Pluss/ha}$. Det er imidlertid kun 360 g/l som er aktiv ingrediens (glyfosat), slik at glyfosatdoseringen som brukes er $360 \text{ g/l} \times 4 \text{ l/ha} = 1,44 \text{ kg/ha}$. Det er andel aktiv ingrediens som brukes som inputverdi i modellen. (Plantevernguiden 2015). En svært sensitiv parameter for modellen er "Drift", det vil si hvor mye av plantevernmiddelet som ender i vannforekomsten. Manualen anbefaler forskjellige verdier avhengig av om det er pond eller et reservoar. Holttjern er muligens noe midt i mellom et reservoar og en pond hva angår størrelse, derfor velges default-verdien på 0.05 i modellen. Dette vil si at 5% av det som sprøytes ved vegkanten til slutt ender i Holttjern.



Figur 27: Etikett for glyfosatpreparatet Glyfonova Pluss (Plantevernguiden 2015).

Crop/Land-parametere

SWCC Surface Water Concentration Calculator (SWCC Version 1.106)

File Scenario Help

Chemical Applications **Crop/Land** Runoff Watershed Batch Runs Out: Pond Out: Reservoir Out: Custom TBA Advanced

Scenario ID: Holttjern

Weather File: C:\Users\Harald\Google Drive\NMBU\Masteroppgave\SWCC - PRZM 5\MetSTRAP

Growth Descriptors

Day	Month		
01	05	Emerge	5
01	07	Mature	60
31	08	Harvest	10

Root Depth (cm): 0.25

Canopy Cover (%): 60

Canopy Height (cm): 10

Canopy Holdup (cm): 0.25

Hydro Factors

Pan Factor: 0.75

Snowmelt Factor (cm/°C/day): 0.5

Evaporation Depth (cm): 10

Post-Harvest Foliage

☐ Surface Applied

☐ Removed

☒ Left as Foliage

Irrigation

☒ None

☐ Over Canopy

☐ Under Canopy

Extra Water Fraction:

Allowed Depletion:

Max Rate (cm/hr):

Soil Layers

Number of Horizons: 3

☐ Simulate Temperature

Thick (cm)	p (g/cm³)	Max. Cap.	Min. Cap.	OC (%)	N
10	1.4	0.125	0.055	2.7	100
20	1.45	0.125	0.055	0.5	20
50	1.7	0.125	0.055	0	5

Figur 28: Illustrerer Crop/Land-taben i skallet SWCC.

I modellen antas det at 60% av sprøyteområdets areal er dekket av gress, at gressets høyde blir maksimalt 10 cm og at rottybden er 5 cm. Evaporasjonsdybden i jorden er satt til 10 cm. Fordampingen i modellen beregnes ut i fra meteorologifilens evaporasjon multiplisert med "Pan Evaporation Factor". Dette er en korreksjonsfaktor som varierer mellom 0,6 – 0,8 og angis ut i fra figur 5.9 i manualen til PRZM3 som viser et kart over USAs land og tilhørende korreksjonsfaktorer. "Pan Evaporation Factor" settes til 0,75 da østkysten av USA kan sammenlignes med klimaforholdene rundt Østlandet i Norge.

I modellen antas det videre tre jordlag som nevnt i kapittelet om "Vannets strømningsmønster i jord". Tettheten for jordlagene øker nedover fordi det kan tenkes at jo dypere ned man kommer, jo høyere steininnhold vil det være. Parameterene "Max Cap" og "Min Cap" angir maksimum (feltkapasitet) og minimumsnivå (visnegrense) for hvor mye vann som kan lagres i hvert dellag (N) ved bruk av "Tipping Bucket Method". I tabell 5.25 i manualen til PRZM3 oppgis disse parameterene for ulike jordtyper. Kornfordelingen fra Holttjern (figur 29) viste at området klassifiseres som Leir-sand og "Max cap" blir derfor 0.125, mens "Min cap" blir 0.055. For å få vannstrømmen til å bli simulert så virkelig som mulig med "tipping bucket"-metoden, bør man dele opp hvert enkelt jordlag i mange lag. Man kan tenke seg at jo flere dellag man bruker i modellen, jo flere bølger med vann. På denne måten blir det en mer kontinuerlig strømming fordi det tar kortere tid før hver bølge fylles med vann, og dermed kortere tid før de tømmes ut også. Særlig er det viktig med oppdeling av N i det øverste laget, "infiltration surface" i figur x, fordi det er her mest overflateavrenning oppstår. I modellen er det øverste horizon satt til 10 cm og N til 100 (dimensjonsløs). Det vil si at hvert dellag i øverste zone blir på 0.1 cm. I modellen er det angitt 2,7% innhold av organisk karbon i øverste jordlag. Dette er basert på at glødetapet fra feltforsøket ble målt til 5,5% (se tabell 3), og at omtrent halvparten av dette er organisk karbon.

Avrenningsparametere

Curve Number er stilt inn under forutsetningen av at man antar like avrenningsforhold gjennom hele året. Tabell 5.10 i PRZM3-manualen er brukt for å angi Curve Number. CN avhenger blant annet av hvilken jordtype som er i området, vegetasjonsdekke og de hydrologiske forholdene. Ut i fra "National Engineering Handbook – Hydrolic Soil Groups" er det mulig å bestemme jordtype på bakgrunn av kornfordeling og hydrologiske parametere (United States Department of Agriculture (USDA) & (NRCS) 2007). I denne oppgaven har vi ikke foretatt målinger av hydrologiske parametere, så hvilken jordtype (A, B, C eller D) det er, blir ikke bestemt nøyaktig. Derfor ble det foretatt 10 forskjellige simuleringer for glyfosat med CN-verdi (40, 55, 67, 72, 78, 85, 90, 95, 97 og 99) gitt gode hydrologiske forhold. Det er ikke justert på parameteren for «innhold av karbon (C)». På bakgrunn av kornfordelingen i figur 29 er sannsynligvis jordtypen et sted midt i mellom type A og type B, altså leir-sand. Derfor brukes gjennomsnittet av disse verdiene, 72, som generell verdi for Curve Number i scenarioene hvor det ikke skal justeres på Curve Number, altså i scenarioene med ulik sorpsjonskoeffisient (K_d).

Parameteren USLE K bestemmes ut i fra tabell 5.3 i PRZM3-manualen og sier noe om innhold av organisk materiale og jordtype. Siden jordtypen kan beskrives som leir-sand og innholdet av organisk materiale er over 4% ut ifra jordprøvene (tabell 3), blir USLE K satt til 0.08. USLE LS beskriver topografien og er en faktor som benytter seg av parametere for høyde og lengde til avrenningsområdet (helningen). Ved bruk av helningens lengde og fallet i % går man inn i tabell 5.5 i PRZM3-manualen og finner at faktoren for USLE LS er 6.3. IREG er en parameter som beskriver fordelingen av regnfallet. Figur 5.8 i PRZM3-manualen gir at verdien for IREG bør settes til 3 siden områdene langs østkysten av USA kan sammenlignes med Østlandet i Norge. Helningen er målt i felt ved Holttjern til 39%, se områdebeskrivelsen i kapittel 3.

Parametere for vannforekomsten (Holttjern)

I SWCC kan man velge å la modellen kjøre med dimensjonskriteriene for enten EPA Pond, EPA Reservoir eller User Defined. I denne oppgaven velges User Defined da vi skal se på en spesifikk vannforekomst, Holttjern, og ønsker å undersøke plantevernmiddelemengdene i denne. Her legges parameterne inn i modellen basert på feltarbeidet gjort ved Holttjern og målinger tatt fra databasen www.norgeskart.no. Strekningen det er sprøytet langs er på 561 m, mens simuleringsområdet i modellen er arealet av sprøytestrekningen ganger lengden fra rekkverket og ned til vannet (6.15 m). En viktig parameter som må justeres for i modellen er "Cropped Area Fraction". Denne parameteren representerer andelen av nedbørsfeltet som blir eksponert for glyfosat dividert med totalarealet til nedbørsfeltet ($\text{Cropped Area Fraction} = 0.0229$). Det foretas også to simuleringer for å se hvilken rolle "Cropped Area Fraction" har å si for avrenningen av glyfosat. Det er sett på denne parameteren for å illustrere poenget med å ha god kjennskap til størrelsen på sprøyteområdet og nedbørsfeltet, siden Cropped Area Fraction har betydning for hvor mye glyfosat som blir påvist. Dette gjøres ved å først simulere en dobling av Cropped Area Fraction fra normalen 0.0229 til 0.0458. Deretter simuleres det en halvering av Cropped Area Fraction. Cropped Area Fraction blir da 0.01145. Se områdebeskrivelsen i kapittel 3 for mer informasjon om størrelser og resten av parameterene brukt for input i modellens vannforekomst.

4.3.2 Modelltilpassing

For å tilpasse modellen optimalt til forholdene ved Holttjern, er det nødvendig å endre på enkelte parametere slik at resultatene blir bedre og usikkerheten mindre (NIBIO et al. 2014a). En sNMBU/NIBIO tidligere, og at dette arbeidet derfor må sees på som nybrotsarbeid. Modelleringen byr derfor på mye prøving og feiling, og man har i denne oppgaven få målinger å kalibrere mot.

Som nevnt tidligere er det to parametere som er svært sensitive for avrenning; sorpsjonsisotermen og Curve Number. Derfor skal det kjøres totalt 18 simuleringer hvorav 6 simuleringer er for sorpsjonskoeffisienten, K_d , mens 10 av simuleringene er for Curve Number. Det gjøres også to simuleringer for å se på effekten av sprøytearealets størrelse i forhold til mengde avrenning. Dette gjøres ved å øke "Cropped Area Fraction" til det dobbelte (0.0458), og ved å redusere til halvparten (0.01145) av opprinnelig verdi (0.0229). 3 av de 6 simuleringene med ulik sorpsjonskoeffisient er for glyfosat ($K_d=96 \text{ mL/g}$, $K_d=226.3 \text{ mL/g}$, $K_d=1532.7 \text{ mL/g}$), mens de resterende 3 med ulik sorpsjonskoeffisient er simuleringer for nedbrytingsproduktet AMPA ($K_d=10 \text{ mL/g}$, $K_d=197.5 \text{ mL/g}$, $K_d=1570 \text{ mL/g}$). I de 10 resterende simuleringene er det brukt forskjellig verdi for Curve Number (40, 55, 67, 72, 78, 85, 90, 95, 97, 99). For hver simulering er det kun den nevnte parameteren som justeres, alt annet er likt. Et eksempel på hvordan resultatet for en simulering av glyfosat og AMPA ser ut i SWCC er vist i vedlegg 1.

4.3.3 Beregning av konsentrasjon av glyfosat/AMPA i Excel

For hver simulering som gjøres i SWCC dannes det en tidsserie-fil (ZTS-fil). Dette dokumentet viser alle verdier for avrenningsmengder av glyfosat og AMPA for hver enkelt dag gjennom alle 20 årene i klimafilen. I tillegg inneholder ZTS-filen verdier for avrenningsvannet for hele perioden, også for de som ikke inneholder glyfosat/AMPA. Ved å bruke funksjonen (AVERAGEIF>0) ble dager uten avrenning ikke kalkulert. På denne måten blir beregningene i Excel kun for de episodene i løpet av årene som faktisk inneholder glyfosat/AMPA, og derfor blir konsentrasjonsverdiene noe høyere i Excel-beregningene enn i SWCC. For å finne mengden plantevernmiddel i gram cm^3/dag må derfor avrenningsmengden av glyfosat divideres på avrenningsmengden av vann.

4.4 Forbruk av glyfosat langs veger i Norge

Til beregning av glyfosat langs norske veger i Norge ble data innhentet fra Statens vegvesen. Data som ble brukt er basert på innrapportering fra entreprenører. Entreprenørene rapporterer forbruket inn i vegvesenets elektroniske rapporteringssystem, ELRAPP. I

innrapporteringssystemet til Statens vegvesen blir alle plantevernmidler som entreprenørene har brukt, tatt med. I oppgaven blir kun preparater med virkestoffet glyfosat vurdert og tatt med i beregningene. I tabell 13 i vedlegg 4 ligger tabeller med oversikt over region, vegstrekning, preparat, total mengde i liter og mengde aktivt stoff oppsummert.

4.5 Statistiske tester

Pearsons korrelasjonskoeffisient

Denne statistiske testen brukes for å finne ut om det er et forhold mellom to variabler x og y . I denne oppgaven brukes den for å undersøke korrelasjonen mellom nedbørsmengden og avrenningsmengden. Pearsons korrelasjonskoeffisient måler hvor stor lineær sammenheng/korrelasjon det er mellom to populasjoner. Korrelasjonskoeffisienten benevnes r , og forteller noe om hvor langt unna dataene er fra en rett linje. r kan ha verdier fra 1 til -1, og 0 betyr at det ikke er noen sammenheng mellom populasjonene. Hvis $r = 1$ betyr det at det er en positiv korrelasjon, det vil si at hvis data i den ene populasjonen øker, vil data i den andre populasjonen øke tilsvarende. Motsatt hvis $r = -1$ vil det være en negativ sammenheng. Det har blitt uarbeidet en tabell for å tolke r -verdien man får i Pearsons korrelasjonskoeffisient-test (Laerd Statistics 2013). Man skiller mellom liten, middels og stor assosiasjonsstyrke, se tabell under.

Tabell 2: Sammenhengen mellom korrelasjonskoeffisienten, r og assosiasjonsstyrken til populasjonen (Laerd Statistics 2013).

Strength of Association	Coefficient, r	
	Positive	Negative
Small	.1 to .3	-0.1 to -0.3
Medium	.3 to .5	-0.3 to -0.5
Large	.5 to 1.0	-0.5 to -1.0

Students T-test (paret)

For å teste om det var signifikante forskjeller mellom resultatene ved ulike Kd-verdi, CN-verdi og cropped area fraction ble Students t-test (paret) brukt. Students t-test brukes til å sammenligne data hvor hvert datasett er like eller nært beslektet til hverandre. Viktige kriterier for at testen kan brukes er at dataene er normalfordelt eller at $N > 20$ og at antall N for hver gruppe må være lik. Det vil si at hver verdi i datasettet står i en bestemt rekkefølge og at dette punktet skal sammenlignes med en tilsvarende verdi i det andre datasettet. I denne oppgaven brukes T-testen for å se på endringen i avrenningsmengden ved å variere den samme parameteren for begge gruppene. Testen gjennomføres ved å sammenligne gjennomsnittet til de ulike datasettene for å se om det er signifikant forskjell mellom gruppene (Rice University 2016).

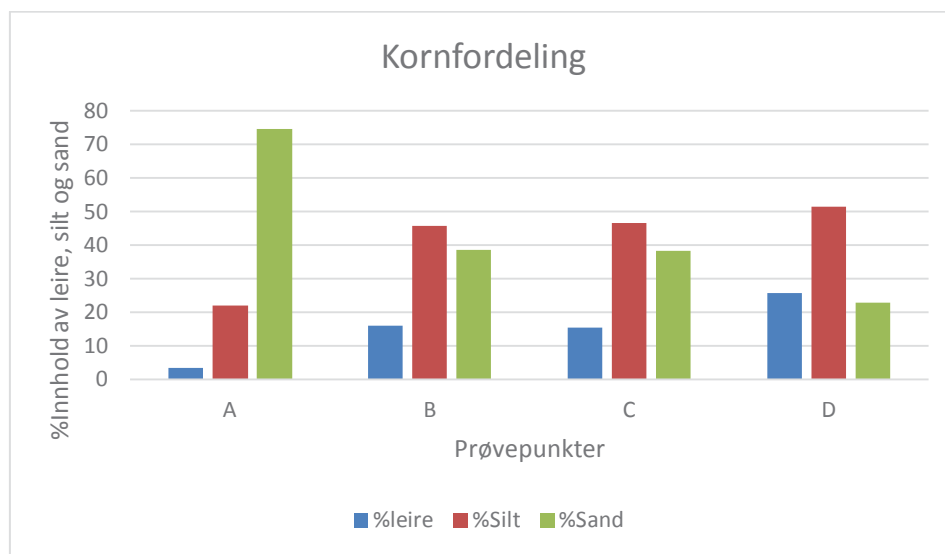
5 Resultater

5.1 Feltarbeid

5.1.1 Jord og sedimentanalyser

Kornfordeling

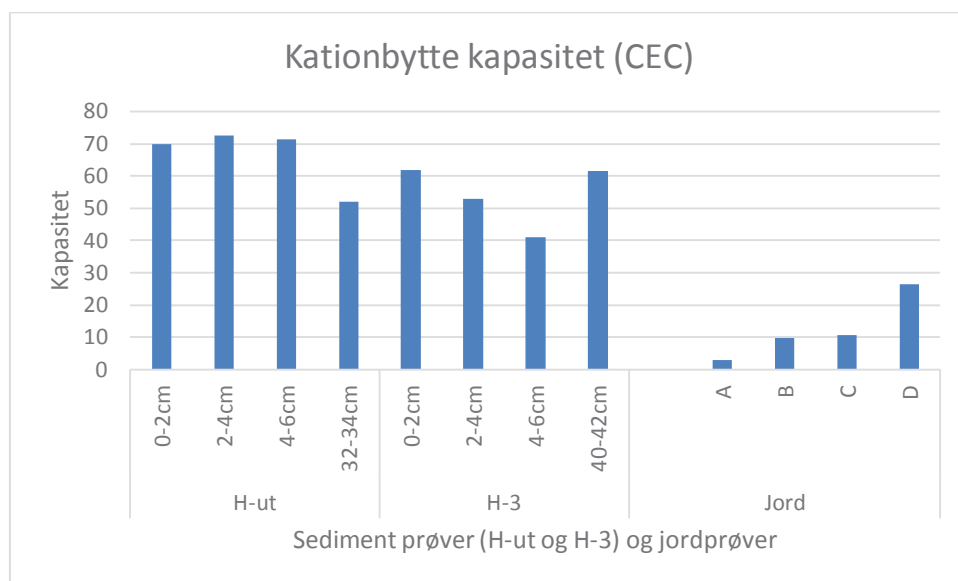
I kornfordelingsanalysene deles mineralpartiklene inn i teksturer, som kalles jordarter. Størrelsen på kornene ble målt og vurdert etter Norsk jordartstrekant.



Figur 29: Prosentvis fordeling av jordtekstur i jordprøver ved Holttjern.

Ved kornanalyse bestemmer man om det er leire, silt eller sand ut fra kornstørrelsen. Leire har den minste korndiameteren og sand den største. Til klassifisering brukes jordartstrekant fra (Sveistrup & Njøs 1984). Denne sier noe om jordas innhold av leire, silt og sand, og forholdet mellom disse avgjør jordarten. Prøve A som ble tatt under rekkverk ved hovedveien blir klassifisert som siltig mellomsand. I prøve B og C som ble tatt ved midten og nedre del av bakken, var innholdet ganske likt fordelt, og begge stedene klassifiseres som lettleire. I prøve D ved bekken, var det mest av silt og leire, som gir en jordtype siltig mellomleire.

Kationbyttekapasitet (CEC)



Figur 30: Oversikt CEC i sediment (H-ut og H-3) og jordprøver ved Holttjern.

Resultatene fra figur 30 viser høyere kationbyttekapasitet i sedimentprøvene (H-ut og H-3) enn i jord. Høyest kationbyttekapasitet er ved utløpet (H-ut) på 72,47 i sjiktet 2-4cm.

Gjennomsnittsverdien ved H-ut var 64,42. Ved H3 som var det dypeste punktet, er det noe lavere CEC. Ved H-3 var den høyeste CEC på 61,96. Gjennomsnitt for sjiktene ved H-3 var 54,34. I jordprøvene var CEC lav, men med økende verdi fra jord A på 2,97 til jord D hvor CEC ble beregnet til 26,43. Gjennomsnittet for CEC i jordprøvene var 12,50.

%Tørrestoff, gløderest og glødetap

Tørrestoff og glødetapsbestemmelse ble gjort. Tørrestoff sier noe om oppløst og partikulært stoff i en væske. Glødetapet er et mål for organisk innhold i jord og sediment. På bakgrunn av dette kan man også estimere karboninnholdet. Siden det er gjennomsnittlig 58% karbon i organisk materiale, kan det estimeres total organisk karbon (TOC) fra glødetapet. Resultater fra analysene vises under i tabell 3.

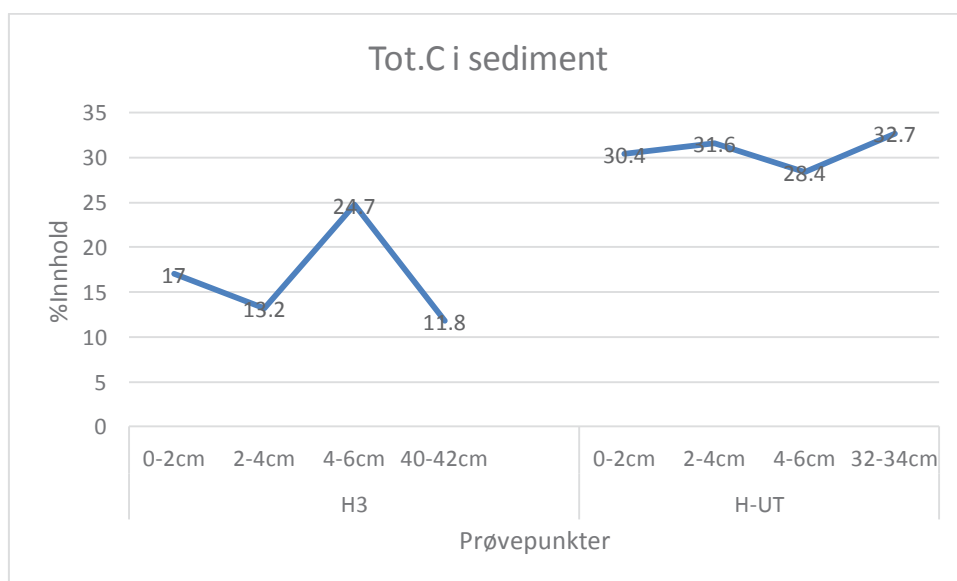
Tabell 3: %tørrestoff, gløderest og glødetap fra prøver hentet ved Holttjern.

Jord	%tørrestoff	Gløderest %	Glødetap%	
A	84,00	94,50	5,50	
B	78,70	95,60	4,40	
C	65,70	93,10	6,90	
D	68,90	94,80	5,30	
Sediment	Sikt (cm)	%tørrestoff	Gløderest %	Glødetap %
H3	(0-2)	5,9	65	35

	(2-4)	8	72,8	27,2
	(4-6)	11,1	76	24
	(40-42)	7,2	51,3	48,7
H-ut	(0-2)	5,9	41,1	58,9
	(2-4)	6	38,8	61,2
	(4-6)	5,9	38,2	61,8
	(32-34)	5,6	45,7	54,3

Vekttapet ved gløding vil normalt representere organisk materiale. I jordprøvene er glødetapet på mellom 4 til 7%, dette tyder på lavt innhold av organisk materiale. I sediment er glødetapet høyere, her varierer innholdet av organisk materiale avhengig av sjiktdypet til prøvene. I H3 ligger glødetap mellom 24 og 49 %. Høyest er innholdet nederst i sjiktet på 48,7%. Ved utløpet H-ut er glødetapet høyere enn ved H3. Ved utløpet er glødetap-verdiene mellom 54-62 %. Den høyeste verdien finner vi i sjiktet 4-6 cm dybde. I tabell 16 i vedlegg 6 finnes en fullstendig oversikt over resultater fra alle sjiktene nedover i sedimentsøylen.

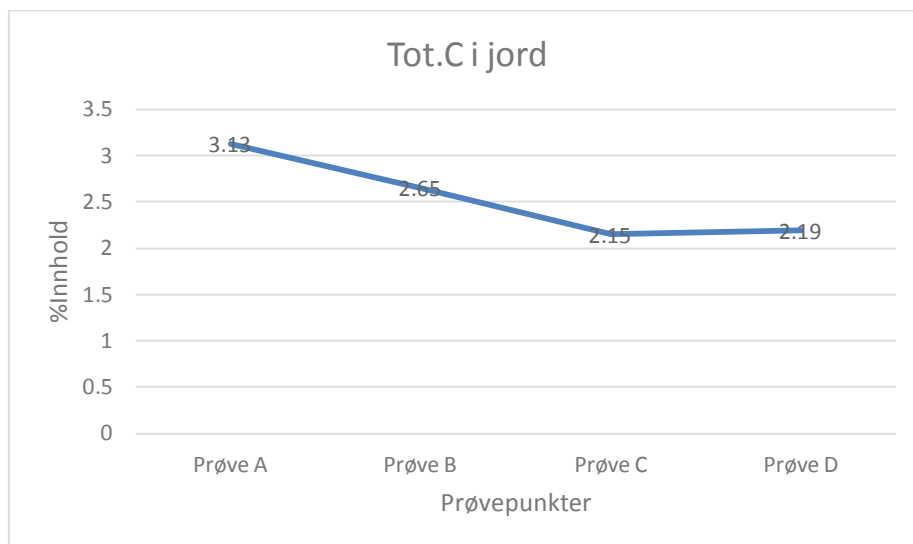
Total karbon (Tot.C) i jord og sediment



Figur 31: Total karbon (Tot.C) innhold i sedimentprøver ved H3 og utløp (H3) fra Holttjern.

Resultatene for total karbon i sediment varierer nedover i sjiktet. Ved H3 er det en topp ved sjiktet 4-6 cm på 24,7 %. Gjennomsnittsverdien for tot.C ved H3 var 16,7 %. Ved H-ut var innhold av total karbon jevnt høyere enn ved H3. Største forskjellen er mellom de dypeste sjiktprøvene som ved H-ut er 32-34 cm på 32,7% og ved H3 40-42 cm på 11,8%.

Gjennomsnittsverdien for tot.C ved H-ut var 30,8 %.



Figur 32: Total karbon (Tot.C) innhold i jordprøvene fra Holttjern

For jordprøvene var total karbon-innholdet lavt, og % tot.C n synker fra prøve A og nedover til C og ligger jevnt lavt til prøve D. Prøve A hadde et totalt karbon-innhold på 3,13 %, prøve B 2,65 % og prøve C hadde total karbon innhold på 2,15 %. I jordprøve D som ble tatt ved bekken steg total karbon-nivået noe (opp til 2,19%). Gjennomsnittlig konsentrasjon av Tot.C i jord var 2,55%.

5.1.2 Vannanalyser

Tabell 4: Vannanalyser: Total organisk karbon (TOC), total nitrogen (Tot.N), og total fosfor (Tot.P)

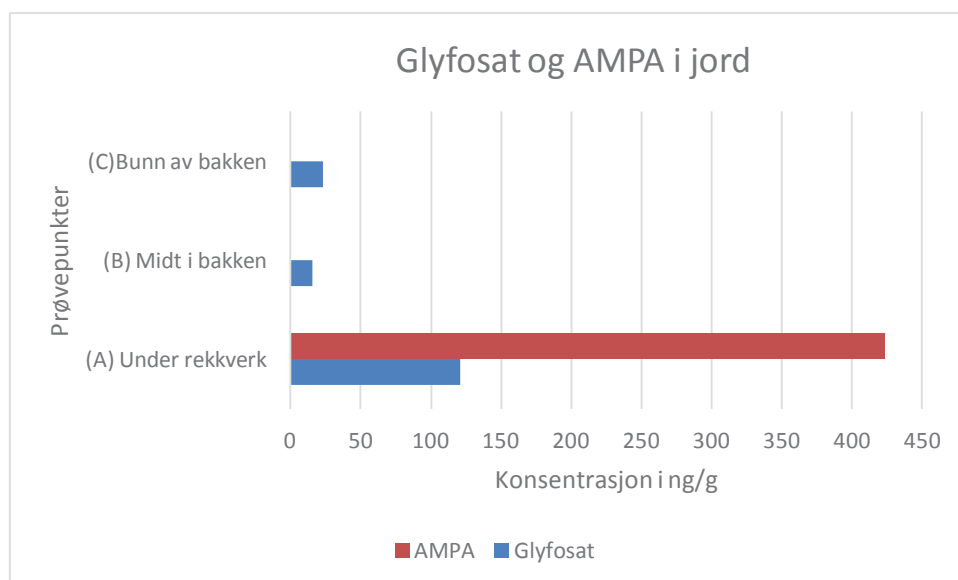
	TOC	Tot. N	Tot.P
	mg/L	µg/L	µg/L
Prøvedyp (m)	vann	vann	vann
1	10	470	8,8
2	10	460	7,25
3	10	470	7,56
4	11	500	9,68
5	12	590	20,88
H-UT	10	470	12,1
H-INN	10	550	20,58

Tabell 4 viser oversikt over noen parametere målt i vann. TOC har en gjennomsnittsverdi på 10.43 mg/L og konsentrasjonen ligger på 10mg/L fra 1-3 meters dyp og ved inn- og utløp. Kun på det dypeste, ved 4 og 5 meter, stiger konsentrasjonen til 11 og 12 mg/L.. Det er samme tendens for total nitrogen og total fosfor også, at konsentrasjonen øker nedover. Den

totale nitrogenmengden i innsjøen har et gjennomsnitt på 501,4 µg/L, mens total fosfor ligger på 12,41 µg/L i gjennomsnitt ved prøvepunktene. For flere vannanalyser og resultater, se tabell 20 i vedlegg 9.

5.1.3 Påvisning av glyfosat og AMPA i jord og sediment ved Holttjern

Det høyeste funnet ble gjort i jordprøve A. Konsentrasjonen av glyfosat i prøve A var 121,1 ng/g. I denne prøven ble det også funnet en stor andel AMPA (423 ng/g). Glyfosat ble også påvist i jordprøve B og C, men ingen AMPA ble funnet i disse prøvene. Glyfosat i jordprøve B og C var betydelig lavere med konsentrasjoner på hhv 15,3 og 22,8 ng/g. Det ble ikke funnet glyfosat eller AMPA i jordprøve D. Under er funnene fremstilt i figur 33, og konsentrasjonene er relatert til tørrvekten av jorda. Det ble ikke gjort noe funn av glyfosat og AMPA i sediment.

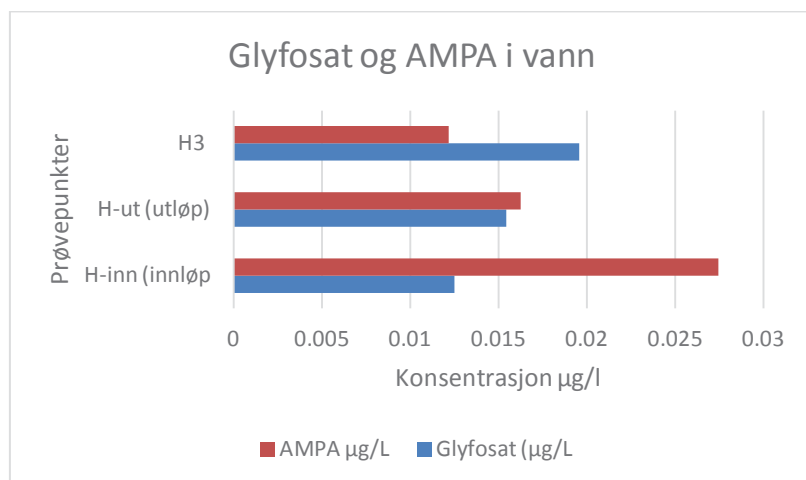


Figur 33: Funn av glyfosat og AMPA fra jordprøver ved Holttjern.

5.1.4 Påvisning av glyfosat og AMPA i vann ved Holttjern

Det ble også funnet glyfosat og AMPA i vann, men i lave konsentrasjoner. Den største konsentrasjonen av glyfosat ble gjort ved H3 med konsentrasjon på 0.0196 µg/L. Ved H3 var konsentrasjonen av AMPA 0.0122 µg/L. Ved utløpet lå konsentrasjonen av glyfosat og AMPA ganske likt, med hhv 0.0155 og 0.0163 µg/L. For AMPA ble den høyeste konsentrasjonen funnet ved innløpet 0.0275 µg/L, og der var glyfosat konsentrasjonen 0.0125

µg/L. Dette gir en gjennomsnittlig konsentrasjon av glyfosat på 0.0158 µg/L og 0.0186 µg/L for AMPA.



Figur 34: Funn av glyfosat og AMPA i overflatevann ved Holttjern

Det ble også funnet glyfosat og AMPA i blank vannprøve tatt ved Holttjern. I blank vannprøve var glyfosat- og AMPA konsentrasjonen på hhv 0.0209 og 0.0317 µg/L.

5.2 Metodeutvikling (laboratorium)

Opprensning av jordekstrakt med fast fase sorbenter

Til opprensning av jordekstraktene egnet ikke HLB-kolonnene seg, da prøvene fortsatt inneholdt for mye humus, og HLB ikke klarte å rense prøvene godt nok. Andre kolonner som ble testet, var Isolute depth filter, single fritted reservoir og Stacked Strata X-CW. Renheten til ekstraktet ble vurdert til at kolonnene renses ut for lite humus. Tetraborat og vannekstraktene koekstraherte mye humus ut i vannfasen og KOH-ekstraktet som ikke hadde blitt surgjort, førte til tetting av kolonner grunnet høyt humusinnhold. Kolonnene ble derfor ikke videreført i metodeutviklingen, da de ga dårlig opprensning av jordekstrakt.

Opprensning av jordekstrakt med bunnfelling, surgjort med saltsyre (HCL)

Ekstraktene ble forsøkt surgjort til pH 1 med 6M HCL og senere nøytralisert med NH₃. Prøvene som ble surgjort med HCL bunnfellede mye humus og andre forurensninger som var i vannfasen. Dette ga et rent ekstrakt som kunne overføres til nytt rør og videreføres til videre opprensning.

Opprensing og oppkonsentrering med MIP

Resultater fra gjenfinning viser at mye tapes gjennom prøveoppbeiringen, sannsynligvis med MIP-påføring. Det er mulig at glyfosat og AMPA ikke fester seg til MIP under ekstraksjon. Arbeidet med ny ekstraksjonsmetode og MIP-kolonne var ikke vellykket for jord og sedimentprøvene. Disse ga lav gjenfinning i forsøkene med KOH og tetraborat, men høyere gjenfinning i vanneksraktene, se neste avsnitt, tabell 5 og 6. Videreutvikling er nødvendig for å få høyere gjenfinning av glyfosat og AMPA ved bruk av MIP.

Gjenfinning av glyfosat og AMPA med tetraborat og vann

Til gjenfinning av glyfosat og AMPA med tetraborat og vann ble det tatt ut 4 ekstrakter og testet.

- 1- Tetraborat jordeksrakt, spiket
- 2- Tetraborat jordeksrakt, surgjort til pH1,5 og etterpå nøytralisert for renere eksrakt.
- 3- Tetraborat jordeksrakt, blank, spiket kun med internstandard.
- 4- Mq-vann jordeksrakt, spiket

Tabell 5: Resultater fra gjenfinning av glyfosat og AMPA med tetraborat og vann

	konsentrasjon (ng/mL)	% gjenfinning	toppareal
Glyfosat			
1	13,7	6,9	6316
2	13,2	6,6	6072
3			
4	14,7	7,4	6779
AMPA			
1	103,0	20,6	6550
2	41,4	8,3	2635
3			
4	74,3	14,9	4726

Under er andre resultater fra prøver med lik oppbeiring, men med ulikt resultat.

Tabell 6: Resultater fra gjenfinning av glyfosat og AMPA i tetraborat og vann

	Konsentrasjon (ng/mL)	%Gjenfinning	Toppareal
Glyfosat			
MQ-vann	106,3	53,2	32893
Tetraborat	10,2	5,1	3505
H2O (uten jord)	110,9	55,5	34323
AMPA			
MQ-vann	147,0	29,4	8558
Tetraborat	88,1	17,6	5128
H2O (uten jord)	211,4	42,3	12305

% Gjenfinning i tabell 5 og 6 av glyfosat og AMPA ble beregnet fra ekstern standard kalibrering med glyfosat standard 200 ng/mL og AMPA standard 500 ng/mL.

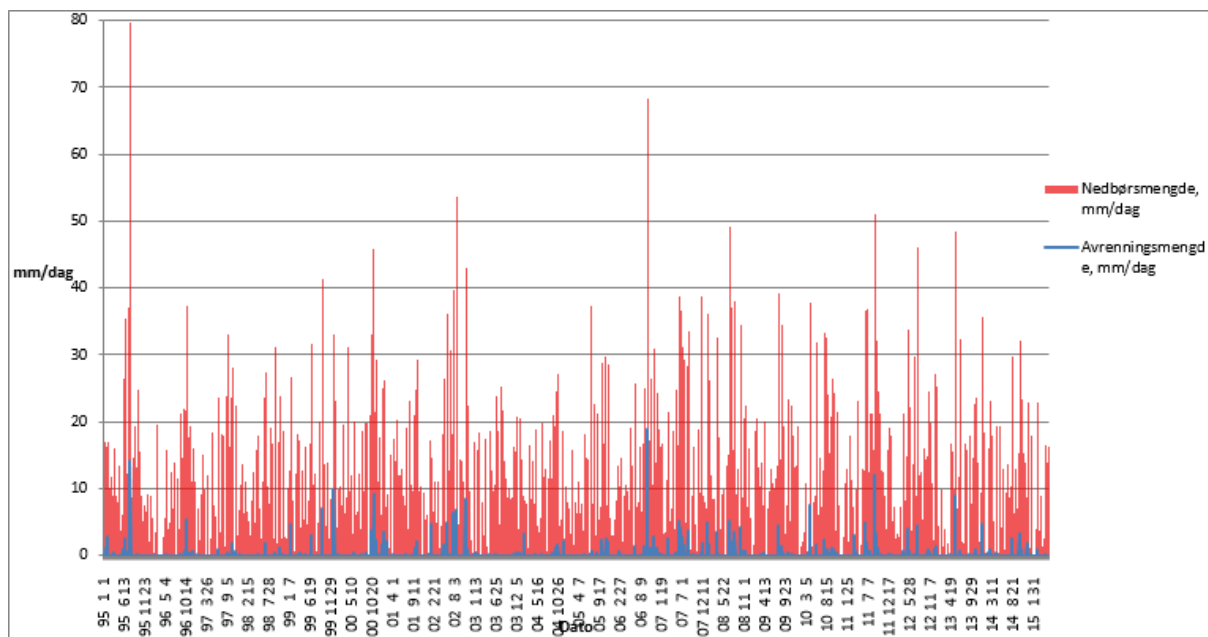
Gjenfinning av glyfosat og AMPA, spiket jord

Glyfosat ble funnet i spiket jord. Gjenfinningen ble gjort med ekstern standard kalibrering på 1200ng/mL. Det ble funnet konsentrasjon på 33.23 ng/mL, som gir gjenfinning på 2,77%. Det ble ikke funnet AMPA i denne prøven.

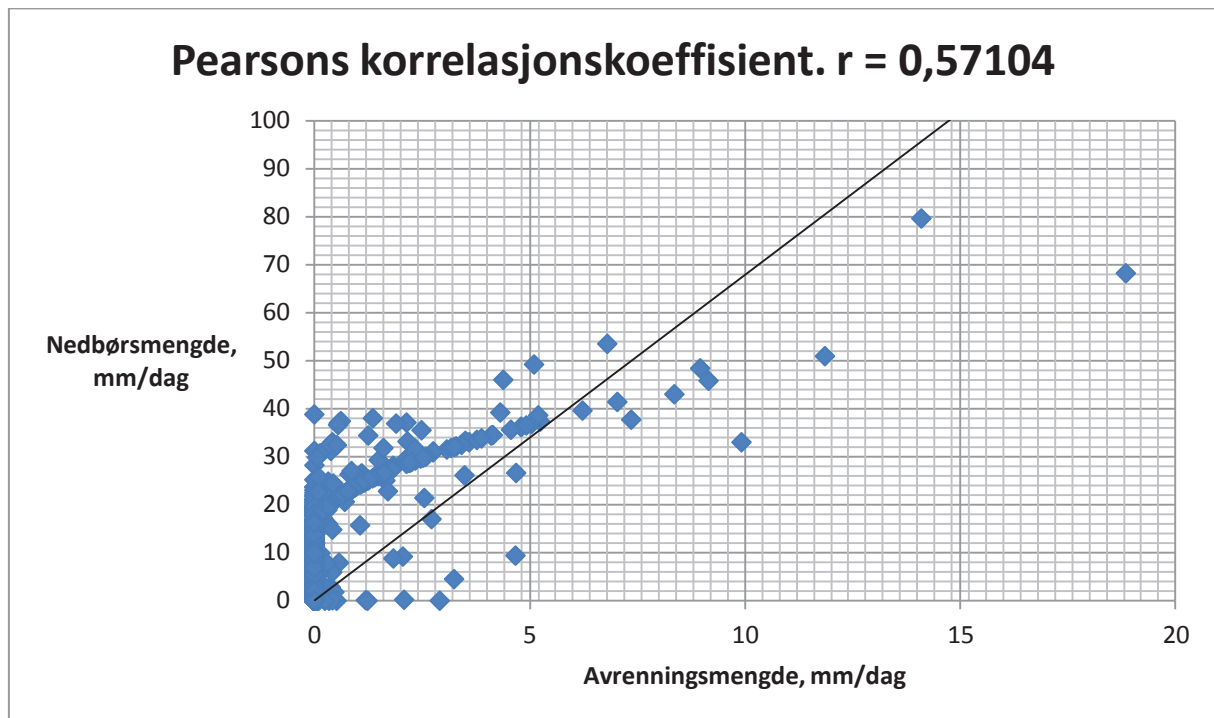
5.3 Modellering

5.3.1 Utarbeidelse av resultater fra tidsseriefil (ZTS-fil)

Sammenligning av nedbør- og avrenningsmengde

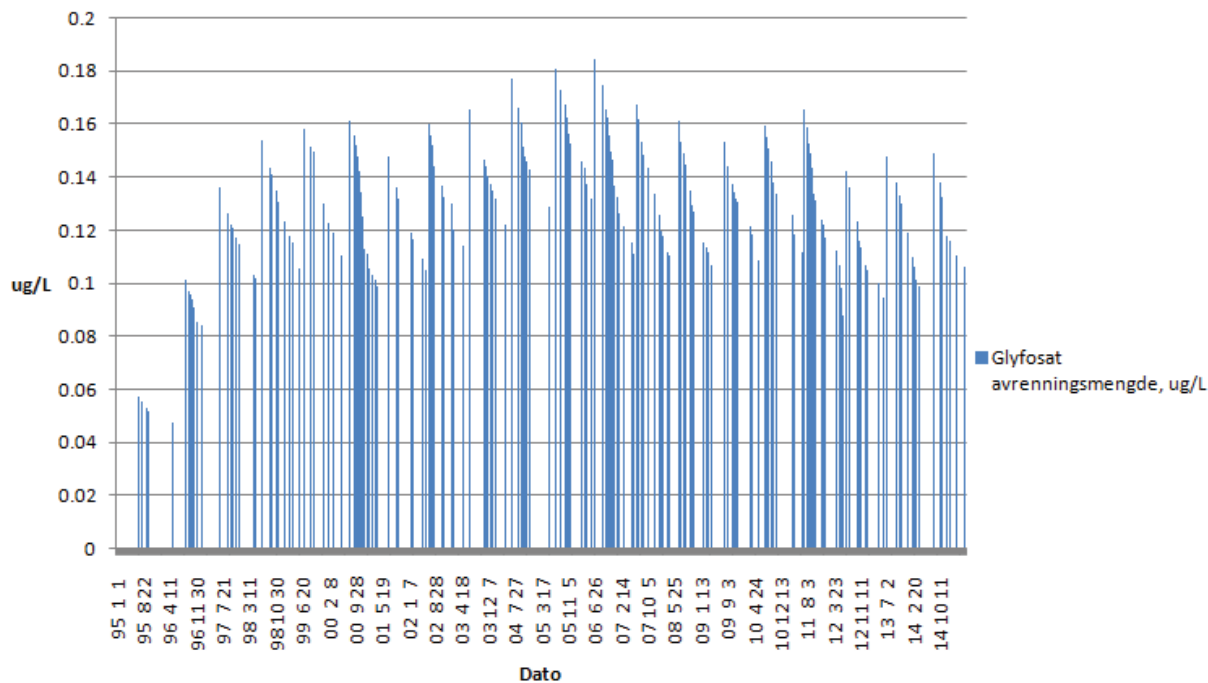


Figur 35: Sammenhengen mellom nedbørsmengde og avrenningsmengde av vann i mm/dag for simuleringsperioden 1995-2015. CN= 72.

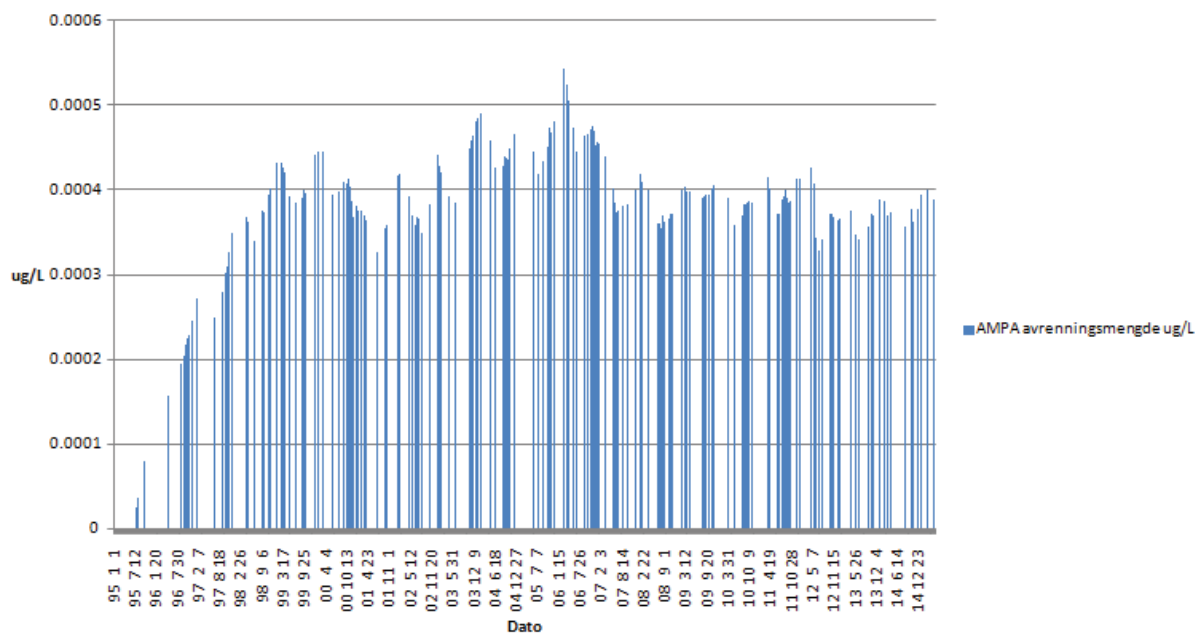


Figur 36: Pearsons korrelasjonskoeffisient. Grafen viser spredningen av data fra 1995 – 2015 langs en trendlinje. Grafen viser en positiv sammenheng mellom nedbørsmengden og avrenningsmengden i mm. Jo mer nedbør, jo høyere avrenning. $r = 0,57104$.

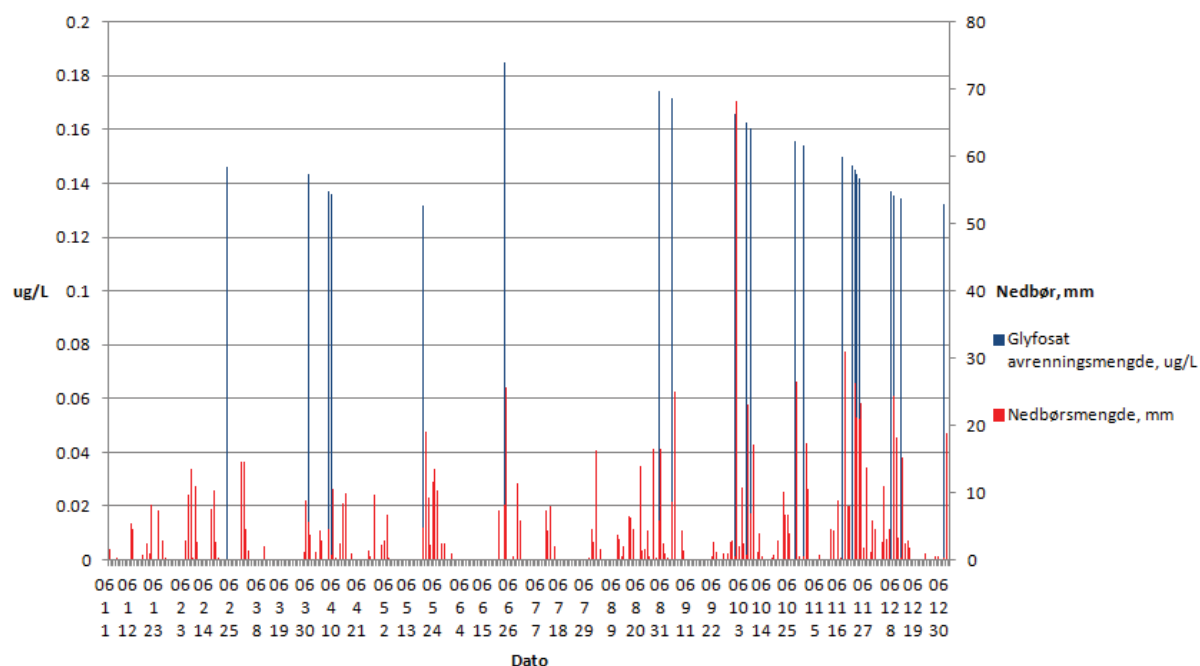
I de påfølgende resultatene er tidsseriefilen (ZTS-fil) som dannes på bakgrunn av simuleringene i SWCC åpnet for å lage og hente ut flere resultater. I tekstfilen er alle dagsverdier for avrenning tilgjengelig, og ikke bare gjennomsnittet av konsentrasjonene i løpet av årene som genereres i SWCC. ZTS-filen som brukes for å lage de følgende grafene er simulert i SWCC med forutsetningen om at K_d for glyfosat er 226.3 og K_d for AMPA er 197.5 (standardverdiene til PPDB). Videre er Curve Number 72, og det forutsettes at sprøytingen foregår hvert år 15. juni. Alle andre verdier er som beskrevet i metodedelen. Grafene er laget i Excel basert på daglige data over 20 år fra ZTS-filen. I figur 39 og 40 er det tatt ut verdier fra året 2006, da det så ut til at dette året hadde den høyeste avrenningstoppen av glyfosat. Dette året er valgt for å se nærmere på sammenhengen mellom avrenningsmengden av både glyfosat og AMPA i forhold til nedbør.



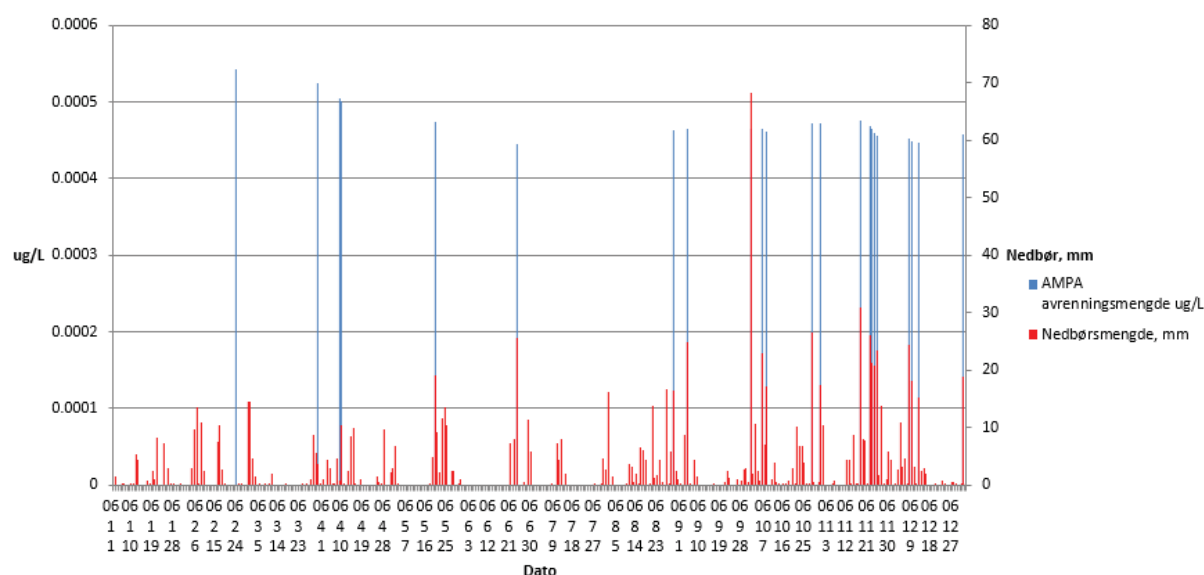
Figur 37: Avrenningsmengde av glyfosat i $\mu\text{g/L}$ for perioden 1995 – 2015. $K_d = 226.3 \text{ mL/g}$.



Figur 38: Avrenningsmengde av AMPA i $\mu\text{g/L}$ for perioden 1995 – 2015. $K_d = 197.5 \text{ mL/g}$.



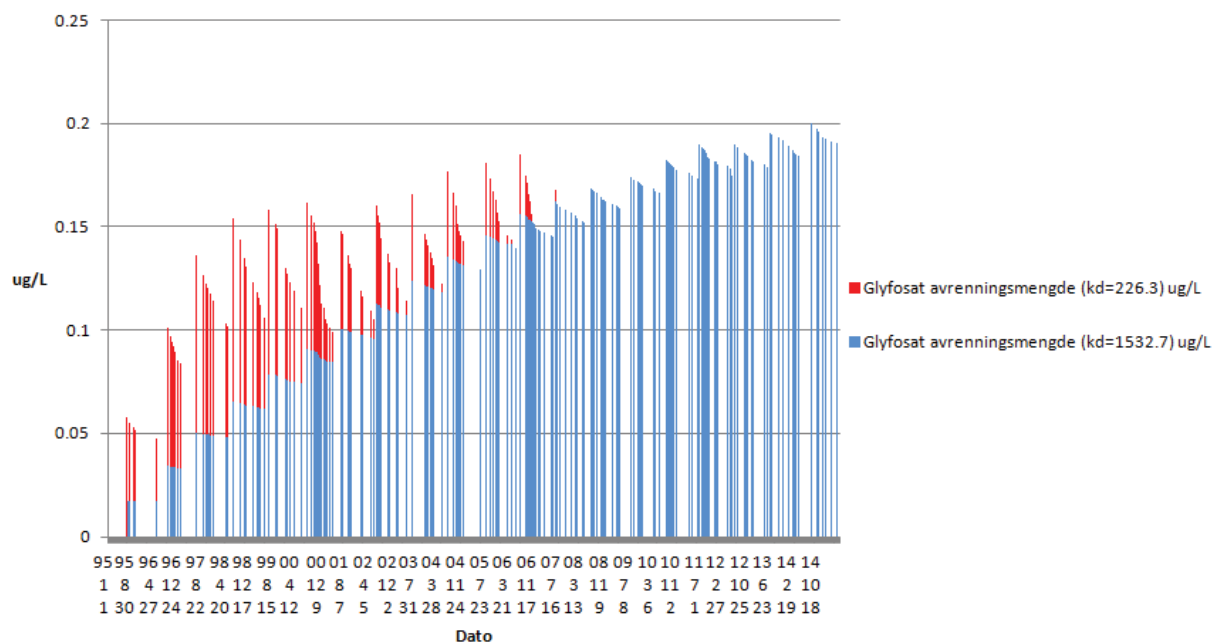
Figur 39: Avrenningsmengde av glyfosat i µg/L for året 2006. $K_d = 226.3$ mL/g.



Figur 40: Avrenningsmengde av AMPA i µg/L for året 2006. $K_d = 197.5$ mL/g.

Sammenligning av resultatene ved endring av K_d , CN og cropped area fraction

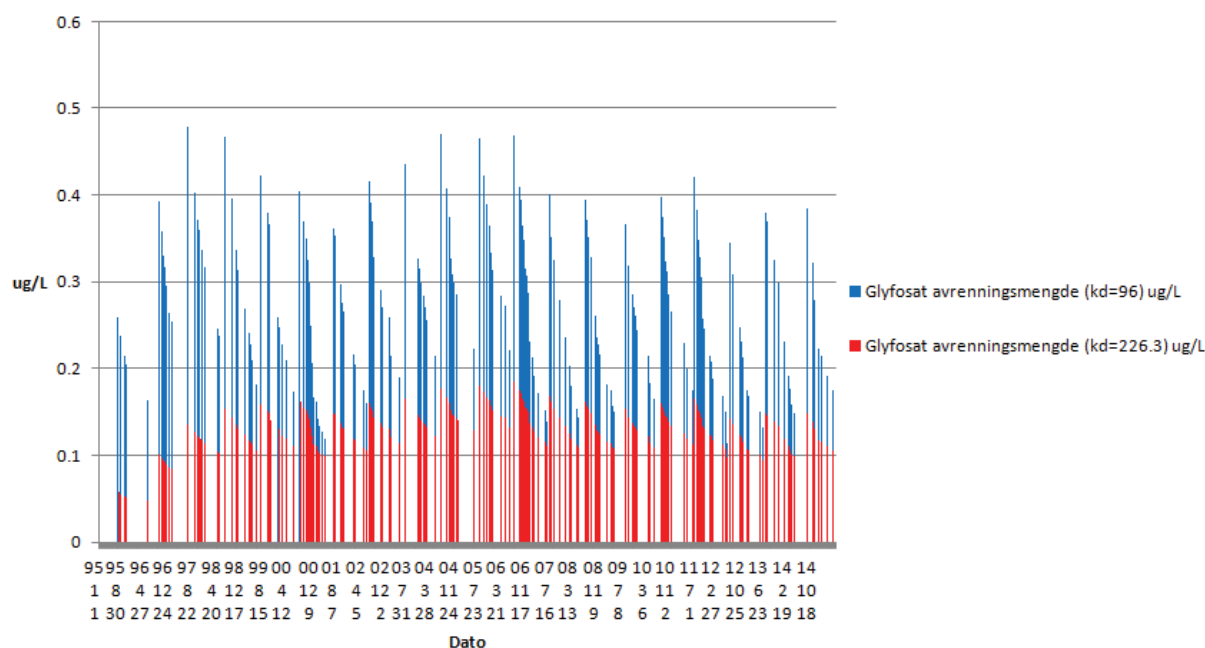
På bakgrunn av resultatene som ble generert ut ifra tidsserie-filen, er det interessant å undersøke i hvilken grad resultatene korrelerer om vi velger andre verdier for K_d , CN og cropped area fraction. For hver simulering som ble gjort i SWCC, dannes det en ny tidsserie-fil. Siden det bare ble endret på en parameter i hver simulering, betyr det at man kan kontrollere og sammenligne de parameterene det er justert for på en enkel måte.



Figur 41: Sammenligning av avrenningsmengde for glyfosat ved henholdsvis Kd=226.3 og Kd=1532.7 for perioden 1995-2015.

Tabell 7: T-test for å sammenligne om det var signifikant forskjell i avrenningsmengde for glyfosat ved Kd=226.3 og Kd=1532.7 for perioden 1995-2015.

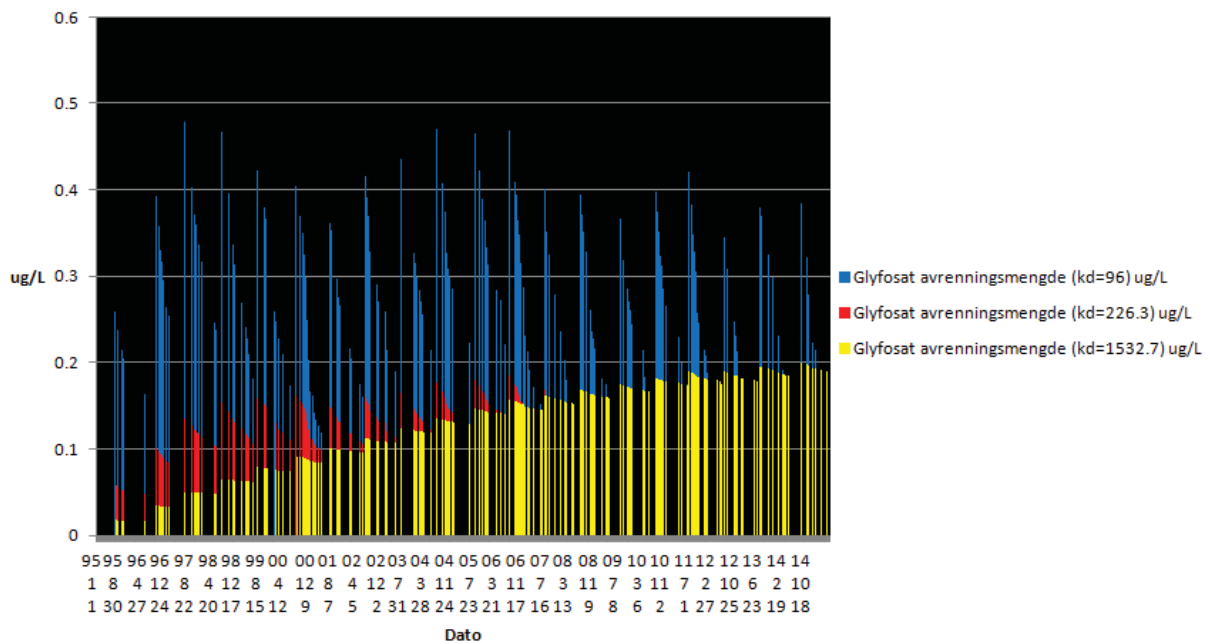
<u>Paret T-test for avrenningsmengde av glyfosat</u>		
Kd (µg/L)	226.3	1532.7
Gjennomsnitt	0.129453715	0.133993915
Standardavvik	0.025587318	0.027813947
Standardfeil	0.00029632740	0.00032211405
N	7456	7456
<i>En-halet P-verdi = 0.0504359</i>		



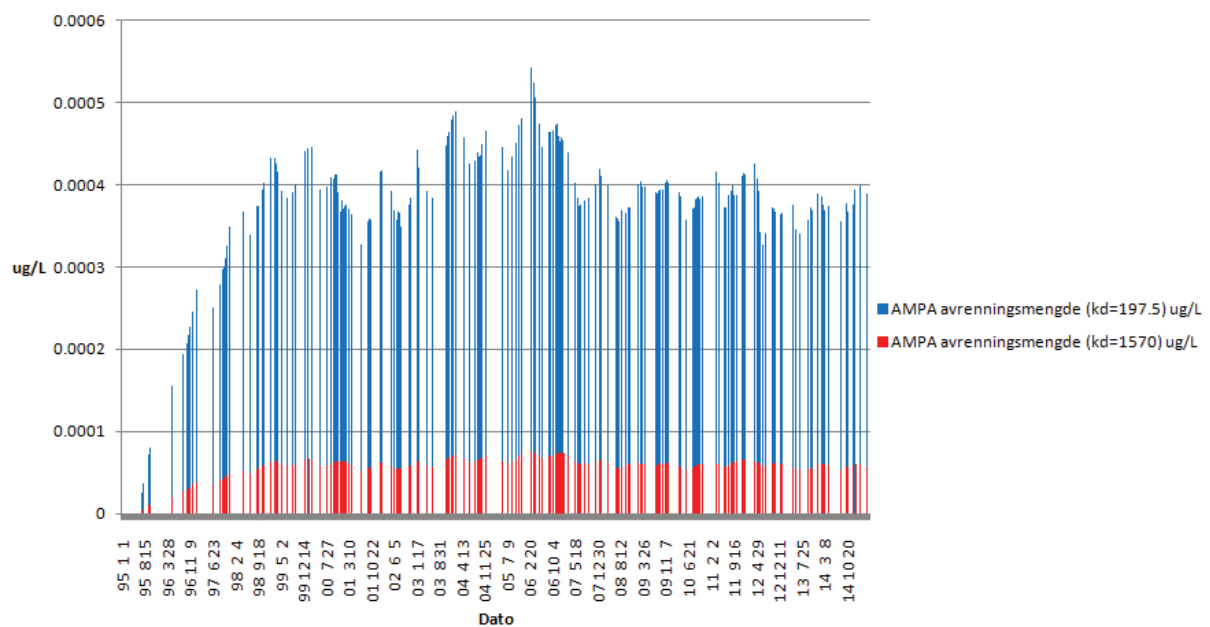
Figur 42: Sammenligning av avrenningsmengde for glyfosat ved henholdsvis $K_d=226.3$ µg/L og $K_d=96$ µg/L for perioden 1995-2015.

Tabell 8: T-test for å sammenligne om det var signifikant forskjell i avrenningsmengde for glyfosat ved $K_d=226.3$ mL/g og $K_d=96$ mL/g for perioden 1995-2015.

<u>Paret T-test for avrenningsmengde av glyfosat</u>		
Kd (µg/L)	226.3	96
Gjennomsnitt	0.129453715	0.26901836
Standardavvik	0.025587318	0.05488969
Standardfeil	0.00029632740	0.00063567895
N	7456	7456
<i>En-halet P-verdi = 8.07114E-55</i>		



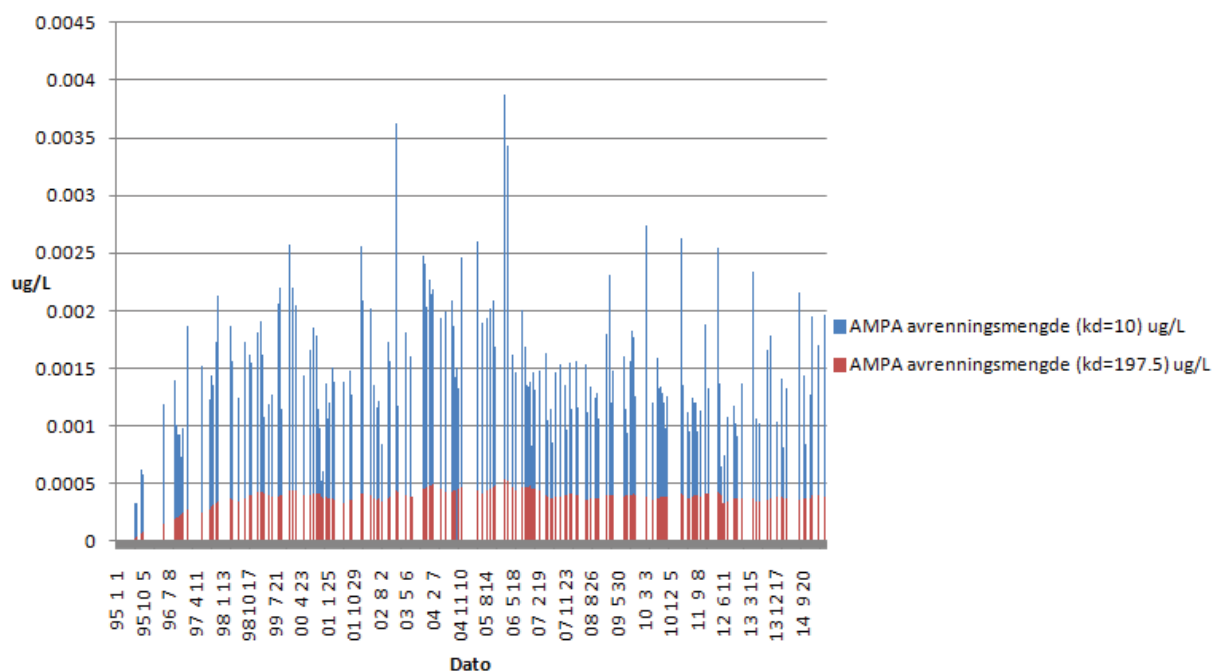
Figur 43: Sammenligning av avrenningsmengde for glyfosat ved henholdsvis $K_d=226.3 \mu\text{g/L}$, $K_d=1532.7 \mu\text{g/L}$ og $K_d=96 \mu\text{g/L}$ for perioden 1995-2015.



Figur 44: Sammenligning av avrenningsmengde for AMPA ved henholdsvis $K_d=197.5$ og $K_d=1570$ for perioden 1995-2015.

Tabell 9: T-test for å sammenligne om det var signifikant forskjell i avrenningsmengde for AMPA ved $K_d=197.5$ og $K_d=1570$ for perioden 1995-2015.

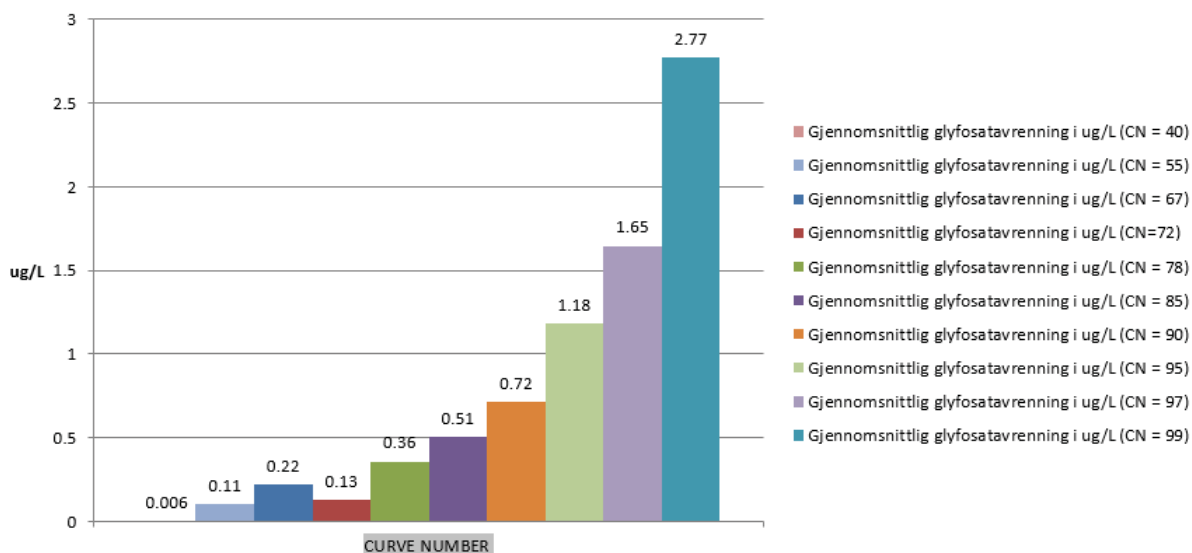
<u>Paret T-test for avrenningsmengde av AMPA</u>		
Kd ($\mu\text{g/L}$)	197.5	1570
Gjennomsnitt	0.000385	5.93E-05
Standardavvik	7.61E-05	1.17E-05
Standardfeil	8.81E-07	1.36E-07
N	7456	7456
<i>En-halet P-verdi = 1.27997 E-65</i>		



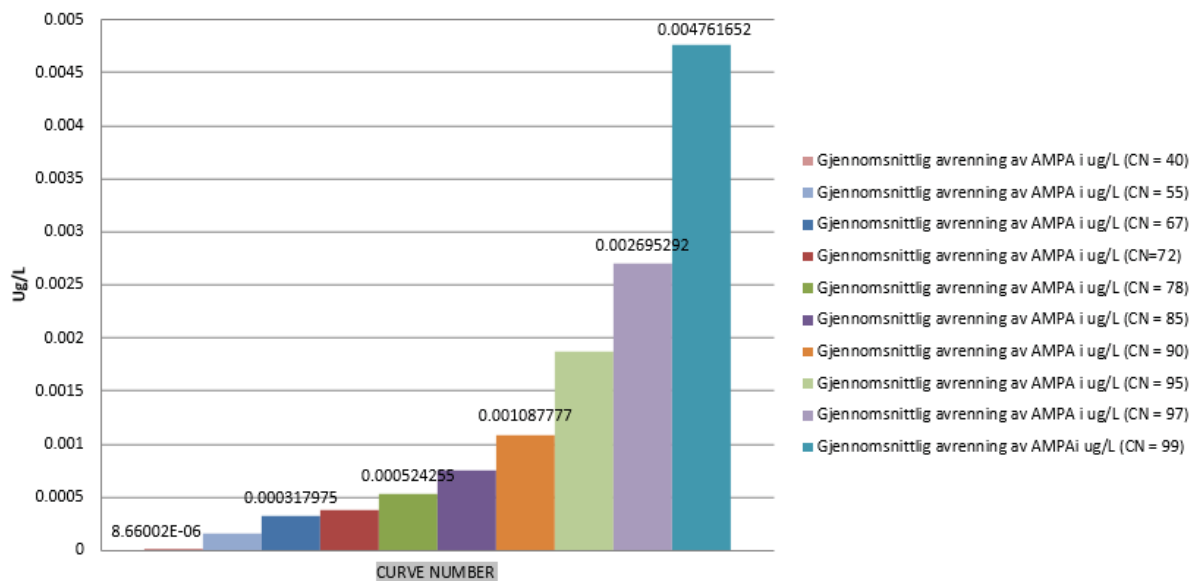
Figur 45: Sammenligning av avrenningsmengde for AMPA ved henholdsvis $K_d=197.5$ $\mu\text{g/L}$ og $K_d=10$ $\mu\text{g/L}$ for perioden 1995-2015.

Tabell 10: T-test for å sammenligne om det var signifikant forskjell i avrenningsmengde for AMPA ved $K_d=197.5$ og $K_d=10$ for perioden 1995-2015.

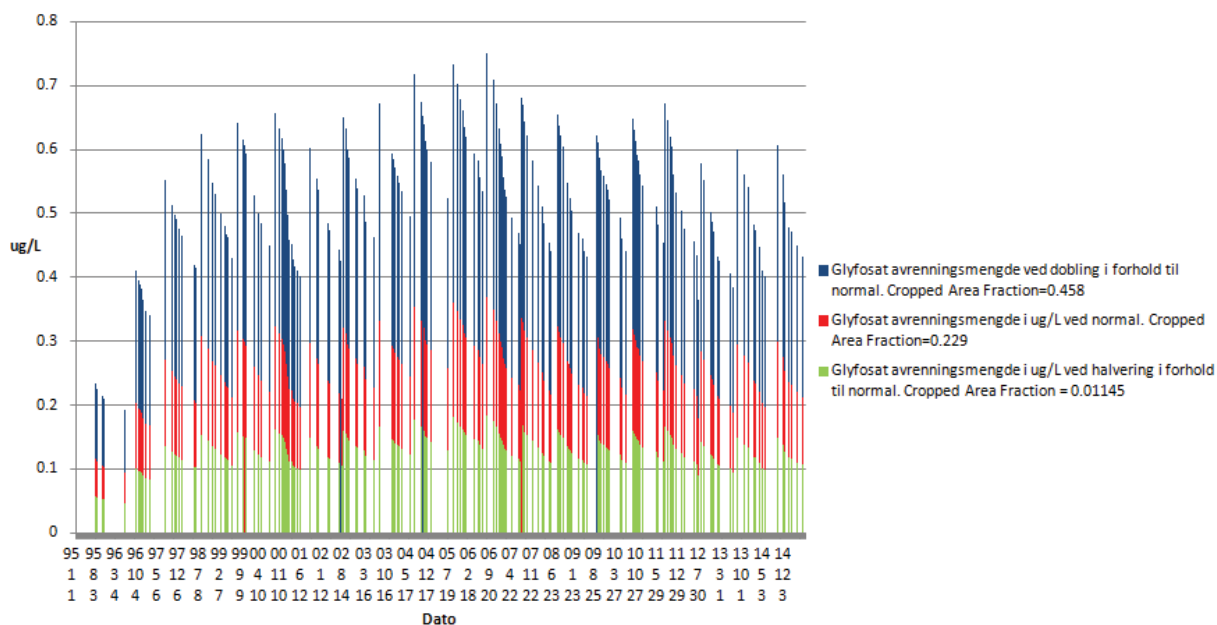
<u>Paret T-test for avrenningsmengde av AMPA</u>		
Kd ($\mu\text{g/L}$)	197.5	10
Gjennomsnitt	0.000385	0.001328
Standardavvik	7.61E-05	0.000283
Standardfeil	0.00000088	0.00000328
N	7456	7456
<i>En-halet P-verdi = 4.34301E-51</i>		



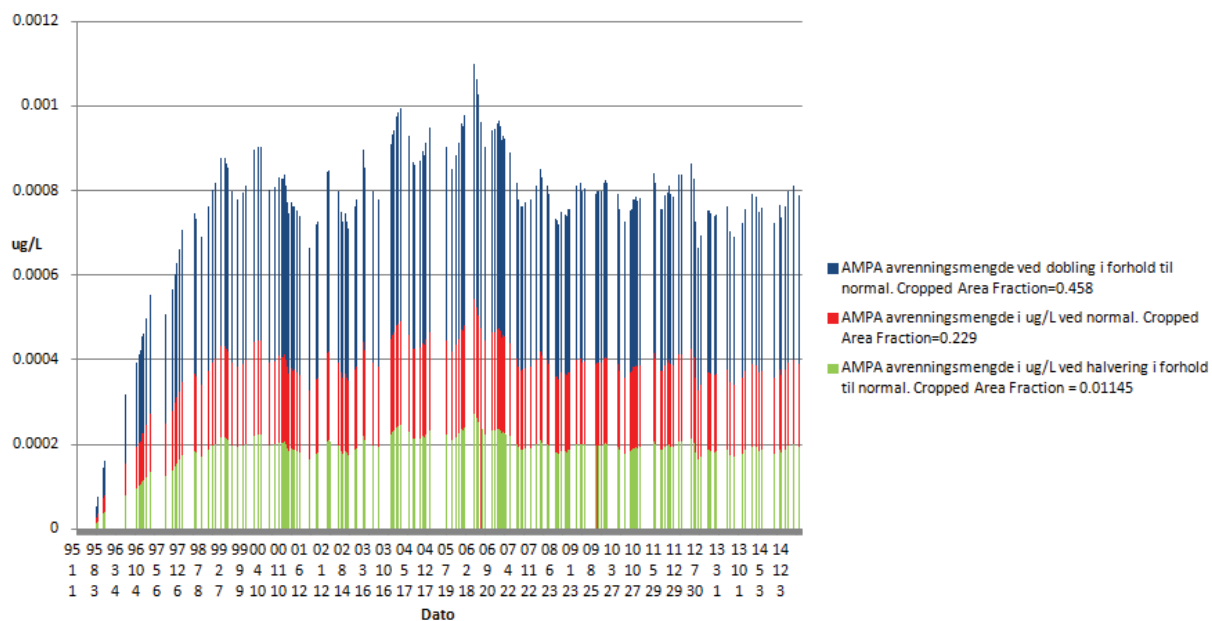
Figur 46: Gjennomsnittlig konsentrasjon av glyfosatavrenning i $\mu\text{g/L}$ ved varierende Curve Number. Resultatet er for perioden 1995-2015 og viser gjennomsnittet på dager med avrenning.



Figur 47: Gjennomsnittlig konsentrasjon av avrenning av AMPA i µg/L ved varierende Curve Number. Resultatet er for perioden 1995-2015 og viser gjennomsnittet på dager med avrenning.

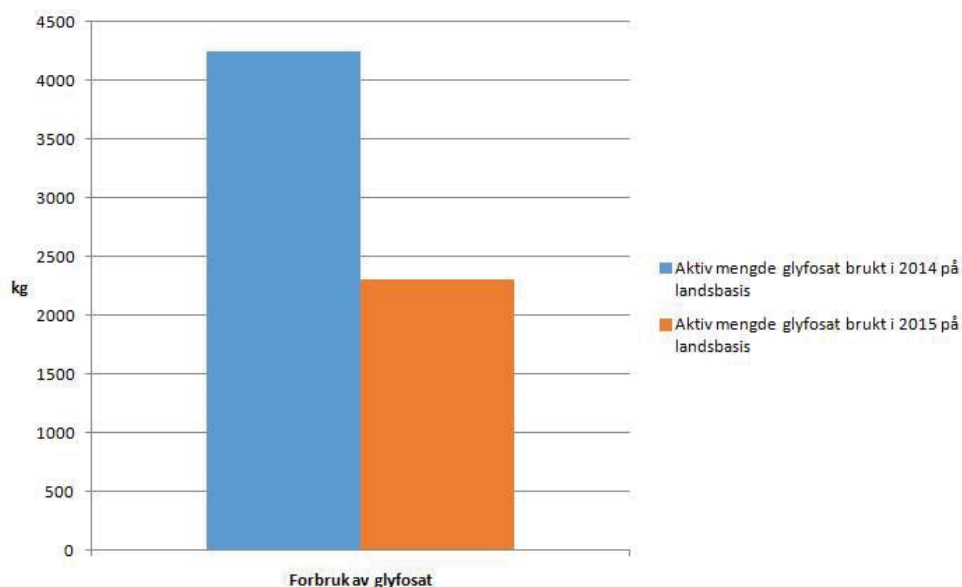


Figur 48: Sammenligning av avrenningsmengde av glyfosat i µg/L ved henholdsvis 0.01145, 0.229 og 0.458 som verdier for Cropped Area Fraction i perioden 1995-2015. $K_d = 96 \text{ mL/g}$.

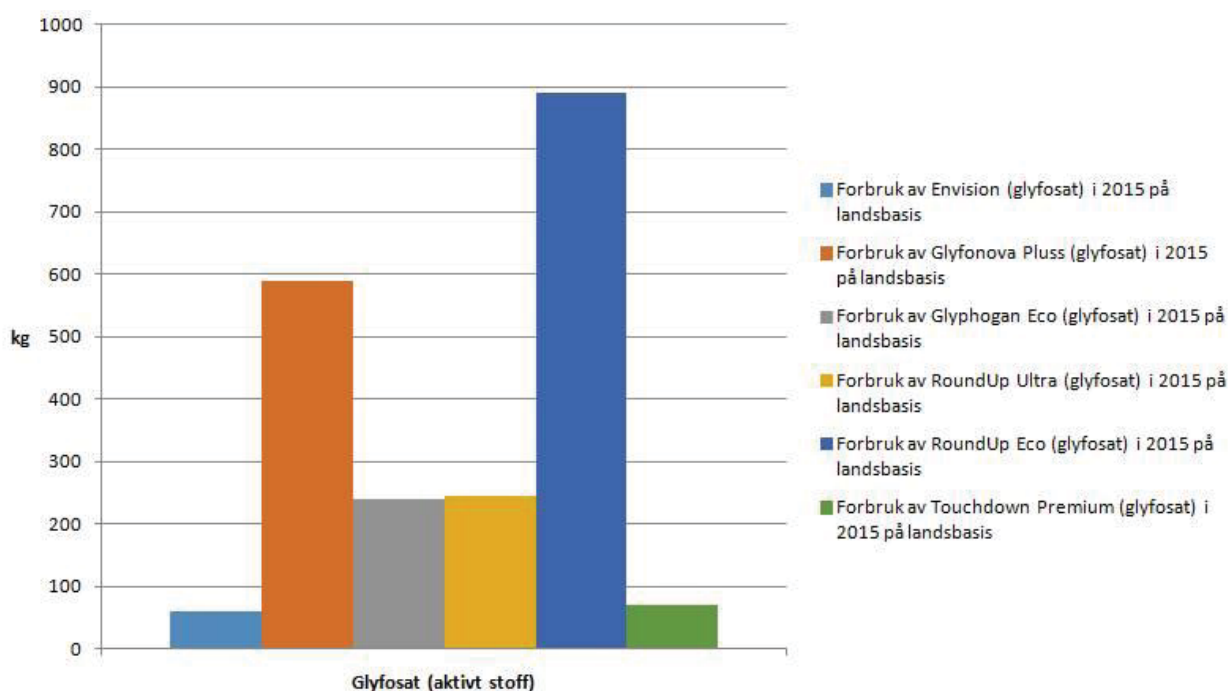


Figur 49: Sammenligning av avrenningsmengde av AMPA i µg/L ved henholdsvis 0.01145, 0.229 og 0.458 som verdier for Cropped Area Fraction i perioden 1995-2015. $K_d = 197.5 \text{ mL/g}$.

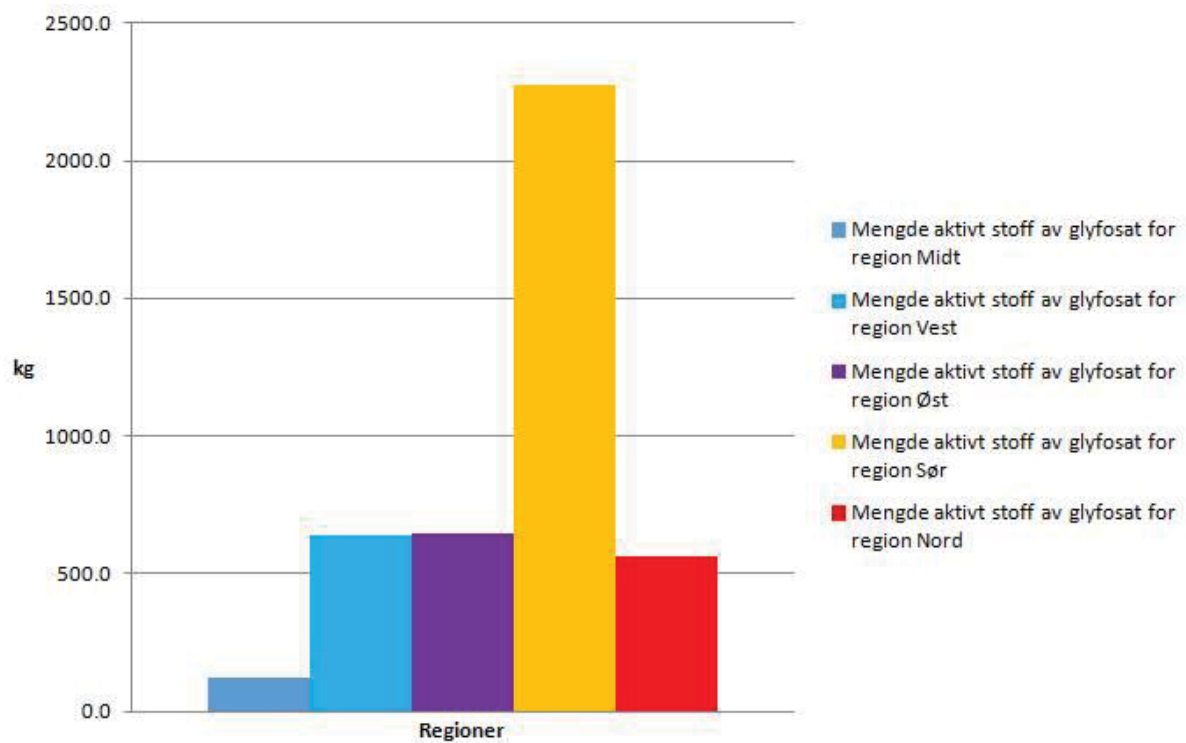
5.4 Forbruk av glyfosat langs norske veier



Figur 50: Sammenligning mellom forbruk av mengde glyfosat (aktivt stoff) i 2014 og 2015 brukt på landsbasis av Statens vegvesen.



Figur 51: Statens vegvesens forbruk av ulike glyfosatpreparater (aktivt stoff) på landsbasis i 2015.



Figur 52: Statens vegvesens forbruk av glyfosat (aktivt stoff) på landsbasis i de ulike regionene i 2015.

6 Diskusjon

6.1 Feltarbeid

6.1.1 Jord- og sedimentanalyser ved Holttjern

Jord består av mange partikler med varierende sammensetning og størrelse. I denne oppgaven har jorden blitt karakterisert etter kornfordeling. Den fordeles hovedsakelig etter tre størrelseskategorier, sand > silt > leire. Sand er lett, har god drenering, men dårlig retensjon av vann. Leire har dårligere dreneringsevne, men holder bedre på vann (Vanloon & Duffy 2011). Teksturen av jorda i området kan derfor ha stor betydning for utvasking av pesticider (NIBIO 2008). Jorda rundt prøvetakingspunktene, som ble brukt til analysing av glyfosat, varierte mellom siltig mellomsand (prøve A), leittleire (B og C) og siltig mellomleire (prøve D). Den sterke sorpsjonen til jord begrenser avrenningen av glyfosat fra det terrestriske til det akvatiske. Glyfosat adsorberes av samme jordmineraler som fosfat, spesielt aluminium og jernoksider, samt andre mineraler som har varierende ladninger (Borggaard 2011). Metalloksider er pH-avhengig, ved lav pH er oksidene ofte positivt ladd, mens leire har permanent negativ ladning (Krogstad u.å). En annen viktig parameter for sorpsjonen av glyfosat i jord er kationbyttekapasitet. Den sier noe om jordas evne til å elektrostatisk holde på kationer (Vanloon & Duffy 2011). Leire er hovedsakelig negativt ladd, mens organisk materiale er pH-avhengig. Siden glyfosat vanligvis opptrer som et anion, er det rimelig å anta at jordas kapasitet for å binde glyfosat øker med avtagende pH (Dollinger et al. 2015). CEC i sediment var høy, men lav i jord, for prøvene tatt ved Holttjern (figur 30). Dette har sammenheng med at sedimentene har høyt innhold av organisk materiale som spiller en viktig rolle i glyfosatsorpsjon (Dollinger et al. 2015). Total karbon i jord var lav, og lå mellom 2,1 og 3,2 %. I sediment var innholdet av total karbon høyere og varierte i prøvepunktene H3 og H-ut, mellom 11 og 33 %. Fra glødetapanalyse var det jord fra prøvepunkt A og C som hadde høyest innhold av organisk materiale, og fra total karbonanalysen hadde prøve A og B høyest innhold av karbon. Det lave innholdet av humus i jordprøvene kan gi økt avrenning av glyfosat og resultere i lav konsentrasjon i jord. Selv om mange prosesser påvirker sorpsjonen og nedbrytningen, er avrenningen hovedsakelig bestemt av jordstrukturen og nedbørmengden (Borggaard & Gimsing 2008).

6.1.2 Vannanalyser ved Holttjern

Noen av vannprøvene som ble tatt var TOC, total fosfor og total nitrogen. Flere resultater fra vannprøvene finnes i tabell 20 i vedlegg 9. Resultatene kan si noe om tilstanden til innsjøen. TOC kan brukes som et indirekte mål på organiske molekyler i vann. Høye verdier kan tyde på mye humus eller miljøgifter. I drikkevann er grenseverdien til TOC; 5,0mg/L (Nrva 2002). Gjennomsnittsverdien til TOC analysert ved Holttjern var 10.4 mg/L. Innsjøen klassifiseres som dårlig på bakgrunn av verdiene for TOC (6,5-15mg/l). Total fosfor sier gjerne noe om hvor næringsrikt vannet er. Holttjern hadde gjennomsnittsverdi av total fosfor på 12,4 µg/L, som gir klassifisering mindre god (11-20µg/L). Det er 2 målinger fra total fosfor-resultatene som trekker snittet veldig opp, dette er målingen ved 5 meters dybde og ved innløpet. Her var konsentrasjonen hhv. 20,88 og 20,58 µg/l. De resterende målingene lå mellom 7 og 12,5 µg/l. Målingene for total nitrogen gjør at innsjøen havner under klassifiseringen mindre god (400-600 µg/L). Holttjern hadde nemlig gjennomsnittlig total nitrogen-verdi på 501 µg/l. I forhold til parameterne tatt med her, har innsjøen relativt dårlig vannkvalitet basert på verdier fra artikkel til Statens forurensningstilsyn utført av Norsk institutt for vannforskning, klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann (Andresen et al. 1997). Innsjøen ligger i et skogsområde ved Lillestrømvegen i Enebakk. Forurensning fra veiarbeid, salting, biltrafikk og skog kan bidra til den lave vannkvaliteten.

6.1.3 Påvisning av glyfosat i jord og sediment ved Holttjern

I jordprøven under rekkverket (A) ble det påvist høyest konsentrasjon av glyfosat (121,1 ng/g) og AMPA (423 ng/g). Konsentrasjonen av AMPA er ca. 3.5 ganger så høy som for glyfosat ved prøve A. Om det har gått lang tid fra sprøyting til prøvetaking kan konsentrasjonen av AMPA i noen tilfeller være høyere enn for glyfosat (VKM 2004). Glyfosat ble også funnet i jordprøve B og C, men betydelig lavere konsentrasjoner, 15,3 ng/g i prøve B og 22,8 ng/g i prøve C. Det ble ikke funnet AMPA i jordprøve B og C. Deteksjonsgrensen er 15 ng/g for glyfosat og 125 ng/g for AMPA. Det ble ikke funnet noe i prøve D, som ble tatt ved bunnen av bekken. Det betyr nødvendigvis ikke at det ikke er glyfosat i prøven, men at konsentrasjonen er så lav (> 15 ng/g) at konsentrasjonen er lavere enn deteksjonsgrensen. De lave funnene i prøve B og C kontra prøve A er vanskelig å forklare. Jordsmonnet i prøve A er av type siltig mellomsand, mens det i prøve B og C er mer lettleire. Det ville derfor vært naturlig å anta at avrenning ville skje i større grad i jord A, enn i B og C, som har høyere

innhold av leire, og kationbyttekapasiteten er også høyere her. Prøve A ligger under rekkverket og det er hovedsakelig der sprøytingen har foregått. Jordprøvene ble tatt i en bratt skråning/helning (39%), og med store nedbørmengder kan det ha vært økt erosjon av partikkelbundet glyfosat. Det er også lavt innhold av organisk materiale i jorden, som er viktig for binding av glyfosat. Disse faktorene kan spille inn på de lave konsentrasjonene som ble funnet i jordprøvene. Glyfosat har i felt en halveringstid på 3-174 dager, hvor raskt halveringstiden er avhenger av jordtype og klima (Almvik et al. 2005). Nedbrytingen til glyfosat er rask i starten, men avtar deretter mye. Dette har sammenheng med at reststoffet er bedre bundet til jorda og derfor mindre tilgjengelig for mikroorganismer (VKM 2004). Det var ikke blitt sprøytet ved Holttjern siden juni 2015, og våre prøver ble hentet 21. september 2015. Dermed kan deler av glyfosat allerede ha blitt nedbrutt av mikroorganismer. Det ble ikke påvist glyfosat i sediment. Det er lite kjent hva som skjer med glyfosat i sediment. Det er få studier gjort av glyfosat og AMPA i sediment, men det brytes antagelig gradvis ned av mikroorganismer (Almvik et al. 2005).

6.1.4 Påvisning av Glyfosat og AMPA i vann ved Holttjern

Selv om glyfosat har sterk binding til jord, kan den høye bruken medføre en risiko for avrenning til grunnvann og overflatevann. Tap av glyfosat fra vann skjer hovedsakelig gjennom sedimentering (Schuette 1998). Her er nedbrytningen moderat rask, avhengig av pH og mikrobiell aktivitet (Mattilsynet 2012). Glyfosat og nedbrytningsproduktet AMPA, har blitt detektert verden over i ferskvann (Dollinger et al. 2015). I prøvene fra Holttjern var de påviste glyfosatkonsentrasjonene veldig lave (figur 34). Gjennomsnittskonsentrasjonen for glyfosat var 0.0158 µg/L og 0.0186 µg/L for AMPA. Høyest innhold var det i blank vannprøve, hentet ved Holttjern. Der var konsentrasjonen på 0.0209 for glyfosat og 0.0317 µg/L for AMPA. Den blanke vannprøven er ikke med i gjennomsnittskonsentrasjon. Leirinnholdet økte nedover mot bekken, og dermed også sorpsjonsmulighetene til glyfosat. Mulighetene for utvasking som partikulært bundet materiale er tilstede. Som partikkelbundet materiale kan glyfosat remobiliseres i vann, men det meste vil sedimentere og sannsynligvis brytes ned av mikroorganismer (Almvik et al. 2005). Halveringstiden for nedbrytningen av glyfosat i vann kan variere fra 3-91 dager (Almvik et al. 2005). Da det var måneder siden sist sprøyting, er det mulig at mye av glyfosat og AMPA var blitt brutt ned. Som i jordprøvene, var den høyeste konsentrasjonen funnet i vann også av AMPA (0.0275µg/L). Som nevnt tidligere kan det ha sammenheng med at det har gått lang tid fra sprøyting til prøvetaking, som kan være en mulig

forklaring til de lave konsentrasjonene. I en drikkevannundersøkelse av kommunale vannverk fra 2002, ble det påvist glyfosat (0.026 µg/L) og AMPA (0.010-0.012 µg/L). Disse resultatene samsvarer til dels med våre funn ved Holttjern (Mattilsynet 2012).

6.2 Metodeutvikling (laboratorium)

Opprensning av jordekstrakt med fast fase sorbenter

Opprensning med faste sorbenter var ikke vellykket. Kolonnene som ble testet klarte ikke å rense ekstraktene godt nok. Ekstraksjonsløsningene koekstraherte mye humusmateriale med ut i løsningen. Dette medførte tetting av kolonner og dårlig opprensning. Fast fase sorbenter er en viktig del av prøveoppbevaringen for å rense og oppkonsentrere prøvemateriale.

Fastfaseekstraksjon er kolonner og sorbenter hvor man kan ha rask og selektiv ekstraksjon av analytter (Vwr.com u.å). Ekstraksjonen er basert på glyfosat og AMPAs fordeling mellom væske og fast materiale (Roland 2015). For oppkonsentrering av jordekstraktet ble det testet ut forskjellige kolonner for å finne denne rette sorbenten med høy affinitet for glyfosat og AMPA. Glyfosat bindes som nevnt meget godt til jordpartikler, og en av utfordringene var å velge ekstraksjonsløsning og kolonne for ekstraksjon av glyfosat og AMPA i jord. For å få gode analyser i LC-MS/MS er det viktig å ha en ren og blank prøve. Organisk materiale og andre forurensninger kan gi matrixforstyrrelser. Til rensing av ekstraktet ble Oasis Prime HLB-kolonne utprøvd. Dette er kolonner for Solid-Phase Extraction (SPE) som skal gi høyere renhet og bedre kvalitet på prøvene ved å redusere matrix-effekt, høy sensitivitet for mindre molekyler, konsistent retensjonstid og høyere SPE gjenfinning. Oasis HLB er sterkt hydrofil polymer, og denne revers-fase sorbenten er gunstig for sure, basiske og nøytrale analytter (Waters 2016). Både tetraborat og KOH er alkaliske løsninger som koekstraherer mye humus. Det må derfor bli forsøkt å rense ekstraktene ytterligere.

Opprensning av jordekstrakt med bunnfelling, surgjort med saltsyre (HCL)

Ved tilsetning av ekstraksjonsmiddel til jordprøver medførte det mye koekstraksjon av humus og andre interferenser som kan forstyrre videre analyser. Spesielt kaliumhydroksidekstraktet med pH 12,6 koekstraherte mye humus med ut i prøven. Tetraborat og MQ-vannekstraktene tok også med mye urenheter ut i løsningen. Tetraborat hadde pH mellom 8,5 og 9 i ekstraktene, som er nærme null-ladningspunktet til mye humus. Humus og andre forstyrrelser blir da koekstrahert ut i løsningen (Todorovic et al. 2013). Det var derfor behov for opprensning av ekstraktene. Til å få renere ekstrakt med mindre forurensning ble løsningene forøkt surgjort med HCL til pH 1-2. Den sure løsningen bunnfellede mye humus, og ga renere

ekstrakt. pH-en til ekstraktene ble deretter justert med NH_3 til pH 8,5-9. Det er problematisk å finne den best egnede ekstraksjonsløsningen, siden sorpsjon og desorpsjon av glyfosat er meget pH-avhengig. I tidligere studier har det ofte blitt brukt alkaliske løsninger til å ekstrahere glyfosat og metabolitter, noe som har gitt forskjellig gjenfinning (Todorovic et al. 2013). Flere artikler viser til (Ibanez et al. 2005) og viktigheten av å justere konsentrasjonen til ekstraksjonsløsningen slik at man får høy gjenfinning med lite matrixforstyrrelser.

Opprensing og oppkonsentrering med MIP

Resultater fra gjenfinning viser at mye tapes gjennom prøveopparbeidingen, sannsynligvis med MIP-påføring. Det er mulig at glyfosat og AMPA ikke fester seg til MIP under ekstraksjon. AFFINIMIP® SPE har blitt syntetisert for å binde glyfosat og AMPA mer effektivt i vannfasen (Puzio et al. 2014). Glyfosat og AMPA er vanskelig å analysere siden molekylene er svært vannløselige og uløselige i organiske løsemidler. De har også tre polare funksjonelle grupper, som gjør forbindelsen pH-avhengig og binder seg sterkt til jordpartikler (Polyintell 2015). MIP er en polymer som etterlater seg et hulrom som er komplementært til formen i matrixen. Dette tillater at glyfosat og AMPA får mulighet til å feste seg spesifikt til polymere uten andre forurensninger (Polyintell u.å-a). Mer tid og testing er nødvendig for å utarbeide bedre opprensing og oppkonsentrering med MIP.

Gjenfinning av glyfosat og AMPA med tetraborat og vann

Gjenfinningen er basert på en ekstern standard kalibrering for glyfosat (200ng/mL) og AMPA (500 ng/mL). Den reelle gjenfinningen er lav, og mye tapes i prøveopparbeidingen, muligens gjennom MIP-kolonnen. Analysene her ble kjørt to ganger, med samme opparbeidelse, men med ulikt resultat. En vannprøve uten jord ble også testet. Denne ga 55,5 % gjenfinning av glyfosat og 42,3% gjenfinning av AMPA. Noe som tyder på at man taper mye stoff, selv med rent vann. Dette har ukjent årsak, da det tidligere har vært gode resultater med rene vannprøver. Fra jordekstraktene var det MQ-vann prøvene som ga høyest gjenfinning av glyfosat (53,2%) og AMPA (29,4%) (tabell 6). Med tetraboratekstraktet ble det gjenfunnet lave konsentrasjoner av glyfosat, 5 til 7%. og AMPA 8 til 21% (tabell 5 og 6). 40mM tetraborat har pH rundt 8,5 som koekstraherer humus, prøvene må derfor renses bedre. Jordtypen som ble brukt i metoden kan påvirke gjenfinning av glyfosat og AMPA. Tidligere studier har hatt gode resultater med bruk av tetraboratbuffer. I en studie gjort av (Todorovic et al. 2013) brukte de 40mM tetraboratekstrakt til 3 representative jordprøver i Østerrike. Gjenfinningen lå mellom 69,9 og 95,7% for glyfosat og mellom 69,9 til 98,1 % for AMPA.

Gjenfinning av glyfosat og AMPA, spiket jord

I MQ-ekstraktet med MIP-påføring ble det målt en konsentrasjon på 33,23 ng/mL. Det tilsvarer en gjenfinning på 2,77 %. Den lave gjenfinningen i spiket jord viser at mye stoff tapes gjennom prøveopparbeidingen. Analyse fra intern kalibrering med standard 1200ng/mg viste en konsentrasjon på 1171,05 ng/mL, dette gir en gjenfinning på 97,6 %. Ved bruk av internstandard gjør det i praksis ikke noe om det er slurv/tap av prøve under prøveopparbeidelsen. Det er den eksterne standardkalibreringen som er bakgrunnen for beregningene av gjenfinning og som viser den reelle konsentrasjonen i prøvene. Tidligere studier har vist høy gjenfinning ved tilsvarende prøveopparbeidelser. Dette kan ha sammenheng med type jord som har blitt brukt. Til prøveopparbeidelsen her ble blanke jordprøver hentet i nærheten av Holttjern. Disse ble ikke analysert og klassifisert med tanke på jordart og innhold av organisk materiale. Forskjell i innhold av humus og jordart kan være medvirkende til den lave gjenfinningen i spiket jord.

6.3 Modellering

6.3.1 Sammenligning av nedbør- og avrenningsmengde

Resultatet fra figur 35 viser at nedbørsmengden ser ut til å være en avgjørende faktor for avrenningsmengden av vann i mm/dag. Eksempelvis ser man at de største nedbørsepisodene i 1995, 2000, 2002, 2006 og 2011 alle fører til de høyeste avrenningsmengdene (mm/dag). Teorien om Curve Number Method (Waterborne Environmental Inc 2002) beskriver at jo mer nedbør det er, jo mer avrenning vil det bli. Dette fordi porene i jorden blir mettet, slik at den ikke klarer å lagre mer vann. Vannet blir derfor transportert videre som avrenning/erosjon. Resultatet virker logisk i forhold til teorien og gir en god pekepinn på at modellen fungerer som den skal.

For å undersøke korrelasjonen mellom nedbørsmengden og avrenningsmengden, ble Pearsons korrelasjonskoeffisient brukt i Excel (funksjon i Excel: PEARSON/CORREL). Resultatet ble at $r = 0,57104$ (figur 36). Av tabell 2 ser man at denne r-verdien indikerer en positiv korrelasjon mellom dataene med høy assosiasjonsstyrke. Figur 35 illustrerer dette, ved økende nedbørsmengde vil også avrenningsmengden av vann øke.

6.3.2 Glyfosats og AMPAs avrenningskonsentrasjoner i modellen sammenlignet med tidligere avrenningsforsøk

Resultatet for simuleringen av avrenningmengden av glyfosat ($K_d=226.3$) fra 1995 – 2015 viser at det for hvert år er en avrenningstopp like etter sprøytetidspunktet 15. juni.

Konsentrasjonen av glyfosat varierer fra år til år, og den høyeste konsentrasjonen i simuleringen var $0.184 \mu\text{g/L}$ i 2006, mens gjennomsnittskonsentrasjonen for perioden 1995 - 2015 var $0.129 \mu\text{g/L}$ (figur 37). For toppåret 2006 er det i figur 39 illustrert nedbørsmengde i forhold til avrenning av glyfosat. Gjennomsnittlig avrenning dette året var $0.149 \mu\text{g/L}$. Resultatet viser tydelig at den høyeste avrenningen er like etter sprøytetidspunktet, og at avrenningsmengden generelt er høyere etter sprøytingen enn før sprøytingen. Av figuren ser man at avrenningen oppstår like etter nedbørshendelser, men selv med regn, er det ikke alltid at det forekommer avrenning. Pearsons korrelasjonskoeffisient ga $r = 0.57$ mellom nedbørsmengde og avrenningsmengde, og ut fra det kan man peke på at det også er andre faktorer enn nedbør som har betydning for avrenning. I figur 38 og 40 ser man at tendensen er den samme for AMPA ($K_d = 197.5$) som for glyfosat, med høyest avrenningstopp rett etter sprøyting hvert år. Gjennomsnittlig konsentrasjon for perioden 1995 – 2015 var $0.00038 \mu\text{g/L}$, mens den høyeste konsentrasjonen var $0.00054 \mu\text{g/L}$. For toppåret 2006 var gjennomsnittet noe høyere, $0.00047 \mu\text{g/L}$.

Det er data som viser funn av glyfosat og AMPA i overflatevann fra tidligere undersøkelser. I (Hetland et al. 2014) viser de til en undersøkelse hvor det ble tatt prøver fra 38 vannforekomster i perioden fra 1997-2000. Det ble det påvist plantevernmidler i 6 av overflatevannforekomstene, hvorav glyfosat og AMPA-konsentrasjonene lå mellom 0.01 - $0.04 \mu\text{g/L}$.

I et avrenningsforsøk på Kjelle i Akershus i 2014 - 2015 (Bechmann et al. 2015) var gjennomsnittskonsentrasjonen for glyfosat og AMPA henholdsvis $0.263 \mu\text{g/L}$ og $0.118 \mu\text{g/L}$ i overflatevann (vedlegg 2). Forsøket på Kjelle gikk fra høsten 2014 til høsten 2015 og inneholdt kun et sprøytetidspunkt (25. august 2014), mens modelleringen tok utgangspunkt i 20 år og sprøyting i juni. Det ble sprøytet med Glyfonova Pluss $3,5 \text{ L/ha}$ som inneholder 360 g/L med glyfosat. I modellen i vårt forsøk er det også tatt utgangspunkt i sprøyting med Glyfonova Pluss, dog noe høyere arealdose (4 L/ha). For glyfosat gir modelleringsresultatet vårt noe lavere gjennomsnittskonsentrasjon ($0.129 \mu\text{g/L}$) enn avrenningsforsøket på Kjelle ($0.26 \mu\text{g/L}$), mens simuleringen for AMPA gir et langt lavere gjennomsnitt ($0.00038 \mu\text{g/L}$)

enn forsøket på Kjelle ($0.118 \mu\text{g/L}$). Årsaken til hvorfor særlig AMPA-konsentrasjonene i overflatevann ble så mye lavere ved modelleringen enn på forsøket ved Kjelle, var fordi det på Kjelle var oppsamling av vann fra hele arealet som ble sprøytet, dvs. ingen fortynning fra areal rundt. Andre mulige årsaker til de forskjellige resultatene kan muligens være ulik kornfordeling, vannledningsevne, vanninnhold i jord, grunnvannsstand osv. mellom Kjelle og Holttjern. Den samme resonneringen gjelder for glyfosat også. Det er også flere usikkerhetsmomenter ved modelleringen som kan føre til unøyaktige resultater og som kan være årsaken til den lave påvisningen av AMPA. Usikkerhetsmomenter ved modelleringen vil bli diskutert i kapittel 6.3.4.

6.3.3 Variasjon av parameterne K_d , Curve Number og «Cropped area fraction» og dets betydning for påvisning av glyfosat og AMPA i overflatevann

K_d

I perioden 1995-2015 på dager hvor det foregår avrenning, er gjennomsnittskonsentrasjonen for perioden $0.134 \mu\text{g/L}$ for glyfosat når $K_d=1532.7 \text{ mL/g}$, mens gjennomsnittlig konsentrasjon for glyfosat er $0.129 \mu\text{g/L}$ ved $K_d=226.3 \text{ mL/g}$ (figur 41). I Excel brukes funksjonen (=TTEST) for å finne ut om forskjellen er signifikant på 0.05-nivå (tabell 7). P-verdi = 0.0504 tyder på at forskjellen mellom de to sorpsjonsisotermene for glyfosat ikke er signifikant på 0.05-nivå.

Modellering er en forenkling av virkeligheten, og blir mer nøyaktig jo flere parametere som tas hensyn til. I tidligere simuleringer i PRZM3 gjort ved Bioforsk/NIBIO har man sett at det er særlig K_d og Curve Number som modellen er sensitiv for (Eklo et. al 2008). Det er også vist i tidligere forsøk (Dubus et al. 2003b) at sorpsjonsisotermen har stor betydning for resultatet av påvisning av plantevernmidler generelt. I teorien vil en lavere sorpsjonskoeffisient føre til mindre binding av glyfosat i jorden og dermed mer glyfosat i vannfasen. I figur 41 er forholdet mellom $K_d = 226.3 \text{ mL/g}$ og $K_d = 1532.7 \text{ mL/g}$ vist, og man skulle anta at konsentrasjonen av glyfosat i vannfasen burde vært lavere for $K_d = 1532.7 \text{ mL/g}$. En mulig forklaring på hvorfor det blir høyere verdier for avrenningen er trolig bidraget man får fra det som bindes til jorden. Det kan se ut til at konsentrasjonen stiger gjennom alle årene, og dette kan skyldes akkumulering på stedet hvor en sprøyter. Simuleringen med høyest K_d (1532.7 mL/g) har også høyest akkumulering. Etter hvert vil det som er akkumulert bidra, og totalavrenningen vil øke. Videre viser simuleringen med K_d (1532.7 mL/g) at

konsentrasjonen av glyfosat er lavere de første årene, men at det etter 10 års sprøyting ser ut som mengden av glyfosat akkumuleres i jord da det bindes sterkt. Dette vil også bidra til utvaskingen totalt, og konsentrasjonen i avrenningsvannet blir høyere her.

Resultatet kommer tydeligere frem mellom sorpsjoskoeffisientene $K_d = 96 \text{ mL/g}$ og $K_d = 226.3 \text{ mL/g}$. Av figur 42 ser man at konsentrasjonene er vesentlig høyere ved $K_d = 96 \text{ mL/g}$ (gjennomsnittkonsentrasjon: $0.269 \mu\text{g/L}$) enn ved $K_d = 226.3$ (gjennomsnittkonsentrasjon: $0.129 \mu\text{g/L}$). T-test for sammenligningen av disse resultatene viser p-verdi = $8.07114\text{E-}55$. Forskjellen er derfor signifikant og resultatet stemmer godt med teorien. Figur 43 viser også alle tre resultatene illustrert.

Gjennomsnittskonsentrasjonen for AMPA i modellen i perioden 1995 – 2015 var henholdsvis $0.0013 \mu\text{g/L}$, $0.00038 \mu\text{g/L}$ og $0.000059 \mu\text{g/L}$ for $K_d = 10 \mu\text{g/L}$, $K_d = 197.5 \mu\text{g/L}$ og $K_d = 1570 \mu\text{g/L}$ (figur 44 og 45). Som tidligere diskutert stemmer resultatene for AMPA også overens med teorien og erfaringene som har blitt gjort i tidligere forsøk med PRZM 3 (Eklo et al 2008) og (Dubus et al. 2003b). P-verdien for sammenligning av resultatene i T-test viste henholdsvis $1.28 \text{ E-}65$ og $4.34 \text{ E-}51$ (tabell 9 og 10). Dette viser at resultatene er signifikante, og at sorpsjoskoeffisienten har betydning for hvor mye AMPA som påvises i vann.

Curve Number

Det var stor variasjon i gjennomsnittskonsentrasjonen av glyfosat og AMPA for perioden 1995 – 2015 ved simulering med forskjellige Curve Number. Gjennomsnittskonsentrasjonen for glyfosat varierte fra $0.006 \mu\text{g/L}$ (CN = 40) til $2.77 \mu\text{g/L}$ (CN = 99) (figur 46), mens gjennomsnittskonsentrasjonen for AMPA varierte fra $0.0000086 \mu\text{g/L}$ (CN = 40) til $0.0047 \mu\text{g/L}$ (CN = 99) (figur 47). Resultatene for både glyfosat og AMPA viste at jo høyere Curve Number, jo høyere gjennomsnittskonsentrasjon var det. Det eneste unntaket ble funnet for glyfosat ved CN = 72. Her var det forventet at gjennomsnittskonsentrasjonen av glyfosat på $0.129 \mu\text{g/L}$ skulle være noe høyere. Dette fordi CN = 67 (som er lavere enn CN = 72) ga gjennomsnittskonsentrasjon på $0.22 \mu\text{g/L}$ og CN = 78 ga gjennomsnittskonsentrasjon på $0.36 \mu\text{g/L}$. Det ville dermed vært naturlig å tenke seg at CN = 72 for glyfosat ville ligge i området mellom $0.22 - 0.36 \text{ g/L}$. Grunnen til at ikke gjennomsnittskonsentrasjonen for CN = 72 var høyere, kan ha mange årsaker, da det er flere usikkerhetsmomenter ved modellering. Dette vil bli sett nærmere på i neste kapittel. Eklo et al. 2008 har i tidligere forsøk vist at PRZM 3-modellen er veldig sensitiv for Curve Number, og teorien sier at høyere Curve Number vil føre til mer avrenning og dermed høyere konsentrasjoner i vann (Waterborne

Environmental Inc 2002). Resultatene i våre simuleringer viser at dette også stemmer i PRZM 5.

Cropped Area Fraction

Resultatene for Cropped Area Fraction viser at både mengden av glyfosat og AMPA i overflatevann endres, når enten områdets sprøyteareal eller nedbørsfeltets størrelse endres. Resultatene viser at gjennomsnittskonsentrasjonen av glyfosat var 0.129 µg/L, 0.26 µg/L og 0.52 µg/L ved henholdsvis halvering, normal eller dobling av Cropped Area Fraction når $K_d = 96 \text{ mL/g}$ (figur 48). For AMPA var resultatene tilsvarende, gjennomsnittskonsentrasjonen var 0.00019 µg/L, 0.00038 µg/L og 0.00076 µg/L ved henholdsvis halvering, normal eller dobling av Cropped Area Fraction når $K_d = 197.5 \text{ mL/g}$ (figur 49).

Sprøytet areal i forhold til nedbørsfeltets størrelse er viktig i forhold til fortykning og derved konsentrasjonen av glyfosat og AMPA i overflatevann. Simuleringene for Cropped Area Fraction er tatt med for å illustrere noe av usikkerheten ved modelleringen, og at kjennskap til faktiske størrelser er av stor betydning for å gi et best mulig bilde av virkeligheten.

6.3.4 Usikkerhetsmomenter ved modellering

Som nevnt er det i denne oppgaven ikke foretatt en kalibrering eller validering av modellen, da man har få målinger å kalibrere modellen opp mot. Det blir derfor flere usikkerhetsmomenter som det må tas hensyn til.

Med usikkerhetsmomenter menes det i denne sammenheng kombinasjonen av ulike faktorer som til sammen fører til at man kan ha grunn til å tvile på modellens resultater. Grovt sett kan man skille mellom 3 typer usikkerhetsmomenter: usikkerhet i primærdata, usikkerhet i modellens inputparametere og usikkerhet ved valg av modell (Dubus et al. 2003a).

Usikkerhetsmomenter ved primærdata kan være feil ved fysiske, kjemiske eller miljømessige egenskaper som har blitt bestemt ved feltundersøkelser eller laboratorium. Dette kan f.eks være feilaktige antagelser av områdebeskrivelsen (nedbørsfeltets størrelse, sprøytearealets størrelse osv.), jordegenskaper (innhold av organisk karbon, kornfordeling, prøvetakingsfeil), feilregistreringer i klimafilen mtp. særlig nedbørsmengde, plantevernmiddelets kjemiske egenskaper (løselighet, sorpsjon, nedbrytning) osv. (Dubus et al. 2003a). Det var et usikkerhetsmoment med nedbørsfeltets størrelse, derfor varierte vi Cropped Area Fraction for å se på påvirkningen av gjennomsnittskonsentrasjonen for glyfosat og AMPA. Vi brukte

norgeskart.no for inntegning av nedbørsfeltet, og unøyaktighet ved tegning og måling av feltet kan være faktorer som påvirket resultatet. Sprøytearealets størrelse var også et usikkerhetsmoment, entrepenøren hadde ikke noe svar på akkurat hvor det ble sprøytet. Dette kan også ha påvirket resultatet slik at Cropped Area Fraction ville blitt endret. Når det er sagt, så viste simuleringen av Cropped Area Fraction med henholdsvis halvering og dobling av størrelsen, at påvisningen av glyfosat lå i størrelsesordenen 0.13 – 0.52 µg/L, noe som er langt unna laveste MF-grense for alger. Mest sannsynlig er ikke våre målefeil for nedbørsfelt og sprøyteareal større enn variasjonen i resultatene for Cropped Area Fraction. Resultatet på 0.52 µg/L var i tillegg for den jordtypen i Norge med lavest observert Kd-verdi (96 mL/g) i forsøket til Greve et al. 1998 (Froland kommune), og kanskje hadde det vært mer riktig å velge Kd-verdien målt i Ås kommune på 1532.7 mL/g, ettersom Ås kommune kun ligger 30,5 km sørvest for Holttjern. I så fall ville gjennomsnittskonsentrasjonen for glyfosat i Cropped Area Fraction-simuleringene variert mellom 0.067 – 0.268 µg/L istedenfor. Som utgangspunkt for de fleste simuleringene ble PPDBs generelle verdier for kjemiske egenskaper brukt i modellen, og sannsynligvis ville resultatene vært noe annerledes om vi hadde målt alt dette selv. Eksempelvis kan det nevnes halveringstid i vann for glyfosat. Halveringstiden for glyfosat kan variere mellom 2-91 dager (Almvik et al. 2005). I modellen har vi tatt utgangspunkt i PPDB sin verdi (69 dager), men det er vanskelig å si hva som er det riktige for jordtypen på Holttjern uten nærmere analyser av dette. Det mest riktige for denne oppgaven ville for øvrig vært å ha målte verdier fra jorden (Kd) på Holttjern, slik at man kunne fått et mer nøyaktig resultat for avrenningen.

Usikkerhet i modellens inputparametere kan være en stor feilkilde. Modellens oppbygging gjør at man kan justere på utallige parametere. For at dette skulle blitt så nøyaktig som mulig burde man hatt feltresultater på alt som skal legges inn i modellen, men dette er tidkrevende og ofte må man basere enkelte parametere på antagelser og data som er brukt i tidligere forsøk. Mulige feilkilder kan da være at man enten velger å la verdiene stå som default, gjetting etter beste evne, velge verdier fra databaser eller regne ut verdien selv basert på empiriske formler som finnes i eksisterende, relevante forsøk. Et annet viktig poeng er at målinger man har fra felt/laboratorium kan være i andre benevninger enn det som brukes i modellen, dette kan føre til omregningsfeil som kan påvirke resultatet mye (Dubus et al. 2003a). Siden vi ikke fikk informasjon av entrepenøren ang. sprøytingen, ble vi ved flere av parameterne nødt til å gjette oss frem til verdier som virket fornuftige. Dette gjelder f.eks sprøytetidspunktet. I modellen er det antatt sprøyting en gang per år, 15. juni. Muligens

foregikk sprøytingen egentlig på et annet tidspunkt, og kanskje kan det ha vært flere sprøytinger. Dessuten vet vi ikke sprøytedosen, i modellen har vi tatt utgangspunkt i normert arealdose for Glyfonova Pluss og gått ut ifra at det er det som er brukt i virkeligheten også. Andre usikkerhetsfaktorer er sprøyteutstyret og sprøytetrykket som vi heller ikke fikk noe informasjon om. F.eks hvor nær bakken det sprøytes kan ha noe å si for avrenningsmengden i form av avdrift. I modellen var det også flere parametere som ble satt til default. Dette gjaldt jordtemperatur, «canopy holdup» (altså hvor mye vann vegetasjonsdekket kan holde uten å slippe vannet ned til bakken), N – en faktor som beskriver transport av sediment, «R-depth» og «R-Degree» (avrenningsmengde og mengden denne avtar med nedover jordprofilen). Bakgrunnen for at alle disse parameterene ble satt til default, var at vi i feltmålingene ikke hadde noen hydrologiske målinger å vise til, og at vi ikke hadde nok kunnskap om vegetasjonsdekket. Utenom dette er antagelser gjort i modellen basert på manualen til PRZM og SWCC og ekspertvurderinger fra Ole Martin Eklo, professor i plantevitenskap.

En svakhet verdt å nevne ved modelleringen er måten Curve Number ble simulert på i denne oppgaven. I SWCC har man mulighet til å la Curve Number endre seg med årstiden, noe som jo er logisk i forhold til virkeligheten. Curve Number påvirkes både av hydrauliske egenskaper og vegetasjonsdekket. For hver simulering i modellen er det antatt at Curve Number er det samme for alle årene uansett årstid. I virkeligheten kan man for eksempel tenke seg at det om våren, med frost nedover i profilet og tining på toppen uten mye vegetasjonsdekke, vil bli en del overflateavrenning, gitt at det er glyfosatrester i bakken. Vegetasjonsdekket forandrer seg gjennom sesongen i virkeligheten, og dermed burde også Curve Number endre seg tilsvarende. Årsaken til at Curve Number har blitt holdt stabilt gjennom hver simulering, er for å lettere illustrere forskjellene mellom dem i figur 46 og 47.

Det finnes mange modeller for simulering av plantevernmidler, og derfor kan det være et usikkerhetsmoment å velge den modellen som best beskriver det man vil måle. I tillegg er det slik at valget av modell varierer mellom landene. I USA er f.eks PRZM førstevalget, mens det i Europa veksles mer mellom PRZM, PELMO, PEARL og MACRO. Studier har vist at samme inputparametere i de ulike modellene har gitt forskjellige resultater, derfor bør man rådføre seg med eksperter på området når valg av modell skal tas (Dubus et al. 2003a). I denne masteroppgaven ble PRZM valgt, da NIBIO har god erfaring med dette modelleringsprogrammet for bruk til simulering av plantevernmidler. NIBIO har tidligere brukt PRZM 3, men ønsker å ta i bruk PRZM 5, så derfor er denne masteroppgaven med på å bygge erfaringer med programmet.

En generell svakhet ved PRZM i forhold til andre modeller er at vannstrømning i jord ikke sees på som en kontinuerlig prosess. I andre simuleringsmodeller, f.eks MACRO, beveger vannet seg mer sammenhengende, mens ved ”tipping bucket” i PRZM baserer modellen seg på at alt vannet tømmes over til neste lag med en gang bøtten er full. PRZM er heller ikke i stand til å simulere vannbevegelse oppover i jordprofilen, noe modellen MACRO klarer visse deler av året (Moni 2004). Vannbevegelse oppover i jordprofilen kan forekomme dersom det er stor fordamping ved tørre forhold.

6.4 Forbruk av glyfosat langs veger i Norge – oversikt for årene 2014 og 2015

Figurene i resultatene for vegsektoren viser forbruk for 2014/2015 (figur 50 – 52). Figurene viser rapporteringen for bruk av plantevernmidler. Vi har valgt og kun ta med preparater som inneholder glyfosat som virkestoff. Det er dårlig historikk på tidligere bruk av plantevernmidler, og det er først nå det har vært oppstart med ordentlig rapportering fra entreprenørene i databasen ELRAPP (elektronisk rapportering). Utfra tabellene er det stort avvik i forhold til tidligere år. I ELRAPP 2014 fra Statens Vegvesen har det blitt beregnet et forbruk på en totalmengde av glyfosatpreparat til 11802 L. Dette gir mengde aktivt stoff tilsvarende 4246,8 kg glyfosat (figur 50). Derimot viser statistikk fra 2015 fra Statens vegvesen et rapportert forbruk totalt på landsbasis på 6166L glyfosatpreparat, som gir en mengde aktivt stoff (glyfosat) brukt på 2301,4 kg (figur 50). Dette tilsvarer en reduksjon på 46% i forhold til hva forbruket var i 2014. Det er vanskelig å forklare årsaken til den store forskjellen fra ett år til et annet. Det kan ha vært feilrapportering, i tillegg til at ikke alle preparatene er merket fullstendig i dokumentet fra 2014. I beregningene har det blitt tatt utgangspunkt i konsentrasjonen 360g/L virkestoff for alle preparatene merket Roundup. Dette kan gi feilestimering da f.eks Roundup Max og Roundup Pluss inneholder hhv. 785g/L og 540 g/L. Nå som det blir strengere krav om rapportering til ELRAPP, kan man forhåpentligvis få et bedre bilde av det faktiske forbruket av glyfosat i fremtiden. Videre ser man at det mest brukte glyfosatpreparatet langs norske veger i 2015 var RoundupEco med nærmere 900 kg aktivt stoff av glyfosat på landsbasis, mens det nest mest brukte glyfosatpreparatet på landsbasis var Glyfonova Pluss med omtrent 600 kg aktivt stoff (figur 51). Statens vegvesen region Sør er den regionen som bruker mest glyfosatpreparater med omtrent 2000 kg aktivt stoff i 2015. Region Øst, Vest og Nord har alle rapportert inn et forbruk på rundt 500 kg aktivt stoff hver, mens region Midt ligger på omtrent 150 kg aktivt stoff (figur 52). Det er viktig å

påpeke at resultatene i figur 51 og 52, kun gjelder for året 2015 samt at rapporteringen er i startfasen, og at feil derfor kan forekomme i form av f.eks underrapportering eller feilregistrering. Man kan jo spørre seg om region Sør virkelig bruker 4 ganger så mye glyfosat som både region Øst, Vest og Nord. Dette tilsvarer et forbruk som er mer enn totaltforbruket for alle de andre regionene til sammen.

6.5 Ny forskrift om glyfosat – strengere regler i praksis?

I den nye forskriften fra 2015 om plantevernmidler ”-2015-05-06-455 Forskrift om plantevernmidler” (Lovdata 2015) og i skrivet til Statens Vegvesen for Driftskontrakt Veg om forskrift for plantevernmidler (Leland 2015) står det at man nå må vurdere om det kan brukes andre metoder enn plantevernmidler for bekjempelse av ugress. Reglene er altså skjerpet og videre står det at: ”sprøyting bør ikke lenger være et ukristisk førstevalg”. En annen regelendring som har gitt skjerpede krav, er at det nå har blitt forbudt å sprøyte på områder som er nærmere enn 3 meter fra overflatevann (§20). Dette skal sikre at vannmiljøet bedres, og man vil prøve å nå målet om god økologisk og kjemisk tilstand for alle vannforekomster innen 2021 (Vannsiden 2015). I §23 – Kunngjøring og merking ved spredning av plantevernmidler, er det nå blitt strengere krav til merking/varsling om at det er sprøytet på områder som er åpne for allmenn ferdsel. I den forrige forskriften var det ikke noe krav til merking ved sprøyting langs veier, dette er nå implementert som et krav i §23 (Leland 2015). Som en mulig positiv følge av dette kan det tenkes at entrepenør tenker seg nøyere om vedrørende sprøyting, og om andre metoder heller kan bli benyttet.

Den nye forskriften legger grunnlaget for utarbeidelsen av den nye konkurransemalen (kontraktsmal) til Statens Vegvesen. De nye regelendringene implementeres og tas i bruk umiddelbart (Leland 2015).

I konkurransemalen til Statens Vegvesen for 2016 står det på s. 71 under punktet Plantevernmidler; ”Det er generelt forbudt å bruke plantevernmidler i grøntarealer og skråninger, med unntak av:

- til stubbebehandling,
- i bergskjæring hvor maskinelt utstyr ikke kan brukes,
- til bekjemping av spesielle ugrasarter i områder med dyrket mark,
- til bekjemping av uønskede og aggressive arter med ukontrollert spredning (f.eks kjempebjørnekjeks) etter egen plan

-til fjerning av rotgrass i etableringsfasen for grøntanlegg

-til fjerning av uønsket vegetasjon i belegningsstein

Sprøyting under rekkverk og på skulder er ikke tillatt unntatt etter avtale med byggherren. All bruk av plantevernmidler må skje iht. Mattilsynets gjeldende forskrifter om plantevernmidler og rapporteres på skjema R14 i ELRAPP” (Statens Vegvesen 2015a).

Et sentralt spørsmål man kan stille seg ut ifra det som står i konkurransemalen er hvor lett det er å få til en avtale med byggherren ang. bruk av sprøytemidler. Ifølge Åsmund Røseid, kontraktsansvarlig region Øst (Follo), er det i deres kontrakt for regionen ikke tillatt å avtale sprøyting under rekkverk langs veger, da det er lagt inn som et premiss i kontrakten. Det vil derfor ikke være en problemstilling for denne kontrakten med varighet 5 år fra og med høsten 2015 (personlig meddelelse, 2016).

Hans kollega, Renate Veia Petersson i Statens vegvesen Region Øst, skriver videre på mail datert 25. januar 2016 at det trolig er litt ulik praksis i kontraktene ang. bruk av plantevernmidler, selv om restriksjonene ligger til grunn. Dette begrunner hun med at byggherren (Statens vegvesen) sitter med et stort ansvar og kan i utgangspunktet styre bruken i større grad utover det som er gitt i den generelle tillatelsen. Dessuten påpeker hun at holdningene til bruk av kjemiske plantevernmidler er veldig varierende hos både entreprenøren og Statens vegvesen. Videre forteller Renate Veia Petersson at Follo driftskontrakt har ett strengere krav til bruk av sprøytemidler enn andre driftskontrakter, der all bruk skal godkjennes av byggherre. Dette gjøres for at det ikke skal bli fritt frem for entreprenøren å bruke sprøytemidler. Ved bruk av sprøyting må derimot byggherren (Statens vegvesen) kontaktes, og entreprenør må forklare hvor det ønskes og sprøytes med en god begrunnelse. Hun forklarer at hensikten med denne innstrammingen i kontrakten er minimalisering av generell bruk av plantevernmidler, samt at Statens Vegvesen (byggherren) får bedre oversikt og kontroll over hvilke steder, mengder og årsaker til bruk av plantevernmidler. Hun håper også at det fører til at entreprenøren blir mer kreativ og lettere vil vurdere alternative løsninger for fjerning av vegetasjon (personlig meddelelse, 2016).

I en mail fra Trafikverket Sverige skriver Bjørn Sundqvist at bruk av plantevernmidler langs veg ikke er tillatt i Sverige, kun langs jernbanetraseer (personlig meddelelse, 2016). Adrian Gloor i trafikketaten i Sveits forteller i en mail at bruk av plantevernmidler er strengt forbudt langs veg, og at dersom problemer skulle oppstå løses det med alternative metoder (personlig meddelelse, 2016). Om det i fremtiden blir totalforbud i Norge, gjenstår å se. I mellomtiden er

det interessant å se på et alternativ til sprøyting langs veg som testes ut i disse dager under Follo-kontrakten i Statens vegvesen.

Alternative metoder til sprøyting langs veg

På grunn av strengere regelverk ved bruk av glyfosat langs veg, er det aktuelt å se på alternativer til sprøyting. I 2016 skal det startes opp et FOU-prosjekt i samarbeid med NIBIO hvor man skal teste og sammenligne to forskjellige metoder for å holde vegetasjonen nede under rekkverk langs et strekk i Follo-kontrakten. De to metodene er:

- Mekanisk (kantklipping utføres 2 ganger hver sesong)
- Termisk (damp og varmtvann) ved 98 grader celsius sprøytes under rekkverket

Ifølge forsker Inger Fløistad ved NIBIO er målet for forskningsprosjektet å finne den mest gunstige metoden som gir god nok effekt, men som også er bra for miljøet. Follo-kontrakten åpner kun for sprøyting i spesielle tilfeller og er derfor ikke en av de valgte behandlingene. Det gjør derfor ikke noe om ikke all vegetasjonen blir fjernet, så lenge det mest kraftigvoksende fjernes tilstrekkelig under rekkverket slik at det ikke kommer ut i vegbanen. Et annet kriterium er at sikten for bilistene ikke skal reduseres som følge av metodevalget. Med det menes at rekkverket skal være godt synlig for bilistene (personlig meddelelse, 2016). Ulike termiske metoder er en løsning for fremtiden, da det stadig blir strengere regler i forhold til bruk av kjemikalier ved ugresskontroll. Heatweeds teknologi som går ut på å bruke vann som er varmet opp til 98 grader celsius, for deretter å påføre dette på ugresset ved hjelp av en maskin, er et eksempel på en slik metode. Maskinen bruker et sensorsystem og spesialdesignede dyser for å utnytte energien i vannet optimalt (Park & Anlegg 2013). Vannet sprøytes ut av dysene langs bakken for å nå målområdet på best mulig måte (Heatweed 2016). Det er enda ikke klarlagt om Heatweeds teknologi vil bli tatt i bruk under Follo-kontrakten eller om det i stedet skal brukes skiltvaskemaskiner. Ifølge Renate Veia Petersson skal prosjektet foregå som en del av Follo-kontrakten til Statens Vegvesen og ansvarlig entrepenør er Veidrift (personlig meddelelse, 2016).

6.6 Risikovurdering for glyfosat

Et plantevernmiddel blir godkjent av Mattilsynet for 5 år om gangen, og det er Mattilsynet som er ansvarlig for godkjenning av nye produkter og endringer på eksisterende plantevernmidler (Hetland et al. 2014). Glyfosat regnes som lite toksisk for mennesker og i det terrestriske miljøet, men kan være svært giftig for vannlevende organismer (Mattilsynet 2012). Glyfosat er som tidligere nevnt sterkt bundet til jordpartikler, spesielt jord som har høyt innhold av leire. Mobiliteten har derfor tidligere vært ansett som lav, og risikoen for forurensning til vann liten. Glyfosat kan derimot komme til vannforekomster hvis det har vært sprøyting i nærheten (WHO 2005), slik vi har sett ved Holttjern. Perioder med store nedbørsmengder kan også øke avrenning og erosjon av partikkelbundet glyfosat. Gjenfinningen av glyfosat fra jord, vann og sedimentprøver ved Holttjern var liten, og kun små mengder ble funnet i vann og jord. Ingen funn ble gjort i sediment. Dette kan ha sammenheng med vanskelige og krevende analyseteknikker, og at det har vært flere måneder siden sist sprøyting. I vann og sediment nedbrytes glyfosat raskt og fordeles til sediment, hvor nedbrytningen vil fortsette, avhengig av pH og mikrobiell aktivitet (Mattilsynet 2012). I JOVA-programmet er det mye funn i overflatevann. Danske undersøkelser viser at det kan være fare for glyfosat og AMPA i grunnvann som partikkelbundet transport gjennom porer (VKM 2004). Fra artikkelen økotoksikologisk vurdering av glyfosat (isopropylamin-saltet) skrevet av vitenskapskomiteen for mattrygghet, VKM fra 2004 er den viktigste transportveien partikkelbundet glyfosat og AMPA, men biokonsentreringen anses å være lav (VKM 2004). I det terrestriske er glyfosat lite giftig for meitemark, bier og fugler, men skadelig for snylteveps og rovmidd. Glyfosat og AMPA gir No observable effect concentration (NOEC) på hhv. 21,3 og 28,1 mg/l på meitemark (VKM 2004). Glyfosat har en klassifisering N: miljøskadelig (R50/53) meget giftig for vannlevende organismer, og kan forårsake langtidsvirkninger i akvatisk miljø. Det kan også være giftig for insekter. EFSA konkluderer med at det er usannsynlig at glyfosat er karsinogent og gentoksisk. De fleste ekspertene mener at de epidemiologiske studiene på mennesker og dyr ikke har sammenheng med eksponering av glyfosat og utvikling av kreft hos mennesker (EFSA 2015).

Som nevnt innledningsvis er målet til JOVA-programmet at ingen vannprøver skal overstige MF-verdiene til glyfosat. I kroniske-toksisitetstester er det vist at 50% av algene av typen «*Skeletonema costatum*» dør ved eksponering for 280 µg/L glyfosat. MF-verdien for denne algearten er derfor 28 µg/L, og simulering av Cropped Area Fraction med henholdsvis

halvering og dobling av størrelsen, viste at påvisningen av glyfosat lå i størrelsesordenen 0.13 – 0.52 µg/L, noe som er langt unna laveste MF-grense for alger (figur 48). Simuleringer for glyfosat med Curve Number hvor CN = 99 viser også at gjennomsnittskonsentrasjonen av glyfosat ikke overstiger MF-verdien for «*Skeletonema costatum*». CN = 99 gir gjennomsnittlig konsentrasjon på 2.77 µg/L (figur 46). På bakgrunn av kornfordelingen i figur 29 vil det være nærliggende å tro at Curve Number burde ligge rundt 72 (se avsnitt om avrenningsparametere i kapittel 4.3.1), og et Curve Number så høyt som 99 er ikke sannsynlig i vårt modelleringsscenario gitt våre målinger ved Holttjern. Den høyest simulerte verdien for glyfosat var 0.26 µg/L gitt at $K_d = 96$ mL/g, og 0.0013 µg/L for AMPA gitt $K_d = 10$ mL/g (disse resultatene ble simulert ved CN = 72 og normal Cropped Area Fraction). Fra feltprøver hentet i overflatevann ved Holttjern ble det påvist glyfosat og AMPA.

Gjennomsnittskonsentrasjonen for glyfosat og AMPA i vann var hhv 0.0158 µg/L og 0.0186 µg/L. Den høyeste konsentrasjonen funnet for glyfosat var 0.019 µg/L ved H3. For AMPA var den høyeste konsentrasjonen funnet ved innløpet 0.0275 µg/L. Som nevnt i innledningen er akseptabelt daglig inntak (ADI) for glyfosat 0.1 mg/kg kroppsvekt = 100 µg/kg kroppsvekt for mennesker (EFSA 2015). Med disse simuleringresultatene og feltobservasjoner fra Holttjern til grunn, kan man konkludere med at verken glyfosat eller AMPA overstiger miljøfarlighetsverdiene for akvatiske organismer (tabell 11 og 12 i vedlegg 3) eller ADI for mennesker, og at risikokarakteriseringen av Holttjern anses som trygg. Resultatene våre stemmer noenlunde med det som er funnet i tidligere studier. Hetland et al. 2014. refererer til en undersøkelse hvor det ble funnet 0.01 – 0.04 µg/L av glyfosat og AMPA i overflatevann, mens avrenningsforsøket på Kjelle i 2014 (Bechmann et al. 2015) viste gjennomsnittskonsentrasjoner på 0.263 µg/L og 0.118 µg/L for henholdsvis glyfosat og AMPA i overflatevann. I JOVA-programmet ble det i perioden 1995 – 2006 funnet glyfosat og AMPA i 92% av prøvene med gjennomsnittskonsentrasjoner på 0.15 µg/L (JOVA 2008).

I modellen var den høyeste gjennomsnittskonsentrasjonen for glyfosat og AMPA i overflatevann henholdsvis 0.26 µg/L og 0.0013 µg/L, mens gjennomsnittskonsentrasjonen for felt viste henholdsvis 0.0158 µg/L og 0.0186 µg/L. Det er ikke lett å peke på en enkeltårsak til hvorfor ikke resultatene ble like, men en viktig faktor kan være at gjennomsnittskonsentrasjonene fra feltobservasjonene stammer fra en enkelt måling (20. september), mens modelleringsresultatene baserer seg på verdier for avrenningsepisoder fra 1995 – 2015. Dessuten vet vi ikke når det faktisk ble sprøytet på Holttjern, ei heller nøyaktig dose. Muligens er dosen brukt i modellen for høy i forhold til virkeligheten. I modellen ser

man klare trekk på at konsentrasjonen av glyfosat er høy rett etter sprøytetidspunktet, og dette trekker opp gjennomsnittskonsentrasjonen. I målingen fra felt kan det tenkes at mye glyfosat allerede var brutt ned da vi var der, og at det derfor var lavere gjennomsnittskonsentrasjon her. Dette har sammenheng med glyfosats halveringstid i vann. For glyfosat kan halveringstiden i vann variere mellom 2 – 91 dager, og det er i modellen tatt utgangspunkt i PPDB sin verdi på 69 dager. Halveringstiden i vann for Holttjern er ikke målt i felt, og kanskje er halveringstiden mindre enn hva som er antatt i modellen. Dette kan i så fall være en sannsynlig årsak til hvorfor det ble funnet mer glyfosat i modellen enn i felt.

Sorpsjonsisotermen har også stor betydning for resultatet av hvor mye glyfosat som blir funnet. I teorien vil en lavere sorpsjonskoeffisient føre til mindre binding av glyfosat i jorden og dermed mer glyfosat i vannfasen. Ved å måle K_d ved Holttjern kunne resultatene våre i felt og i modellen muligens vært mer like. Kationbyttekapasiteten er også en faktor som kan påvirke. Denne var lav i jordprøvene, og varierte mellom 2,97 i prøve A, og økte nedover til prøvepunkt D hvor CEC ble beregnet til 26,43. CEC er av stor betydning for binding av glyfosat, og manglende input kan medføre varierende resultat for avrenning ved sammenligningen. Andre faktorer som kan medføre forskjellig resultat er vindavdrift ved sprøytetidspunkt. Mengde mikroorganismer kan påvirke nedbrytningstiden i vannet. Det er derfor vanskelig å få en god sammenligning med samsvarende resultater.

I en artikkel fra Norges institutt for Bioøkonomi publisert 13.04.2016 av Kirsten Tørresen, forsker ved avdeling bioteknologi og plantehelse, skriver hun at Europaparlamentet går inn for mer restriktive holdninger til glyfosat enn hva det har vært tidligere. Parlamentet vil kreve å få mer uavhengig forskning og restriksjoner i bruken av glyfosat (Tørresen 2016). EU-parlamentet anbefaler på bakgrunn av mulighet for kreftfremkallende og hormonhemmende egenskaper, at tillatelsen for bruk gis for 7 år istedenfor 15 år som er vanlig i EU (Europarl.europa.eu 2016). Det gis altså ikke et direkte forbud mot glyfosat, og bakgrunnen for dette er mangel på sterk nok evidens (ut ifra et risikoperspektiv mtp. menneskers helse) i forskningen som foreligger per i dag. Det er lagt frem flere forslag om sprøyting med glyfosatpreparater. Det er per i dag lov å sprøyte i gulmoden åker (bygg) mot kveke og takrør m.m. inntil 7 dager før høsting. Et av forslagene er at glyfosat ikke lengre skal brukes i gulmoden åker. Andre forslag er at sprøyting av glyfosat kan bli forbudt som hobbypreparat, og kun skal være til profesjonell bruk. EU-kommisjonen har enda ikke bestemt om glyfosat skal godkjennes, og i hvor lange perioder det skal godkjennes for. Endelige vedtak for disse

forslagene kommer mest sannsynlig senere i mai 2016 (Personlig meddelelse fra Ole Martin Eklo, NIBIO og Paulien Mulder, Mattilsynet 2016).

7 Konklusjon

Det er påvist glyfosat i jord og vann ved Holttjern, men kun lave verdier. I vannprøvene ved Holttjern ble den høyeste konsentrasjonen av glyfosat funnet ved H3 med konsentrasjon på 0.0196 µg/L. For AMPA i vann ble den høyeste konsentrasjonen funnet ved innløpet på 0.0275 µg/L. Gjennomsnittskonsentrasjonen for glyfosat og AMPA i vann var hhv 0.0158 µg/L og 0.0186 µg/L. I jordprøvene ble den høyeste konsentrasjonen av glyfosat og AMPA funnet i prøve A på hhv 121,1 ng/g og 423 ng/g. Lavere funn ble gjort av glyfosat i prøve B og C, men ingen AMPA ble påvist. Gjennomsnittskonsentrasjonen for glyfosat i jordprøvene A, B og C var 53,1 ng/g. Det ble ikke funnet glyfosat eller AMPA i sediment. Det er flere faktorer som kan være med å forklare de lave funnene av glyfosat i jord. Skråningen hvor prøvene ble tatt, hadde bratt helling (39%). Lavt innhold av leire og organisk materiale (4-7%). Sprøytetidspunktet var i juni 2015, mens prøvetakingen var i september 2015. Glyfosat har en halveringstid på 3-174 dager i felt. Det kan derfor tenkes at disse påvirkningene sammen med nedbør kan bidra til økt avrenning og lave funn av glyfosat.

Modelleringsresultatet stemmer til en viss grad med resultatet fra vannprøvene ved Holttjern. Det trengs mer tid og testing for å utarbeide en god metode for ekstraksjon av glyfosat i jord. Rensing og oppkonsentrering av jordekstrakter med Oasis prime HLB-kolonne og MIP-sorbent var ikke vellykket. Resultater fra gjenfinning viser at mye tapes gjennom prøveopparbeidingen. Høyeste gjenfinning av glyfosat og AMPA ble gjort i vannekstraktet med hhv. 53,2 og 29,4% gjenfinning. Tetraboratekstraktet ga mellom 5 - 7 % gjenfinning av glyfosat, og mellom 8-21% for AMPA (Tabell 5 og 6). I vannprøven uten jord ble det gjenfunnet 55,5 % glyfosat og 42,3 % AMPA. Det viser at man taper mye, selv med rent vann. I spiket jord med MQ-vannekstrakt og MIP-påføring ble det gjenfunnet 2,77% glyfosat. Den lave gjenfinningen i spiket jord tyder på at mye tapes i prøveopparbeidelsen, sannsynligvis ved MIP-påføring.

Pearsons korrelasjonskoeffisient viste en sterk positiv sammenheng ($r = 0.57$) mellom nedbør- og avrenningsmengde av vann, dette ser man også av figurene i modelleringsresultatene at stemmer. Jo mer nedbør, jo høyere avrenning av glyfosat og AMPA. MF-verdien for den vannlevende algearten «*Skeletonema costatum*» er 28 µg/L, og simulering av Cropped Area Fraction med henholdsvis halvering og dobling av størrelsen viste at påvisningen av glyfosat lå i størrelsesordenen 0.13 – 0.52 µg/L, noe som er langt unna laveste MF-grense for alger (figur 48). Simuleringer for glyfosat med Curve Number hvor CN = 99 viser også at

gjennomsnittskonsentrasjonen av glyfosat ikke overstiger MF-verdien for «*Skeletonema costatum*». CN = 99 gir gjennomsnittlig konsentrasjon på 2.77 µg/L. I modellen var den høyeste gjennomsnittskonsentrasjonen for glyfosat og AMPA i overflatevann henholdsvis 0.26 µg/L og 0.0013 µg/L ($K_d = 96$ mL/g og CN = 72), mens gjennomsnittskonsentrasjonen for feltstudiet ved Holttjern viste henholdsvis 0.015 µg/L og 0.018 µg/L for overflatevann. Muligens er ulikheter i sorpsjonsisoterm, halveringstid i vann, sprøytetidspunkt og sprøytet dose viktige faktorer som kan forklare årsaken til forskjellene i resultatene for overflatevann. Akseptabelt daglig inntak (ADI) for mennesker av glyfosat er 0.1 mg/kg kroppsvekt. Med disse simuleringsresultatene og feltobservasjoner fra Holttjern til grunn, kan man konkludere med at verken glyfosat eller AMPA overstiger miljøfarlighetsverdiene for akvatiske organismer eller ADI for mennesker, og at risikokarakteriseringen av glyfosat for Holttjern anses som trygg. Resultatene våre stemmer noenlunde med det som er funnet i tidligere studier. Videre studier som sammenligner modellering og feltresultater for glyfosat og AMPA bør foreta flere målinger, f.eks måling av sorpsjonsisoterm og halveringstid, samt få mer nøyaktige data ang. sprøytingen (tidspunkt og dose).

Langs norske veger ble det i 2014 brukt 4,2 tonn glyfosat (aktivt stoff), mens det i 2015 «kun» ble brukt 2,3 tonn. Dette tilsvarer en reduksjon på 46%. Rapporteringen av plantevernmidler inn i databasesystemet ELRAPP er i startfasen, så muligens er feilrapportering årsaken til den store forskjellen. Det trengs flere år med innrapportering med forbruk av glyfosat for å gi et bedre bilde av hvor mye som brukes over tid. I den nye forskriften fra 2015 om plantevernmidler ”-2015-05-06-455 Forskrift om plantevernmidler” er reglene skjerpet. Dette fremgår ved at det nå stilles strengere krav til sprøyting nær overflatevann, strengere krav til merking ved sprøyting, og at bruk av plantevernmidler ikke lenger skal være et ukritisk førstevalg. På bakgrunn av et skjerpet regelverk og et ønske om å ta vare på miljøet, forskes det i disse dager på alternativer til sprøyting under rekkverk langs veg, blant annet ved bruk av varmtvann istedenfor plantevernmidler.

8 Referanser

- Almvik, M., Eklo, O. M., Bolli, R., Stenrød, M., Moni, C., Kværner, J., Sveistrup, T. & Haugland, E. (2005). Hva skjer med glyfosat i norsk jord? *Grønn kunnskap.*, 9 (2).
- Andresen, J. R., Bratli, J. L., Fjeld, E., Faafeng, B., Grande, M., Hem, L., Holtan, H., Krogh, T., Lund, V., Rosland, D., et al. (1997). *Klassifisering av miljøkvalitet i ferskvann*. Norsk institutt for vannforskning. Tilgjengelig fra: <http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/vann/1468/ta1468.pdf> (Lest: 24.04.2016): Statens forurensningstilsyn
- Bechmann, M., Kværnø, S. & Eklo, O. M. (2015). Kjelle avrenningsforsøk - Årsrapport 2014 - 2015 for jordarbeidingsforsøk på lav erosjonsrisiko: NIBIO RAPPORT.
- Beltman, W. H. J., Terhorst, M. M. S., Adriaanse, P. I. & De Jong, A. (2006). Manual of FOCUS_TOXSWA version 2.2.1 I: WageningenUr, A. (red.). Tilgjengelig fra: <http://www.pesticidemodels.eu/sites/www.pesticidemodels.eu/files/documents/rapport%20586.pdf> (lest: 26.02.2016).
- Borggaard, O. K. & Gimsing, A. (2008). Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Manag Sci* 441-56.
- Borggaard, O. K. (2011). Does Phosphate Affect Soil Sorption and Degradation of Glyphosate? – A Review. *Trends Soil Sci Plant Nutr J* 2011 2(1):16-27.
- Botero-Coy, M. A., Ibanez, M., Sancho, J. V. & Hernandez, F. (2013). Improvements in the analytical methodology for the residue determination of the herbicide glyphosate in soils by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1292(2013)132-141.
- Cox, G. (2009). *Modelling Water & Salinity in the Kulin Catchment*. Tilgjengelig fra: <http://www.slideshare.net/graamejcox/modelling-water-salinity-in-the-kulin-catchment> (lest 24.02.2016).
- Dollinger, J., Dages, C. & Voltz, M. (2015). Glyphosate sorption to soils and sediments predicted by pedotransfer functions *Environmental Chemistry Letters*, 13:293-307.
- Druart, C., Delhomme, O., Vaufléury, A. d., Ntcho, E. & Millet, M. (2010). Optimization of extraction procedure and chromatographic separation of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in soil. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399:1725-1732.
- Dubus, I. G., Brown, C. D. & Beulke, S. (2003a). Sources of uncertainty in pesticide fate modelling. *Elsevier, The Science of the Total Environment* 317 (2003) 53-72.
- Dubus, I. G., Brown, C. D. & Beulke, S. (2003b). Sensitivity analyses for four pesticide leaching models. *Pest Management Science*, 59:962-982.
- EFSA. (2015). *EFSA explains risk assessment*. Authority, E. F. S. (red.). Tilgjengelig fra: http://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/corporate_publications/files/efsaexplainsglyphosate151112en.pdf (Lest: 19.04.2016).
- Eide, S. (2014). Statens vegvesen kutter kjemikaliebruken. *Nationen* Tilgjengelig fra: <http://www.nationen.no/samferdsel/kjemikalier-pa-vei-ut-for-statens-vegvesen/> (lest 15.01.15).
- Eklo, O. M., Almvik, M., Bolli, R., Haraldsen, T., Haugen, L. E., Holten, R., Lundekvam, H., Riise, G., Stenerød, M. & Tveit, C. W. (2008). Norske scenarier II - Sluttrapport for prosjektperioden 2005-2006: Bioforsk Plantehelset, Mattilsynet -Seksjon nasjonale godkjenninger, Universitetet for Miljø og Biovitenskap - Institutt for Plante og Miljøvitenskap.
- Eklo, O. M. (2016). *Plant Health and Plant Protection Group of Ecotoxicology*. BIOFORSK.
- EPA. (2016). *Models for Pesticide Risk Assessment*. Tilgjengelig fra: <http://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/models-pesticide-risk-assessment> (lest: 19.02.2016).
- ESDAC. (2012). Generic guidance for FOCUS surface water Scenarios. Tilgjengelig fra: http://esdac.jrc.ec.europa.eu/public_path/projects_data/focus/sw/docs/Generic%20FOCUS_SWS_1.2.pdf (lest: 26.02.2016): European Comission - Joint Research Centre (JRC)

- Europarl.europa.eu. (2016). *Glyphosate: authorise for just seven years and professional uses only, urge MEPs*. Tilgjengelig fra: <http://www.europarl.europa.eu/news/en/news-room/20160407IPR21781/Glyphosate-authorise-for-just-seven-years-and-professional-uses-only-urge-MEPs> (Lest: 04.05.2016).
- GeoNorge. (u.å). *KornfordelingMetode*. Tilgjengelig fra: https://objektkatalog.geonorge.no/Objekttype/Index/EAID_A2469666_F09B_4b20_A3B1_FE_A69343C6FF (Lest: 18.04.2016)
- Greve, M. H., Helweg, A., Yli-Halla, M., Eklo, O. M., Nyborg, A. A., Solbakken, E., Öborn, I., Stenström, J. & Tiberg, E. (1998). Nordic Reference Soils. 1. Characterisation and classification of 13 typical Nordic soil. 2. Sorption of 2, 4-D and glyphosate. *TemaNord Environment*, 537:1-106.
- Hart, A. (2005). *Risk communication*: Central Science Laboratory, UK
- Heatweed. (2016). *Heatweed Technologies - Vår Teknologi*. Tilgjengelig fra: http://www.heatweed.com/?page_id=153 (lest 08.02.2016).
- Helsebiblioteket. (2013). *Glyfosat og glyfosatsalter - behandlingsanbefaling ved forgiftning*. Tilgjengelig fra: <http://www.helsebiblioteket.no/forgiftninger/gasser-og-kjemikalier/glyfosat-og-glyfosatsalter-behandlingsanbefaling-ved-forgiftning> (lest: 16.04.2016).
- Hetland, R. B., Brunborg, G., Dirven, H., Gjølme, N., Instanes, C. & Lindeman, B. (2014). Inntak av plantevernmidler gjennom drikkevann vurdert i forhold til vedtatte grenseverdier. *Rapport til prosjektet "Kartlegging av helseskader fra plantevernmidler - 2014"* Folkehelseinstituttet.
- Ibanez, M., Poozo, O. J., Sancho, J. V., Lopez, F. J. & Hernandez, F. (2005). Residue determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in water and soil samples by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A*. 1081(2):145-55 (2): <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2005.05.041>.
- JOVA. (2008). Jord- og vannovervåking i landbruket - Resultater fra overvåking av pesticider i bekker og elver i Norge.
- kartverk, S. (2016). *Høydeprofiler*. Tilgjengelig fra: <http://www.norgeskart.no/?sok=holtbjørn#14/282815/6628779/+hits>. (Lest: 12.02.2016).
- Krogstad, T. (u.å). *Kort innføring i fosforets jordkjemi*. Institutt for miljøvitenskap, N. (red.).
- Laerd Statistics. (2013). *Pearson Product-Moment Correlation*. Tilgjengelig fra: <https://statistics.laerd.com/statistical-guides/pearson-correlation-coefficient-statistical-guide.php> (lest: 31.03.2016).
- Leland, T. (2015). Ny forskrift om plantevernmidler. *Statens Vegvesen: Driftskontrakt veg* Vegdirektoratet/2015-08-12/.
- Lovdata. (2015). *Forskrift om plantevernmidler; FOR-2015-05-06-455*. Tilgjengelig fra: <https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2015-05-06-455> (lest: 04.02.15).
- Martins-Junior, H. A., Lebre, D. T., Wang, A. Y., Pires, M. A. F. & Bustillos, O. V. (2009). An alternative and fast method for determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) residues in soybean using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Rapid communications in mass spectrometry*, 23: 1029-1034.
- Mattilsynet. (2004). Økotoksikologisk vurdering av glyfosat (isopropylamin-saltet). Rådet for Plantevernmidler.
- Mattilsynet. (2012). *Fakta om glyfosat* Tilgjengelig fra: http://www.mattilsynet.no/planter_og_dyrking/plantevernmidler/godkjenning_av_plantevernmidler/fakta_om_glyfosat.3100/binary/Fakta%20om%20glyfosat (Lest: 07.04.2016).
- Mattilsynet. (2015). *EFSAs vurdering av glyfosat*. Tilgjengelig fra: http://www.mattilsynet.no/planter_og_dyrking/plantevernmidler/efsa_vurdering_av_glyfosat.20984 (lest: 12.02.2016).
- Mattilsynet. (2016). *Godkjente kjemiske og mikrobiologiske preparater - Ugrasmidler*. Tilgjengelig fra: <http://www.mattilsynet.no/plantevernmidler/godk.asp?sortering=virkestoff&preparat=Ugrasmiddel&sprak=norsk> (lest: 26.03.2016).

- Meteorologisk institutt. (2014). Været i Norge: Klimatologisk oversikt - Året 2013. *METInfo*. Tilgjengelig fra:
http://met.no/Klima/Klimastatistikk/Varet_i_Norge/2013/Aret_2013/filestore/aaret_2013.pdf (lest: 04.03.2016).
- Moni, C. (2004). Modeling herbicide dissipation in Norwegian soils. *Master thesis, Institut National Agronomique Paris-Grignon-UPMC* 76.
- NationMaster. (2000). *Agriculture - Pesticide use: Countries Compared*. Tilgjengelig fra:
<http://www.nationmaster.com/country-info/stats/Agriculture/Pesticide-use> (lest: 04.05.2016).
- Nelson, D. W. & Sommers, L. E. (1982). Total Carbon, Organic Carbon and Organic Matter. *American Society of Agronomy*, A.L., Miller, R.H. & Keeney, D.R. (red.) (Methods of Soil Analysis Part 2 Agronomy 9): kap. 29, s. 539-579.
- NIBIO. (2008). *Teksturgrupper i plogsjikt*. Tilgjengelig fra:
http://www.skogoglandskap.no/artikler/2008/teksturgrupper_i_plogsjikt/newsitem (Lest: 23.03.2016).
- NIBIO, Skarbøvik, E. & Kværnø, S. (2014a). *Tilpasning av modeller*. Tilgjengelig fra:
http://www.bioforsk.no/ikbViewer/page/prosjekt/hovedtema?p_dimension_id=97486&p_menu_id=97506&p_sub_id=97487&p_dim2=97500 (lest: 10.03.2016).
- NIBIO. (2014b). *Plantevernmidler - pesticider*. Tilgjengelig fra:
http://www.bioforsk.no/ikbViewer/page/prosjekt/tema/artikkel?p_dimension_id=18844&p_menu_id=18851&p_sub_id=18845&p_document_id=47067&p_dim2=18854 (lest: 18.03.2016).
- NIBIO. (2015a). *JOVA-programmet*. Tilgjengelig fra:
http://www.bioforsk.no/ikbViewer/page/prosjekt/hovedtema?p_dimension_id=18844&p_menu_id=18851&p_sub_id=18845&p_dim2=18846 (lest: 18.03.2016).
- NIBIO. (2015b). *Miljøfarlighetsverdier for plantevernmidler*. Tilgjengelig fra:
http://www.bioforsk.no/ikbViewer/page/prosjekt/tema/artikkel?p_dimension_id=18844&p_menu_id=18851&p_sub_id=18845&p_document_id=91227&p_dim2=18854 (lest: 19.03.2016).
- NIBIO. (2015c). *Dokumentasjon - Beregning av MF-verdier for plantevernmidler*. Tilgjengelig fra:
<http://www.bioforsk.no/ikbViewer/Content/122825/Dokumentasjon%20Beregning%20av%20MF-verdier%20for%20plantevernmidler%2009072015.pdf> (lest: 19.03.2016).
- NIBIO. (2016). *LandbruksMeteorologisk Tjeneste, Målesasjon Ås*. Tilgjengelig fra:
http://imt.bioforsk.no/weatherstations/5/chart?log_interval=1 (lest: 03.03.2016).
- Nrva. (2002). *Drikkevann - Vannanalyser og grenseverdier*. Tilgjengelig fra:
http://www.nrva.no/modules/module_123/proxy.asp?C=57&I=136&D=2 (Lest: 01.05.2016).
- NVE. (2016). *Norges vassdrags- og energidirektorat nedborfelt*. Tilgjengelig fra:
<http://gis3.nve.no/link/?link=nedborfelt> (Lest 15.02.2016).
- Park & Anlegg. (2013). *Heatweed - Kjemikaliefrie ugrastyning*. Tilgjengelig fra:
<http://www3.databasehuset.no/heatweed/wp-content/uploads/parkanlegg-side32.pdf> (lest: 08.02.2016).
- Plantevernguiden. (2015). *Glyfonova Pluss etikett*. Tilgjengelig fra:
<http://www.plantevernguiden.no/index.jsp?hideAlert=true&crop1=17&pest1=1&preparation1=14&action=search&searchString> (lest: 03.03.2016).
- Polyintell. (2015). *SPE cartridges, on-line SPE columns, QuEChERS and associated products based on Molecularly Imprinted Polymers (MIP) sorbents Polymeric sorbents Modified Silica sorbents. SAMPLE PREPARATION CATALOG*. Tilgjengelig fra:
http://www.polyintell.com/media/catalogue_sample_preparation_affinisep_027715600_0952_27012014.pdf (Lest: 25.03.2016).
- Polyintell. (u.å-a). *Molecularly Imprinted Polymers*.
<http://www.polyintell.com/technology/molecularly-imprinted-polymers/> (Lest 25.03.2016)

- Polyintell. (u.å-b). *solid-phase-extraction*. Tilgjengelig fra:
<http://www.polyintell.com/technology/solid-phase-extraction/> (Lest 25.03.2016).
- Professor Patel. (2014). *SCS Runoff Curve Number Method*. Tilgjengelig fra:
<http://www.professorpatel.com/curve-number-introduction.html> (lest: 25.02.2016).
- Puzio, K., B., C., Amalric, L., Berho, C., Grellet, E., Bayoudh, S., Nehme, R. & Morin, P. h. (2014). Molecularly imprinted polymer dedicated to the extraction of glyphosate in natural waters. *Journal of Chromatography A*, Volume 1361.
- Rice University. (2016). *Student's t Test (For Paired Samples)*. Tilgjengelig fra:
<http://www.ruf.rice.edu/~bioslabs/tools/stats/pairedttest.html> (lest: 06.04.2016).
- Roland, K. R. (2015). *Prøveopparbeidelse Kromatografiske analyser*. I: HOSPITAL, S. O. (red.).
<https://www.nito.no/contentassets/8a57887007aa4e7cb6b98b4123b572f8/kromatografi/roveopparbeidelse-hva-skjer-med-proven-under-de-ulike-typene-opparbeidelse-karen-raaen-roland.pdf> (Lest: 07.04.2016).
- Schuette, J. (1998). Environmental Fate Of Glyphosate. *Environmental Monitoring & Pest Management*.
- Sigmaaldrich. (2016). *Glyphosate-2-13C*. Tilgjengelig fra:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/606502?lang=en®ion=NO>
 (Lest 15.04.2016).
- Statens Vegvesen. (2014). *Vegbygging - Håndbok N200*. Tilgjengelig fra:
[http://www.vegvesen.no/attachment/188382/binary/980128?fast_title=H%C3%A5ndbok+N200+Vegbygging+\(21+MB\).pdf](http://www.vegvesen.no/attachment/188382/binary/980128?fast_title=H%C3%A5ndbok+N200+Vegbygging+(21+MB).pdf) (lest: 04.03.2016): Vegdirektoratet.
- Statens Vegvesen. (2015a). *Konkurransemaal 2016*. Tilgjengelig fra:
<http://www.vegvesen.no/s/anbud/dkmal2016/xxxx-D1-Beskrivelse-20150630.pdf> (lest 04.02.2016).
- Stenrød, M., Lode, O. & Holen, B. (2014). Plantervernmidler i vann - miljørisiko. *Bioforsk TEMA*, 9 (3).
- Suarez, L. A. & EPA. (2005). *PRZM-3, A Model for Predicting Pesticide and Nitrogen Fate in the Crop Root and Unsaturated Soil Zones: Users Manual for Release 3.12.2*. Tilgjengelig fra:
<http://archive.epa.gov/scipoly/sap/meetings/web/pdf/przm.pdf> (lest: 24.02.2016).
- Sveistrup, T. E. & Njøs, A. (1984). Kornstørrelsesgrupper i mineraljord. Revidert forslag til klassifisering. *Jord og myr* (8(1): 8-14).
- Todorovic, G. R., Mentler, A., Popp, M., Hann, s., Kollensperger, G., Rampazzo, N. & Blum, W., E.H. (2013). Determination of Glyphosate and AMPA in Three Representative Agricultural Austrian Soils with a HPLC-MS/MS Method. *Soil and sediment contamination* 22:332-350.
- Tu, M., Hurd, C., Robison, R. & Randall, J. M. (2001). *Glyphosate Handbook*: Tilgjengelig fra:
<http://www.invasive.org/gist/products/handbook/14.Glyphosate.pdf> (lest 22.01.16).
- Tørresen, K. (2016). *Hva skjer om glyfosat forsvinner?* Tilgjengelig fra:
<http://www.nibio.no/nyheter/hva-skjer-om-glyfosat-forsvinner> (Lest: 19.04.2016).
- United States Department of Agriculture (USDA), N. R. C. S. & (NRCS). (2007). National Engineering Handbook, Part 630 Hydrology - Chapter 7 Hydrologic Soil Groups. Tilgjengelig fra:
<http://directives.sc.egov.usda.gov/OpenNonWebContent.aspx?content=17757.wba> (lest: 09.03.2016).
- University of Hertfordshire - PPDB. (2016a). *Pesticide Properties DataBase, Glyphosate*. Tilgjengelig fra: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/373.htm> (lest: 24.02.2016).
- University of Hertfordshire - PPDB. (2016b). *Pesticide Properties Data Base* -
- Vanloon, G. W. & Duffy, S. J. (2011). *environmental chemistry a global perspective*. third edition utg.
- Vannportalen. (2015). *Vannforskriften*. Tilgjengelig fra:
<http://www.vannportalen.no/regelverk1/vannforskriften/> (lest: 18.03.2016).
- Vannsidene. (2015). *Miljømål*. Tilgjengelig fra: <http://www.vannsidene.no/miljomal> (lest: 04.02.2016).
- VKM. (2004). Økotoksikologisk vurdering av glyfosat (isopropylamin-saltet). *Seksjon godkjenning Saksbehandlere: Cathrine Waage Tveit, Roger Holten For Rådet for plantervernmidler*
 Tilgjengelig fra: <http://www.vkm.no/dav/65af99d9a0.pdf> (Lest 05.03.2016).

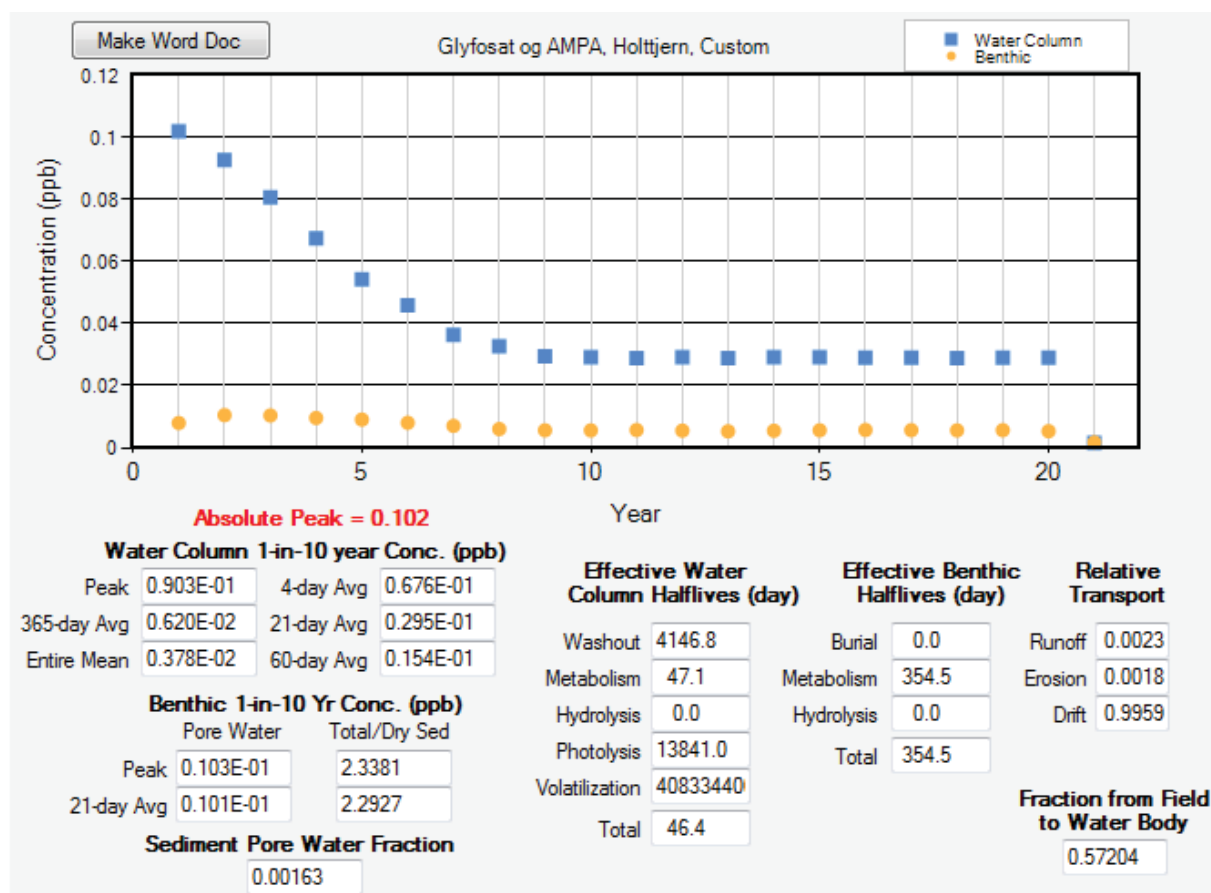
- VKM. (2012). Metodedokument Faggruppe 2 - plantevernmidler. *Vitenskapskomiteen for mattrygghet*: Tilgjengelig fra: <http://www.vkm.no/dav/4952950786.pdf> (Lest: 20.04.2016).
- Vwr.com. (u.å). *Fastfase-ekstraksjon*. Tilgjengelig fra: https://no.vwr.com/store/content/externalContentPage.jsp?path=/no.vwr.com/no_NO/chromatography_solid_phase_extraction_hgp.jsp (Lest: 07.04.2016).
- Walker, C. H., Sibly, R. M., Hopkin, S. P. & Peakall, D. B. (2012). *Principles of ecotoxicology*, b. fourth edition: CRC Press.
- Waterborne Environmental Inc. (2002). Summary of the SCS Curve Number Method for Runoff Estimation.
- WHO. (2005). *Glyphosate and AMPA in Drinking-water*. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Tilgjengelig fra: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/glyphosateampa290605.pdf (Lest: 07.04.2016).
- Young, D. F. & Fry, M. M. (2014). PRZM5 - A Model for Predicting Pesticide in Runoff, Erosion, and Leachate: User Manual. *USEPA/OPP 734F14002*.

9 Vedlegg

Vedlegg 1 – Simulering i SWCC

Eksempel på simulering for glyfosat i SWCC

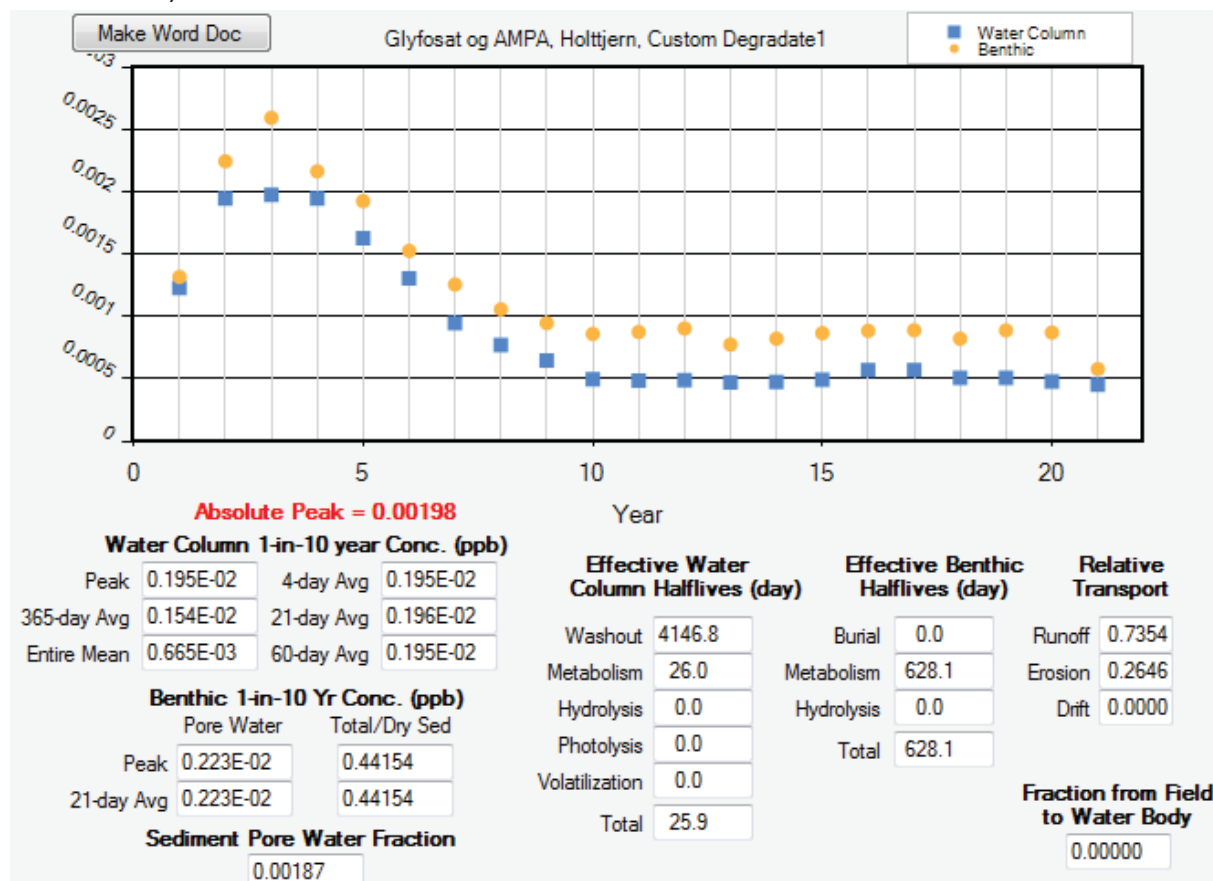
I den første simuleringen for glyfosat i modellen brukes den generelle verdien av sorpsjonsisotermen for glyfosat hentet fra PPDB ($K_d = 226.3 \text{ mL/g}$) (University of Hertfordshire - PPDB 2016a).



Figur 53: Konsentrasjonen av glyfosat i vann og bentisk sone, sortert fra høyeste til laveste verdi fra 1995 – 2015, $K_d = 226.3 \text{ mL/g}$. Konsentrasjon (ppb) langs y-aksen, tid langs x-aksen.

Eksempel på simulering for AMPA i SWCC

I den første simuleringen for AMPA i modellen brukes den generelle verdien av sorpsjonsisotermen for AMPA hentet fra PPDB ($K_d = 197.5 \text{ mL/g}$) (University of Hertfordshire - PPDB 2016a).



Figur 54: Konsentrasjonen av AMPA i vann og bentisk sone, sortert etter årsrekkefølgen for glyfosat, fra 1995 – 2015, $K_d = 197.5 \text{ mL/g}$. Konsentrasjon (ppb) langs y-aksen, tid langs x-aksen.

Vedlegg 2 – Konsentrasjon av glyfosat og AMPA i overflatevann på Kjelle

Prøveperiode	Høstpløyd			Vårpløyd			Høstkorn		
	Rute 1	Rute 5	Rute 9	Rute 2	Rute 4	Rute 7	Rute 3	Rute 6	Rute 8
µg Glyfosat/L overflatevann									
28.8-15.10	0.36	1.4	<0.05	0.43	1.1	0.19	0.24	0.53	1.7
15.10-31.10	<0.05	0.66	0.92	0.25	0.53	1	0.29	0.21	0.18
31.10-28.11	0.058	0.29	0.45	0.14	0.25	0.57	0.17	0.076	0.12
22.1-2.3	0.079	<0.05	0.14	0.12	0.29	1.1	0,065	0.054	0.14
2.3-11.6	<0.05	<0,05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	<0.05	<0.05
11.6-9.9	<0.05	<0,05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	<0.05	<0.05

Figur 55: Konsentrasjoner av glyfosat i overflatevann fra 9 områder på Kjelle (Bechmann et al. 2015).

Prøveperiode	Høstpløyd			Vårpløyd			Høstkorn		
	Rute 1	Rute 5	Rute 9	Rute 2	Rute 4	Rute 7	Rute 3	Rute 6	Rute 8
µg AMPA/L overflatevann									
28.8-15.10	0.13	0.16	<0,05	0.15	0.27	<0,05	<0,05	0.3	0.13
15.10-31.10	<0,05	0.25	0.26	<0,05	0.23	0.34	0.073	0.058	0.12
31.10-28.11	0.18	0.4	0.21	0.17	0.46	0.36	0.23	0.096	0.1
22.1-2.3	0.11	0.084	<0.05	0.12	0.17	0.13	<0.5	0.079	0.076
2.3-11.6	0.075	0.082	0.073	0.076	0.064	0.071	0.13	0.17	0.13
11.6-9.9	<0.05	<0,05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	<0.05	<0.05

Figur 56: Konsentrasjoner av AMPA i overflatevann fra 9 områder på Kjelle (Bechmann et al. 2015).

Vedlegg 3 – MF-verdier for glyfosat og AMPA

Tabell 11: Oversikt over MF-verdier for glyfosat (NIBIO 2015c).

<u>Test-type</u>	<u>Art</u>	<u>µg/l (uten usikkerhet)</u>	<u>UF</u>	<u>MF-verdi (µg/l)</u>
Alger, akutt	Skeletonema costatum	640	10	64
Alger, kronisk	Skeletonema costatum	280	10	28
Fisk, akutt	Onchorhynchus mykiss	38000	10	3800
Fisk, kronisk	Onchorhynchus mykiss	25000	10	2500
Invertebrat, akutt	Daphnia magna	40000	10	4000
Invertebrat, kronisk	Daphnia magna	30000	10	3000
Vannplanter, akutt	Lemna gibba	12000	10	1200
Vannplanter, kronisk	Lemna gibba	19000	10	1900

Tabell 12: Oversikt over MF-verdier for AMPA (NIBIO 2015c).

<u>Test-type</u>	<u>Art</u>	<u>µg/l (uten usikkerhet)</u>	<u>UF</u>	<u>MF-verdi (µg/l)</u>
Alger, akutt	Scenedesmus subspicatus	452000	100	4520
Invertebrat, akutt	Daphnia magna	690000	100	6900
Fisk, akutt	Onchorhynchus mykiss	520000	100	5200

Vedlegg 4 – Oversikt over Statens Vegvesens bruk av glyfosat

Tabell 13: Oversikt over Statens vegvesens forbruk av glyfosatpreparater i 2015

Forbruk plantevernmidler i Statens vegvesens driftskontrakter											
År: 2015											
Område: Hele landet											
Middel (Liter):	Envision (glysofat)										
		April	Mai	Juni	Juli	August	September	Oktober	November	Akkumulert	
Kommunalveg		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fylkesveg		0	0	50	0	0	0	0	0	0	50
Riksveg		0	0	50	0	0	35	0	0	0	85
Total		0	0	100	0	0	35	0	0	0	135
Total mengde aktivt stoff (kg)	450g/L										60,8
Middel (Liter):	Glyfonova pluss (glysofat)										
		April	Mai	Juni	Juli	August	September	Oktober	November	Akkumulert	
Fylkesveg		10,2	55,5	88,5	6,3	153,5	503	35	0	852	
Kommunalveg		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Riksveg		5	25,5	176,5	25,2	177,3	349	25	0	783,5	
Total		15,2	81	265	31,5	330,8	852	60	0	1 635,50	
Total mengde aktivt stoff (kg)	Glyfosat: 360 g/l										588,8
Middel (Liter):	Glyphogan Eco (glyfosat)										
		April	Mai	Juni	Juli	August	September	Oktober	November	Akkumulert	
Kommunalveg		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Riksveg		1	16	53	32,5	39,3	10,5	0	0	152,3	
Fylkesveg		0	47	269	88	84,5	26	0	0	514,5	
Total		1	63	322	120,5	123,8	36,5	0	0	666,8	
Total mengde aktivt stoff (kg)	Glyfosat: 360 g/l										240
Middel (Liter):	Rooundup Ultra (glyfosat)										
		April	Mai	Juni	Juli	August	September	Oktober	November	Akkumulert	
Fylkesveg		4,7	45	431	0,5	73,3	0	0	0	554,5	
Kommunalveg		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Riksveg		2,8	5	92	0	25,4	0	0	0	125,2	
Total		7,5	50	523	0,5	98,7	0	0	0	679,7	
Total mengde aktivt stoff (kg)	Glyfosat: 360 g/l										244,7
Middel (Liter):	Roundup Eco (glyfosat)										
		April	Mai	Juni	Juli	August	September	Oktober	November	Akkumulert	
Fylkesveg		10	319	869,3	284,5	141,6	77,5	8	0	1 709,90	
Riksveg		7,5	168,5	341	100	108,2	28,1	8	0	761,3	
Kommunalveg		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Total		17,5	487,5	1 210,30	384,5	249,8	105,6	16	0	2 471,20	
Total mengde aktivt stoff (kg)	Glyfosat: 360 g/l										889,6
Middel (Liter):	Roundup Plus (glyfosat)										
		April	Mai	Juni	Juli	August	September	Oktober	November	Akkumulert	
Kommunalveg		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Riksveg		0	0	0	10	20,1	1,5	0	0	31,6	
Fylkesveg		0	75	100	84	95,1	0	0	0	354,1	
Total		0	75	100	94	115,2	1,5	0	0	385,7	
Total mengde aktivt stoff (kg)	Glyfosat: 540 g/l										208,3
Middel (Liter):	Touchdown Premium (glysofat)										
		April	Mai	Juni	Juli	August	September	Oktober	November	Akkumulert	
Fylkesveg		0	58,8	82	0	0	0	0	0	140,8	
Kommunalveg		0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Riksveg		0	24,3	27	0	0	0	0	0	51,3	
Total		0	83,1	109	0	0	0	0	0	192,1	
Total mengde aktivt stoff (kg)	Glyfosat: 360 g/l										69,2

Tabell 14: Oversikt over Statens vegvesens forbruk av glyfosatpreparater i 2014

<u>Region</u>	<u>Plantevernmiddel</u>	<u>Vegtype</u>	<u>Vegstrekning</u>	<u>Totalmengde i liter</u>	<u>Mengde aktivt stoff (kg)</u>
Midt	Glyfonova +	Fylkesveg Møre og Romsdal	D1501 Søre Sunnmøre 2012-2017	31	11,2
Midt	Glyfonova +	Fylkesveg Sogn og Fjordane	D1501 Søre Sunnmøre 2012-2017	2	0,7
Midt	Glyfonova +	Riksveg	D1501 Søre Sunnmøre 2012-2017	21,3	7,7
Midt	Glyfonova pluss	Fylkesveg Sør-Trøndelag	D1605 Røros 2013-2020	6,8	2,4
Midt	RoundUp	Fylkesveg Sør-Trøndelag	D1606 Trondheim/Malvik 2010-2015	94	33,8
Midt	RoundUp	Riksveg	D1606 Trondheim/Malvik 2010-2015	34	12,2
Midt	Roundup ultra	Fylkesveg Sør-Trøndelag	D1603 Orkdal 2012-2017	128	46,1
Midt	Roundup ultra	Riksveg	D1603 Orkdal 2012-2017	20	7,2
SUM				337,1	121,4

<u>Region</u>	<u>Plantevernmiddel</u>	<u>Vegtype</u>	<u>Vegstrekning</u>	<u>Totalmengde i liter</u>	<u>Mengde aktivt stoff (kg)</u>
Vest	Glyfonava	Fylkesveg Hordaland	D1202 Stor-Bergen 2010-2015	46	16,6
Vest	Glyfonava	Riksveg	D1202 Stor-Bergen 2010-2015	8,5	3,1
Vest	Glyfonova pluss	Fylkesveg Sogn og Fjordane	D1402(35313) Midtre Sogn 2011-2016	270	97,2
Vest	Glyfonova pluss	Riksveg	D1402(35313) Midtre Sogn 2011-2016	121	43,6
Vest	Glyfonova ?	Fylkesveg Sogn og Fjordane	D1404(35321) Ytre Sunnfjord 2013-2018	150	54,0
Vest	Glyfonova ?	Riksveg	D1404(35321) Ytre Sunnfjord 2013-2018	50	18,0
Vest	Glyfosat	Fylkesveg Rogaland	D1106(35133) Håugesund 2013-2018	3,5	1,3
Vest	Glyphogan ECO	Fylkesveg Hordaland	D1291(35216) ASOLA Grønt	37	13,3
Vest	Glyphogan ECO	Riksveg	D1291(35216) ASOLA Grønt	5	1,8
Vest	Roandop	Fylkesveg Sogn og Fjordane	D1405 Indre Sunnfjord 2009-2014	24	8,6
Vest	Roandop	Riksveg	D1405 Indre Sunnfjord 2009-2014	9,6	3,5
Vest	Rondup	Fylkesveg Sogn og Fjordane	D1403 Nordfjord 2010-2015	114	41,0
Vest	Rondup	Riksveg	D1403 Nordfjord 2010-2015	84	30,2
Vest	Roundup	Fylkesveg Hordaland	D1105 Indre Ryfylke 2010-2015	2,5	0,9
Vest	Roundup	Fylkesveg Rogaland	D1105 Indre Ryfylke 2010-2015	19,5	7,0
Vest	Roundup	Riksveg	D1105 Indre Ryfylke 2010-2015	21	7,6
Vest	Roundup /	Fylkesveg Sogn og Fjordane	D1406(35321) HAFS 2012-2017	75	27,0
Vest	Glyfonova	Fylkesveg Rogaland	D1103(35112) Stavanger 2011-2016	346	124,6
Vest	Tochdown	Riksveg	D1103(35112) Stavanger 2011-2016	125	45,0
Vest	Toutchdown	Fylkesveg Rogaland	D1102 Høgsfjord 2009-2014	186,2	67,0
Vest	Toutchdown	Riksveg	D1102 Høgsfjord 2009-2014	83	29,9
SUM				1780,8	641,1

<u>Region</u>	<u>Plantevernmiddel</u>	<u>Vegtype</u>	<u>Vegstrekning</u>	<u>Totalmengde i liter</u>	<u>Mengde aktivt stoff (kg)</u>
Øst	Glyfonova Plus	Fylkesveg Hedmark	D0407(15430) Kongsvinger 2012-2017	74	26,64
Øst	Glyfonova Plus	Riksveg	D0407(15430) Kongsvinger 2012-2017	34	12,24
Øst	Glyfonova Pluss	Fylkesveg Akershus	D0202(15250) Romerike vest 2013-2019	10	3,6
Øst	Glyfonova pluss	Fylkesveg Hedmark	D0403(15430) Ren/Eng/Try 2013-	103	37

			2018		,08
Øst	Glyfonova pluss	Riksveg	D0403(15430) Ren/Eng/Try 2013-2018	12	4,32
Øst	Glyphogan	Fylkesveg Oppland	D0505(15530) Land-Hadeland 2011-2016	215	77,4
Øst	Glyphogan	Riksveg	D0505(15530) Land-Hadeland 2011-2016	35	12,6
Øst	Pistol	Fylkesveg Oppland	D0501(15530) Gjøvik/Toten 2013-2018	11,5	2,875
Øst	Pistol	Riksveg	D0501(15530) Gjøvik/Toten 2013-2018	6	1,5
Øst	Rondupp	Fylkesveg Oppland	D0502(15530) Nord-Gudbrandsdalen 2009-2014	55	19,8
Øst	Rondupp	Riksveg	D0502(15530) Nord-Gudbrandsdalen 2009-2014	20	7,2
Øst	Round up	Fylkesveg Hedmark	D0401(15430) Nordre Hedmarken 2012-2017	35	12,6
Øst	Round Up	Fylkesveg Hedmark	D0406(15430) Solør 2010-2015	25	9
			D0401(15430) Nordre Hedmarken 2012-2017	50	18
Øst	Round up	Riksveg	D0406(15430) Solør 2010-2015	18,5	6,66
Øst	Round Up	Riksveg	D0406(15430) Solør 2010-2015		
Øst	RoundUp	Fylkesveg Akershus	D0205(15250) Romerike midt 2011-2016	8,5	3,06
Øst	Roundup	Fylkesveg Hedmark	D0402(15430) Sør-Østerdal 2009-2014	20	7,2
Øst	Roundup	Fylkesveg Oppland	D0501(15530) Gjøvik/Toten 2013-2018	11,5	4,14
Øst	Roundup	Fylkesveg Oppland	D0504(15530) Sør-Gudbrandsdalen 2010-2015	255	91,8
Øst	Roundup	Fylkesveg Østfold	D0103(15120) Østfold sør 2011-2016	64,6	23,256
Øst	Roundup	Fylkesveg Østfold	D0106(15120) Østfold Øst Grønt 2012 – 2017	1	0,36
Øst	Roundup	Riksveg	D0103(15120) Østfold sør 2011-2016	21,8	7,848
Øst	RoundUp	Riksveg	D0205(15250) Romerike midt 2011-2016	85	30,6
Øst	Roundup	Riksveg	D0501(15530) Gjøvik/Toten 2013-2018	3	1,08
Øst	Roundup	Riksveg	D0504(15530) Sør-Gudbrandsdalen 2010-2015	372	133,92
Øst	Roundup Eco	Fylkesveg Akershus	D0202(15250) Romerike vest 2013-2019	60	21,6
Øst	Roundup Eco	Fylkesveg Akershus	D0204(15250) Romerike øst 2012-2017	50	18
Øst	Roundup Eco	Fylkesveg Hedmark	D0405(15430) Nord-Østerdalen 2010-2015	140	50,4
SUM				1796,4	644,779

<u>Region</u>	<u>Plantevernmiddel</u>	<u>Vegtype</u>	<u>Vegstrekning</u>	<u>Totalmengde i liter</u>	<u>Mengde aktivt stoff (kg)</u>
Sør	Glyfonova pluss	Fylkesveg Buskerud	D0604(25520) Hallingdal 2009-2014	41	14,76
Sør	Glyfonova pluss	Riksveg	D0604(25520) Hallingdal 2009-2014	27	9,72
Sør	Glyphogan ECO	Fylkesveg Vestfold	D0702(25320) Vestfold syd 2009-2014	304	109,44
Sør	Glyphogan ECO	Riksveg	D0702(25320) Vestfold syd 2009-2014	70	25,2
Sør	Glysofat	Fylkesveg Aust-Agder	D0903(25220) Arendal vest 2011-2016	188,6	67,896
Sør	Glysofat	Fylkesveg Buskerud	D0601(25520) Numedal 2013-2018	105	37,8
Sør	Glysofat	Riksveg	D0903(25220) Arendal vest 2011-2016	51,6	18,576
Sør	Glysofat	Fylkesveg Aust-Agder	D0902(25220) Arendal øst 2010-	201,9	72,684

	Touchdown		2015		
	Glysofat		D0902(25220) Arendal øst 2010-		
Sør	Touchdown	Riksveg	2015	25	9
Sør	Rondup	Fylkesveg Telemark	D0806(25420) Vinje 2011-2017	1813	652,68
Sør	Rondup	Riksveg	D0806(25420) Vinje 2011-2017	777	279,72
Sør	round up	Fylkesveg Telemark	D0802(25420) Lifjell 2009-2014	154	55,44
Sør	round up	Riksveg	D0802(25420) Lifjell 2009-2014	77	27,72
			D0801(25420) Vest Telemark 2013-		
Sør	Roundup	Fylkesveg Telemark	2018	285	102,6
Sør	Roundup	Fylkesveg Telemark	D0803(25420) Grenland 2011-2016	359	129,24
			D0804(25420) Nedre Telemark sør		
Sør	Roundup	Fylkesveg Telemark	2009-2014	295	106,2
Sør	Roundup	Fylkesveg Vest-Agder	D1001(25120) Mandal 2012-2017	290	104,4
			D1003(25120) Kristiansand 2009-		
Sør	Roundup	Fylkesveg Vest-Agder	2014	132,4	47,664
			D1004(25120) Sirdal 2010-2013-		
Sør	roundup	Fylkesveg Vest-Agder	2016	50	18
			D0701(25320) Vestfold øst 2012-		
Sør	Roundup	Fylkesveg Vestfold	2017	123	44,28
			D0703(25320) Vestfold nord 2011-		
Sør	Roundup	Fylkesveg Vestfold	2016	30	10,8
			D0703(25320) Vestfold nord 2011-		
Sør	Roundup	Riksveg	2016	96,9	34,884
			D0801(25420) Vest Telemark 2013-		
Sør	Roundup	Riksveg	2018	80	28,8
Sør	Roundup	Riksveg	D0803(25420) Grenland 2011-2016	79	28,44
			D0804(25420) Nedre Telemark sør		
Sør	Roundup	Riksveg	2009-2014	90	32,4
Sør	Roundup	Riksveg	D1001(25120) Mandal 2012-2017	25	9
			D1003(25120) Kristiansand 2009-		
Sør	Roundup	Riksveg	2014	66,2	23,832
			D1002(25120) Flekkefjord 2013-		
Sør	Premium	Fylkesveg Vest-Agder	2018	480	172,8
	Touchdown				
	Premium		D0904(25220) Arendal Indre 2010-		
Sør	(Rundup)	Fylkesveg Aust-Agder	2014	5	1,8
	Touchdown				
	Premium		D0904(25220) Arendal Indre 2010-		
Sør	(Rundup)	Riksveg	2014	2	0,72
			O 2-09(23540) 0905 OPS E18		
Sør	Tuch Down	Riksveg	Grimstad – Kristiansand 2009-2034	3,5	1,26
SUM				6327,1	2277,756

<u>Region</u>	<u>Plantevernmiddel</u>	<u>Vegtype</u>	<u>Vegstrekning</u>	<u>Totalmengde i liter</u>	<u>Mengde aktivt stoff (kg)</u>
Nord	Glyfonova pluss	Fylkesveg Finnmark	Ø 5-20(55440) 08 Alta Grøntskjøtsel	110	39,6
Nord	Glyfonova pluss	Riksveg	Ø 5-20(55440) 08 Alta Grøntskjøtsel	110	39,6
Nord	Roundup	Fylkesveg Troms	D1905(55340) Tromsø 2011-2016	710	255,6
Nord	Roundup	Riksveg	D1905(55340) Tromsø 2011-2016	520	187,2
Nord	Roundup Eco	Fylkesveg Nordland	D1813(55220) Evenes 2013-2018	25	9
Nord	Roundup Eco	Fylkesveg Troms	D1813(55220) Evenes 2013-2018	45,5	16,38
Nord	Roundup Eco	Riksveg	D1813(55220) Evenes 2013-2018	40	14,4
SUM				1560,5	561,78

SUM total for alle regionene	Aktivt stoff Glyfosat	Mengde preparat (L)
	4246,8	11801,9

Vedlegg 5: Lovlige glyfosatpreparater

Tabell 15: Lovlige glyfosatpreparater i Norge (Erlens Spikkerud, Mattilsynet)

Preparat	Virksomt stoff	Konsentrasjon virksomt stoff	Kommentarer
EcopluggMax	glyfosat	680 g/kg	Plugg som slås inn i trær/stubber.
Envision	glyfosat	450 g/L	
Glyfonovapluss	glyfosat	360 g/L	
GlyphoganEco	glyfosat	360 g/L	
GlyphomaxPlus	glyfosat	360 g/L	
Roundup Eco	glyfosat	360 g/L	
Roundup Energy	glyfosat	450 g/L	
Roundup Max	glyfosat	785 g/kg	Strengere helse- og miljøfaremerking, 10 meters sone til vann. Inneholder formuleringsstoff som medfører økt risiko for amfibier.
Roundup Metro	glyfosat	360 g/L	Strengere helse- og miljøfaremerking, 10 meters sone til vann.
Roundup Plus	glyfosat	540 g/L	Strengere helse- og miljøfaremerking, 10 meters sone til vann.
Roundup Ultra	glyfosat	360 g/L	
TouchdownPremium	glyfosat	360 g/L	

Vedlegg 6 - %tørrestoff og glødetap

Tabell 16: %Tørrestoff og glødetap i sediment ved punkt H3. Innveid ca 3-4 g

Sikt (cm)	uten (g)	Innveid (g)	med (g)	Tørket prøve	%Tørrestoff	Vekt etter gløding	Gløderest(%)	glødetap %
0-2	13,1	3,5	16,6	13,3	5,8	13,3	65,0	35,0
(2-4)	18,3	4,3	22,6	18,6	8,0	18,5	72,8	27,2
(4-6)	18,2	3,2	21,4	18,6	11,1	18,5	76,0	24,0
(6-8)	16,6	3,2	19,8	16,9	10,9	16,8	73,7	26,3
(8-10)	18,2	3,6	21,9	18,6	10,4	18,5	71,5	28,5
(10-12)	17,1	3,2	20,3	17,4	9,9	17,3	68,3	31,7
(12-14)	18,3	4,4	22,7	18,7	9,0	18,5	63,2	36,8
(14-16)	18,4	3,3	21,7	18,7	8,9	18,6	65,3	34,7
(16-18)	15,7	3,2	18,8	15,9	8,2	15,8	61,3	38,7
(18-20)	15,9	3,2	19,1	16,2	8,1	16,1	60,2	39,8
(20-22)	17,0	3,2	20,2	17,2	8,0	17,1	57,8	42,2
(22-24)	16,2	3,2	19,4	16,4	7,3	16,3	51,4	48,6
(24-26)	16,2	3,8	20,0	16,4	6,2	16,3	48,1	51,9
(26-28)	14,1	3,5	17,5	14,3	6,5	14,2	48,7	51,3
(28-30)	16,9	4,3	21,2	17,1	6,6	17,0	50,0	50,0

(30-32)	18,3	3,9	22,2	18,5	6,6	18,4	50,0	50,0
(32-34)	16,3	3,1	19,4	16,5	7,1	16,4	52,4	47,6
(34-36)	17,0	3,2	20,2	17,2	7,4	17,1	53,7	46,3
(36-38)	17,0	4,4	21,5	17,4	7,7	17,2	54,0	46,0
(38-40)	16,8	3,2	20,1	17,1	7,8	17,0	53,2	46,8
(40-42)	15,3	3,0	18,3	15,5	7,2	15,4	51,3	48,7
(42-44)	15,7	3,6	19,2	15,9	7,3	15,8	49,9	50,1
(44-46)	16,1	3,8	19,8	16,3	7,0	16,2	47,8	52,2
(46-48)	16,5	3,3	19,8	16,7	6,7	16,6	47,1	52,9
(48-50)	16,7	3,3	20,0	16,9	7,3	16,8	48,5	51,5
(50-52)	15,7	3,2	18,9	15,9	8,0	15,8	50,2	49,8

Tabell 17: %Tørrstof og Glødetap ved H-ut. Innveid 3-4 g

Sikt	Uten (g)	Innveid (g)	Med(g)	Tørket (g)	%tørrstoff	vekt etter gløding	Gløderest	Glødetap
(0-2)	17,7	3,1	20,9	17,9	5,8 %	17,8	41,1 %	58,9 %
(2-4)	17,2	3,4	20,6	17,4	6,0 %	17,2	38,8 %	61,2 %
(4-6)	17,0	3,4	20,4	17,2	5,9 %	17,1	38,2 %	61,8 %
(6-8)	17,0	3,2	20,2	17,2	5,4 %	17,1	36,5 %	63,5 %
(8-10)	17,9	3,7	21,6	18,1	6,0 %	18,0	39,8 %	60,2 %
(10-12)	17,0	3,6	20,5	17,2	5,9 %	17,0	40,9 %	59,1 %
(12-14)	16,4	4,1	20,5	16,6	6,2 %	16,5	41,7 %	58,3 %
(14-16)	17,2	4,2	21,3	17,4	6,3 %	17,3	45,5 %	54,5 %
(16-18)	16,5	4,0	20,5	16,8	6,8 %	16,7	46,5 %	53,5 %
(18-20)	12,0	3,4	15,4	12,2	6,5 %	12,1	48,1 %	51,9 %
(20-22)	16,1	3,9	19,9	16,3	6,7 %	16,2	52,1 %	47,9 %
(22-24)	16,3	4,1	20,5	16,6	7,6 %	16,5	53,0 %	47,0 %
(24-26)	17,0	3,5	20,5	17,2	6,5 %	17,1	45,3 %	54,7 %
(26-28)	15,9	3,8	19,7	16,1	6,1 %	16,0	51,9 %	48,1 %
(28-30)	17,1	3,9	21,0	17,3	5,6 %	17,2	49,4 %	50,6 %
(30-32)	17,1	3,7	20,8	17,3	5,6 %	17,2	44,6 %	55,4 %
(32-34)	16,0	3,5	19,5	16,2	5,6 %	16,1	45,7 %	54,3 %
(34-36)	15,0	4,0	19,0	15,2	6,2 %	15,1	44,3 %	55,7 %
(36-38)	14,9	3,5	18,3	15,0	4,8 %	14,9	41,7 %	58,3 %
(38-40)	16,4	3,3	19,6	16,5	5,0 %	16,5	43,4 %	56,6 %
(40-42)	16,6	3,3	19,9	16,7	5,6 %	16,6	43,6 %	56,4 %

Vedlegg 7 - Oversikt over analyseringsmetode, deteksjonsgrenser og kvantifiseringsgrenser

Tabell 18: Oversikt over analyseringsmetode, deteksjonsgrenser og kvantifiseringsgrenser

Analysemetode	Metaller	Deteksjonsgrense (LOD) Jord og sediment	Kvantifiseringsgrense (LOQ) Jord og sediment	Deteksjonsgrense (LD) vannprøver	Kvantifiseringsgrense (LQ) vannprøver
ICP-MS	Krom (Cr)	1,86E-05	6,21E-05	0,62156103	2,07187011
ICP-MS	Kobber (Cu)	1,86E-05	6,21E-05	0.16399501	0,54665004
ICP-MS	Sink (Zn)	7,11E-05	0.00023714	0.28985083	0,96616944
ICP-MS	Bly (Pb)	2,99E-05	9,97E-05	0.12985596	0.4328532
ICP-OES	Aluminium (Al)	0.00254666	0.00848886	0.000908	0.00302668
ICP-OES	Jern (Fe)	0.00110105	0.00367018	0.00644681	0.02148938
ICP-OES	Mangan (Mn)	6,50E-05	0.00021679	0.02480951	0.08269837

Vedlegg 8 – Metaller, fosfor og svovel i jord, vann og sediment ved Holttjern

Tabell 19: ICP-analyser av metaller, fosfor og svovel i jord, vann og sediment ved Holttjern

Jord analyser	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
	Cr	Cu	Zn	Pb	Al	Fe	Mn	P	S
Prøve	mg/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg
Jord A	50	0.041	0.27	0.014	22	32	0,57	1	1,6
Jord B	69	0.024	0.094	0.015	34	31	0,57	0,61	0,66
Jord C	68	0.021	0.076	0.015	35	30	0,59	0.47	0.3
Jord D	79	0.026	0.074	0.019	44	34	0.45	0.36	0.33

Sediment analyser	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
	Al	P	S	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
H-ut(utløp)									
0-2 cm	75	0.074	0.25	0.063	47	46	0,58	1,2	6,1
2-4 cm	86	0.068	0.27	0.076	49	49	0,55	1	8,5
4-6 cm	36	0.03	0.12	0.034	27	17	0.43	1,7	4,3
32-34 cm	100	0.063	0.32	0.1	49	47	0,54	0,99	6,5
H-3									
0-2 cm	53	0.045	0.18	0.046	27	28	1,8	1,1	5
2-4 cm	41	0.046	0.19	0.05	25	27	1,6	1,1	5,3
4-6 cm	30	0.03	0.1	0.028	18	9,5	0.31	0,95	5,2
40-42 cm	40	0.046	0.17	0.052	24	26	1,6	1,1	5,6

Vann analyser	Al	P	S	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
Prøve	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L
1meter	0.34	<0.019	1,3	2,5	39	0.42	2,8	3,8	<0.43
2meter	0.32	<0.019	1,3	3	33	0.41	2,7	4,4	<0.43
3meter	0.34	<0.019	1,3	4,9	38	0.43	3	4	<0.43
4meter	0,62	<0.019	1,3	<2,1	42	0,65	3,3	4,3	0.48
5meter	0,86	0.02	1,2	<2,1	130	0,99	2,8	4,8	0,57
Ut-løp	0.45	<0.019	1,3	<2,1	46	0,51	2,9	4,3	0.46
Inn-løp	0.37	0.058	1,3	<2,1	37	0.43	2,9	4,1	<0.43

Vedlegg 9 – Vannanalyser ved Holttjern

Tabell 20: Analyseresultater fra Holttjern over turbiditet, konduktivitet, pH, Oksygeninnhold, oksygenmetning.

Vannanalyser	Turbiditet(FNU)	Konduktivitet (ms/m)	pH	O2 mg/L	% Metning O2
1	4,3	115	6,72	7,67	75
2	4,15	114	6,67	7,65	74,5
3	3,75	114	6,7	7,6	73,9
4	8,65	109	6,57	7,48	72,8
5	13,1	122	6,39	6,12	59,1
Ut-løp	4,1	115	6,71	0	0
inn-løp	4,22	114	6,78	0	0



Norges miljø- og biovitenskapelig universitet
Noregs miljø- og biovitenskapelige universitet
Norwegian University of Life Sciences

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway