

Nyt om pesticider - undersøgelser og afværg

20. juni 2018



ATV JORD OG GRUNDVAND

ATV Jord og Grundvand
Bygning 115, DTU, Bygningstorvet, 2800 Kgs Lyngby
Lisbeth Verner
tlf. 4525 2177
E-mail: atvlv@env.dtu.dk - www.atv-jord-grundvand.dk
CVR 20944838 - Danske Bank 1471 16636800

Indhold

Nye pesticidfund – Miljøstyrelsens vinkel

Biolog Steen Marcher, Miljøstyrelsen

Nyeste fund af pesticider i VandCenter Syd

Grundvandsspecialist Anne Esbjørn, VandCenter Syd

NoNewBAM – er jordherbicidet diflufenican en trussel for grundvandet ved anvendelse på udyrkede urbane arealer?

Instituteder, professor Carsten Suhr Jacobsen, Aarhus Universitet

Fremtidens grundvandsovervågning og varsling

Anders R. Johnsen, seniorforsker, GEUS, Geokemisk Afdeling

Fremtidens analysepakker til undersøgelse af pesticidpunktkilder

Cand.pharm. Abalone Christensen, Region Midtjylland, Miljø

Udvidet screening af vandværker og nedbrydning i sandfiltre på vandværker

Forskningsprofessor Jens Aamand, GEUS

Nedbrydning af bentazon og phenoxy-syrer i sandfiltre

Postdoc Mathilde Jørgensen Hedegaard, DTU Miljø

Når marksprøjtten vælter - akut indsats og håndhævelse

Biolog og miljøvagt Peter Thomassen, Kolding Kommune

Til notater

NYE PESTICIDFUND – MILJØSTYRELSENS VINKEL

Biolog Steen Marcher
Miljøstyrelsen
marcher@mst.dk

Baggrund og formål

I maj 2017 startede Miljøstyrelsen en screening for desphenyl-chloridazon og methyl-desphenyl-chloridazon i grundvandsovervågningen (GRUMO). Kort efter blev førstnævnte stof påvist i en række vandværksboringer med flere lukninger til følge. Der var tale om høje fundprocenter i screeningen og i vandværkernes undersøgelser, og for især desphenyl-chloridazon var der mange overskridelser af grænseværdien på 0,1 µg/L. Screeningen blev startet for at beslutte, hvorvidt stofferne skulle gøres obligatoriske i vandværkernes boringskontrol. Den 31. august 2017 indstillede Vandpanelets pesticidarbejdsgruppe, at desphenyl-chloridazon skulle indgå som obligatoriske i boringskontrollen. Desphenyl-chloridazon og methyl-desphenyl-chloridazon har siden den 27. oktober 2017 indgået blandt de stoffer, som vandværkerne skal analysere for. Fra starten af 2017 til forsommeren 2018 har der været næste tilsvarende forløb for 1,2,4-triazol og dimethylsulfamid (DMS), dog med få fund over grænseværdien.

Det skal bemærkes, at moderstofferne chloridazon og tolylfluamid/dichlofluamid er "gamle" stoffer der har været forbudt i mange år – og ikke har været vurderet efter de nuværende principper eller testet i VAP. De repræsenterer en historisk forurening og udgør en anden problemstilling end stoffer som 1,2,4-triazol, som er fanget af godkendelsesordningen, reguleret og testet i VAP og på denne baggrund blev indstillet til overvågning

Når vi analyserer for "gamle" stoffer i grundvand og drikkevand, finder vi dem nogle gange. Der er derfor behov for at skabe et **overblik** over, hvor mange stoffer – og navnlig hvilke koncentrationer - der er i grundvandet i dag. Og det er ligeledes vigtigt at **forebygge**, at flere pesticider siver ned i grundvand og forurener drikkevandet.

Metode og teknik - forebyggelse

Reguleringen af pesticider i forhold til udvaskningsrisiko er løbende blevet skærpet siden de første forbud i 1994. Godkendelser givet efter år 2000 bygger på omfattende datakrav og vurderingsmetoder, samt test i Varslingssystemet for udvaskning af pesticider til grundvand (**VAP**) af de stoffer eller nedbrydningsprodukter, som vurderes at udgøre en potentiel risiko for udvaskning. For stoffer, der er godkendt efter 2000, vurderer Miljøstyrelsen derfor, at der er begrænset risiko for udvaskning i forhold til overholdelse af grænseværdien.

VAP er koblet til Miljøstyrelsens **godkendelsesordning** for at teste, hvorvidt godkendte pesticider overskrider grænseværdien i grundvand. Stofferne til test i VAP udvælges fra den "kritiske ende", forstået sådan, at de stoffer, der i grundvandsmodellerne udviser de højeste udvaskninger eller af andre årsager vurderes at kunne udgøre en risiko, prioriteres til test. Det er ikke alle godkendte stoffer, der testes. Det er en løbende proces at udvælge stofferne, og det kan være tidskrævende, hvis der først skal udvikles analysemetoder eller findes plads i budgettet. Generelt er der ikke stoffer, vi har indstillet til test, fordi vi mener, der er en potentiel risiko, som ikke er blevet testet. Viser resultaterne fra VAP, at et godkendt stof

og/eller nedbrydningsprodukter heraf udviser en uventet høj mobilitet, kan det kan indstilles til screening i GRUMO – eller til en direkte optagelse på vandværkernes obligatoriske pesticidliste uden en forudgående screening. Afhængigt af resultaternes styrke kan der indføres begrænsninger i anvendelsen eller indstilles til forbud.

Metode og teknik – Skabe overblik over situationen i grundvand i dag

Miljøstyrelsen er i gang med at prioritere monitorering af pesticider, der er forbudt eller trukket tilbage fra markedet – måske for lang tid siden – og hvor der ofte ikke findes en tidssvarende vurdering af de danske anvendelser efter de nuværende vurderingsprincipper. Der er ofte en begrænset viden om disse stoffer og særligt deres nedbrydningsprodukter, hvorfor det er vigtigt at vurdere, hvorvidt et sådant stof kan udgøre en risiko for udvaskning.

Det er afgørende, at der etableres samarbejde mellem forskellige interessenter. Det er et af de emner, der arbejdes på i Vandpanelet. Muligheden for at screene stoffer i GRUMO er i øjeblikket begrænset til få stoffer årligt. En væsentlig medspiller er i dag regionerne i Danmark, som har udført et stort arbejde for at udpege de pesticider, som det vurderes relevant at analysere for i regionernes pesticidpunktkilde undersøgelser. Miljøstyrelsen og GEUS har deltaget i dette arbejde, og afventer resultaterne fra regionernes undersøgelser, fordi disse forventes at give væsentlige oplysninger om hvilke stoffer, der kan indgå i den fremadrettede overvågning af drikkevand og grundvand.

Konklusion og perspektivering

Der skal etableres samarbejder, for samme at kunne handle effektivt. Fastlæggelse af forureningens omfang i forhold til historiske stoffer er vigtig af hensyn til drikkevandets kvalitet, herunder overvejelser om mulige løsninger. Det er samtidig væsentligt for forebyggelse af fremtidig forurening, at godkendelsesordningen for pesticider løbende revideres, og at relevante stoffer testes i VAP.

Ud over Miljøstyrelsens godkendelsesordning for pesticider kan grundvand og drikkevand beskyttes mod kommende forureninger ved at begrænse eller at stoppe anvendelse af pesticider, der hvor grundvandet er eller kan være sårbart overfor nedsivning af pesticider. Dette gælder fx BNBO områder og særligt følsomme (indvindings)områder.

NYESTE FUND AF PESTICIDER I VANDCENTER SYD

Grundvandsspecialist Anne Esbjørn
VandCenter Syd
aes@vandcenter.dk

Baggrund

Specielt det seneste år har der været meget fokus på pesticider og nedbrydningsprodukter. Stoffer, der ikke tidligere er undersøgt i drikkevand, måles og findes i stor udstrækning både over og under grænseværdien.

Det er ikke nyt, at man bekymrer sig om, hvad der findes af pesticider og nedbrydningsprodukter i det grundvand, vi bruger til drikkevandet. Tilbage i 2010 analyserede VandCenter Syd sammen med Odense Kommune en række boringer for såkaldte kartoffelpesticider, da der var mistanke om, at de kunne udgøre et problem for drikkevandskvaliteten. Vi fandt den gang ikke nogen af de undersøgte stoffer.

Uden en speciel anledning valgte VandCenter Syd og Odense Kommune igen i 2015 at lave en undersøgelse for pesticider og nedbrydningsprodukter på sårbare indvindingsboringer. Der blev udtaget og analyseret for over 400 pesticider og nedbrydningsprodukter på i alt 14 boringer. I denne screening var der heller ingen fund, men da vi i løbet af sommeren 2017 testede for Desphenyl-chloridazon, var det en ganske anden sag. Resultatet blev, at to vandværker midlertidigt måtte lukke, grundet overskridelser af grænseværdien, og alle kildepladser var ramt af fund i større eller mindre grad.

Der er efterfølgende undersøgt for flere pesticider og nedbrydningsprodukter, og hos VandCenter Syd har det resulteret i fund af Methyl-desphenyl-chloridazon og N,N-Dimethylsulfamide, men ikke i samme udstrækning og koncentrationer som Desphenyl-chloridazon.

Undersøgelser for pesticider hos VandCenter Syd det sidste år

Da vi fandt Desphenyl-chloridazon i juli og august 2017, valgte vi med det samme at få verificeret resultaterne ved at sende prøver til to andre laboratorier. Tre af disse prøver blev analyseret for en analysepakke, som indeholder flere stoffer end de ønskede. Det var her, at vi ved et tilfælde første gang fik kendskab til N,N-Dimethylsulfamide, da det blev fundet på et ud af tre vandværker. Vi har efterfølgende i januar 2018 testet alle vores vandværker for N,N-Dimethylsulfamide og har ikke fundet det andre steder.

Som et resultat af en artikel, som dr.dk bragte d. 20. december 2017, valgte vi allerede dagen efter at udtage prøver for 1,2,4-Triazol ved samtlige af vores 6 vandværker. Der var ingen fund af stoffet. Da vi under normal drift har en jævn indvinding på vores indvindingsboringer, vil drikkevandet ved afgang vandværk repræsentere et gennemsnit af vandkvaliteten på kildepladsen.

DR fik, i samarbejde med VandCenter Syd, udtaget prøver i januar 2018 til analyser for Desamino-metamitron. Der blev taget prøver ved boringer hørende til Dalumværket og Lindvedværket, de to vandværker, der var hårdest ramt af Desphenyl-chloridazon. DR ville undersøge, om der også var problemer med nedbrydningsproduktet til det pesticid, som afløste Chloridazon. Resultater af denne undersøgelse viste heldigvis ingen fund.

I januar 2018 fik vi testet drikkevandet ved vores 6 vandværker for et stort antal pesticider og nedbrydningsprodukter ved at hente inspiration fra Region Syddanmarks analysepakke for grundvand, andre forsyningers erfaringer og vores laboratories egen såkaldte XXL pesticid-pakke med over 400 stoffer (den samme som var brugt på borer i 2015). Denne undersøgelse viste ingen fund.

Den seneste undersøgelse, vi har foretaget, er et direkte resultat af HOFORs udmelding om fund, ikke bare af N,N-Dimethylsulfamide men også 3 andre navngivne stoffer. Da vi allerede havde testet for N,N-Dimethylsulfamide, senest i januar 2108, valgte vi i maj 2018 at udtage prøver på samtlige af vores vandværker for Metazachlor ESA, Metazachlor OA og Dimethachlor ESA samt andre beslægtede nedbrydningsprodukter. Resultatet heraf var ingen fund.

Fund af pesticider hos VandCenter Syd

Hidtil har der indimellem været fund af enkelte pesticider eller nedbrydningsprodukter i lave koncentrationer rundt om på vores kildepladser. Dertil kommer en kendt forurening med BAM på en enkel kildeplads. Men de mange fund af Desphenyl-chloridazon har dog dramatisk ændret antallet af borer med fund både over og under grænseværdien. Nedenfor kan ses en samlet oversigt over fund på indvindingsboringer de sidste godt 6 år (2012-2018). VandCenter Syd har 48 indvindingsboringer, som bruges til drikkevand.

Stof	Fund over grænseværdi	Fund under grænseværdi	I alt
BAM (2,6-Dichlorbenzamid)	3	3	6
4-Nitrophenol	Ingen	1*	
Glyhposat	1	Ingen	1
CGA 108906	Ingen	1	1
Desphenyl-chloridazon	14	15	29
Methyl-desphenyl-chloridazon	Ingen	3	3
N,N-Dimethylsulfamide	Ingen	4**	4

*Fund kunne ikke genfindes.

**Fundene skal undersøges nærmere.

Konklusion og perspektivering

Efter de omfattende fund af Desphenyl-chloridazon, har vi jævnligt spurgt os selv, om vi tester for de rigtige stoffer.

Hvordan sikrer vi os, at de undersøger, vi laver, også dækker over det, vi faktisk kan finde i vores grundvand og drikkevand?

VandCenter Syd vil fremover fortsat holde øje med, hvad der er af relevante pesticider og nedbrydningsprodukter, som drikkevandet bør testes for. Det kan også være, at muligheden åbner sig for *non-target* screening, hvor der analyseres for stoffer, man ikke på forhånd ved, man bør teste for.

NoNewBAM – ER JORDHERBICIDET DIFLUFENICAN EN TRUSSEL FOR GRUNDVANDET VED ANVENDELSE PÅ UDYRKEDE URBANE AREALER?

Professor og institutleder Carsten Suhr Jacobsen
Aarhus Universitet – Institut for Miljøvidenskab
csj@envs.au.dk

Baggrund og formål

Brug af herbicider til kontrol af ukrudt i indkørsler, havegange, offentlige pladser og vejarealer samt under frugtbuske har historisk set ført til de største forureningsproblemer i dansk grundvand. Blandt hovedsynderne er nedbrydningsproduktet BAM fra herbicidet dichlorbenil, der har ført til talrige lukninger af vandboringer, men også nedbrydningsprodukter fra gruppen af triazinherbicider er eksempler på gamle stoffer, der ikke var testet tilstrækkeligt.

Fælles for de herbicider, der har ført til udvaskning (enten af stoffet selv eller af metabolitter) var, at stofferne virkede gennem jordvandet og at virkningen holdt i hele sommerperioden så grundejeren kun skulle udbringe stoffet om foråret. I dag anvendes blandt andet diflufenican i ukrudtsmidler Keeper, der tilsvarende kun skal udbringes i foråret og holder ukrudt væk i hele sommerperioden.

Ukrudtsmidler til total bekæmpelse med diflufenican indeholder alle også glyphosat, der også findes i flere forskellige formuleringer som eneste aktiv stof. Glyphosat virker gennem blandede og antages at sorberes eller nedbrydes hurtigt i jord og grus, men da glyphosat bruges i meget store mængder mener vi det er relevant at medtage dette stof i projektet også.

Diflufenican og glyphosats's udvaskningsrisiko er ikke godkendt baseret på test på nogen former for udyrkede arealer men er baseret på en vurdering der stammer fra forsøg der er udført på landbrugsjorde. Da diflufenican's godkendelse især bygger på, at stoffet i meget høj grad bindes til organiske partikler i jorden er anvendelsen af diflufenican teoretisk stærkt problematisk på jorde der ikke indeholder mange organiske komponenter – som f.eks. befæstede plader, grusstier mm.

Bayer AG der producerer diflufenican og som har ansvaret for den gennemførte testning af diflufenican på landbrugsjorde har på et tidligere tidspunkt vist interesse for at undersøge den potentielle udvaskning af diflufenican gennem grusmateriale. Diflufenican har betydelig anvendelse i jordbruget og salget til brug på befæstede arealer er relativt lille.

Metode, teknik,

I projektet vil vi undersøge nedbrydningen af diflufenican og glyphosat herunder dannelsen af persistente nedbrydningsprodukter i et udvalg af danske jorde. Vi vil endvidere beskrive hvilke mikroorganismer der er involveret i nedbrydningen af stoffet. Udvaskningen af diflufenican samt udvalgte metabolitter vil blive kvantificeret i kontrollerede søjleforsøg hvor udvaskningen undersøges dels i en organisk landbrugsjord dels i typiske jorde under befæstede arealer. Endelig vil vi undersøge pesticidindholdet i afstrømningsvandet fra 140 parcelhuse.

Resultater

Projektet er ikke afsluttet. Der er undersøgt for dannelse af metabolitter fra diflufenican. To forventede metabolitter AE-O og AE-B dannes i både landbrugsjord og i grus. Specielt een af metabolitterne er interesseant, da den dannes med i både landbrugsjord og grus, men tilsyneladende kun videretransformeres i landbrugsjorden mens den ophobes i gruset.

Søljeforsøg kører i foråret 2018, men da det ikke har regnet så meget i maj 2018 er der ikke grundlag for at lave en endelig analyse men det kan ses at metabolitten AE-O konstant udvaskes fra søjler med stabilgrus og skærver i koncentrationer mellem 1 og 1,5 µg pr liter. Metabolitten AE-B udvasker ikke fra den sanded Jyndeved landbrugsjord men fra alle grustyper og fra den lerede landbrugsjord fra Silstrup i koncentrationer over grænseværdien.

Konklusion og perspektivering

Det kan allerede konkluderes at sorptions og nedbrydningsforhold for pesticiderne er markant anderledes på uorganiske "urbane" jorde end de er på landbrugsjorde.

Det bør derfor overvejes om det er fornuftigt at basere godkendelser af pesticider til brug på udyrkede arealer på en risikovurdering som er lavet på landbrugsjorde.

Et billede fra Bauhaus og et fra mit lokale byggemarked – begge steder er stofferne ikke låst inde



FREMTIDENS GRUNDVANDSOVERVÅGNING OG VARSLING

Anders R. Johnsen, seniorforsker
GEUS, Geokemisk Afdeling
arj@geus.dk

Baggrund og formål

Hvis man skal forbedre fremtidens grundvandsovervågning, må man i første omgang se tilbage, for at afgøre om vi har værktøjerne til at forudsige, hvilke pesticider og nedbrydningsprodukter der kan udvaske til grundvandet. Dette foredrag er derfor en retrospektiv analyse, hvor jeg gennemgår, om man ud fra pesticidernes fysisk-kemiske egenskaber kan "forudsige", hvilke pesticider i grundvandsovervågningen der har udvasket, det vil sige, om "forudsigelserne" svarer til de faktisk observerede fundprocenter i de sidste 25 års grundvandsovervågning.

Metode, teknik,

I beregningerne indgår pesticider og nedbrydningsprodukter, som er påvist i grundvandsovervågningens GRUMO-indtag. Vi har brugt fundprocenter for stoffer, som har været analyseret i mindst 500 indtag over årene. Fundprocenter er opgjort som andelen af undersøgte indtag, hvor et stof er påvist mindst én gang i løbet af den periode, hvor indtaget har været undersøgt. Derudover har vi medtaget data for tre pesticidnedbrydningsprodukter (desphenylchloridazon, methyldesphenylchloridazon og 1,2,4-triazol), som indenfor det seneste år er påvist i en stor andel af de screenede GRUMO-indtag.

Vi har sammenlignet fundprocenterne med stoffernes sorption i jord (K_d eller K_f), nedbrydning i jord (DT 50), GUS-index (Gustafson, 1989) og SCI-GROW grundvandsindex (US_EPA) som de er rapporteret i databasen Pesticides Properties Database (PPDB). For stoffer, hvor der kun er indirekte sorptionsdata i PPDB, har vi beregnet sorptionen ud fra stoffets binding til organisk kulstof (K_{oc} eller K_{foc}) og valgt et typisk indhold af organisk kulstof i pløjelaget på 1,7%. GUS er et udvaskningsindex, som er baseret på sorption til organisk kulstof (K_{oc}) og nedbrydning i jord (DT50), således at en høj sorption og et stort nedbrydningspotentiale begge mindsker GUS-indexet. SCI-GROW grundvandsindex er et simpelt modelværktøj, der beregner en udvasket worst-case koncentration under standardbetingelser og en standarddosering på 1 kg/ha eller 1 L/ha. Modellen tager ikke højde for varierende geologi eller andre lokale faktorer. US-EPA anbefaler nu, at man anvender en anden model (PRZM-GW, US-EPA), men vi har alligevel brugt SCI-GROW data, da PRZM-GW, PELMO eller PEARL data ikke er tilgængelige i PPDB.

Resultater

De fire parametre sorption, DT50, GUS-index og SCI-GROW grundvandsindex kan ofte forudsige, hvilke stoffer der udvasker. Der er dog stoffer, som afviger, og som derfor udgør en "uforudset" grundvandsrisiko fx 1,2,4-triazol. Hvis man sætter betingelserne for udvælgelse af mulige kandidatstoffer så stramt, at man fanger alle de udvaskede GRUMO-stoffer, bliver der et meget stort antal stoffer, som vurderes potentielt at kunne udvaske og som derfor bør indgå i analyseprogrammerne. Derudover er der stoffer, som ikke kan findes i PPDB (fx dimethylsulfamid og 4-CPP) eller som er kategoriseret som ubetydelige metabolitter (fx DEIA), og som derfor er svære at vurdere ud fra de fysisk-kemiske egenskaber på trods af store fundprocenter.

Konklusion og perspektivering

Det var ikke muligt, ud fra stoffernes fysisk-kemiske egenskaber såsom nedbrydningspotentiale og sorption, at "forudsige" alle udvaskede stoffer. Det skyldes sandsynligvis, at disse parametre er bestemt under standardbetingelser for jord fra pløjelaget, som ikke er repræsentativt for dybere jordhorisonter. I en del tilfælde vil pesticider eller deres nedbrydningsprodukter by-passe det aktive pløjelag og nedvaske til dybere lag, hvor sorption og nedbrydning kan være størrelsesordner mindre end i pløjelaget. Det kan fx være tilfældet, hvis stofferne udvasker gennem ormegange og sprækker, eller hvis stofferne er spildt på befæstede arealer og vaskepladser. Hvis man skal identificere sådanne stoffer, kunne en mulig strategi være screening af et stort antal stoffer i udvalgte GRUMO-indtag. Semi-kvantitativ screening med high-resolution massespektrometri anvendes fx indenfor retskemi, men tilsvarende metoder vil sandsynlig kunne udvikles til screening for pesticider i grundvandsprøver.

Litteraturhenvisning

Thorling m.fl, 2018. Grundvand – status og udvikling 1989-2016.

PPDB Pesticides Properties Database, <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/>

US-EPA: <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/about-water-exposure-models-used-pesticide#scigrow>

Gustafson, DI (1989) Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing chemical leachability. Environ. Toxicol. Chem 8, 339-357.

FREMTIDENS ANALYSEPAKKER TIL UNDERSØGELSE AF PESTICIDPUNKTKILDER

Cand.pharm. Abelone Christensen
Region Midt, Miljø
abelone.christensen@ru.rm.dk

Resume

Regionernes punktkildeundersøgelser omfatter undersøgelser for pesticider i jord og grundvand på maskinstationer, landbrug osv. En tværregional gruppe har i samarbejde med Miljøstyrelsen og GEUS lavet forslag til nye analysepakker. Arbejdet blev påbegyndt i oktober 2017. En bruttoliste over stoffer, som vi overvejer om vi skal medtage i vores analysepakke til vandprøver er netop sendt i udbud til tre laboratorier for en dialog om muligheder og prisoverslag.

Baggrund og formål

Baggrunden for arbejdet var, at der er kommet mange nye pesticider til siden 2001, hvor man sidst lavede en systematisk gennemgang, hvorfor regionernes analysepakker trængte til en opdatering. Formålet med arbejdet har derfor været at identificere nye pesticidstoffer, som kunne være relevante at analysere for i vand- og jordprøver ved regionernes punktkildeundersøgelser. Ved opstart af arbejdet vurderede vi, at der på baggrund af den nyeste viden om stofferne var behov for en grundig gennemgang af også de ældre aktivstoffer og deres nedbrydningsprodukter, så vi kunne sikre os, at vi også for disse analyserede for de mest relevante stoffer og dermed forebygge en ny "desphenyl-chloridazon-sag".

Metode

Vi har udvalgt stofferne ud fra den solgte mængde i Danmark samt stoffernes fysisk-kemiske egenskaber.

Salgstal er hentet fra Miljøstyrelsens statistik til og med 2016.

Oplysninger om fysisk-kemiske egenskaber er hentet fra PPDB (Pesticide Properties Database, University of Hertfordshire, UK). Hvor der har manglet oplysninger her, har vi forsøgt at finde data i det europæiske pesticidgodkendelsessystem EFSA (European Safety Food Authority).

Pesticider til vandanalyse

Risikoen for om et pesticid, ved udbringning på landbrugsjord, kan nedsive til grundvandet beskrives ofte ved stoffets GUS-index. I GUS-indexet indgår stoffets nedbrydelighed i jord (muld) kombineret med mobiliteten:

$GUS = (\log DT50) \times (4 - \log Koc)$, hvor

- DT50 er halveringstiden i jord og
- Koc angiver stoffets lyst til at adsorbere på organisk kulstof.

Regionerne har erfaret, at pesticidpunktkilder, f.eks. sprøjtepladser ofte befinder sig på og omgiver sig med befæstet grund, dvs. der er ikke et muldlag (som på markerne) men stabilgrus, fliser og/eller beton. Vi har derfor antaget, at der ikke nødvendigvis sker nedbrydning og adsorption i jorden ved punktkilderne, og vi har supplerende baseret udvælgelsen på stoffernes persistens i vand. Bruttolisten indeholder hermed stoffer, som i følge PPDB har det højeste potentiale for at kunne true grundvandet, men på grund af ovenstående også en lang række stoffer, som teoretisk ikke burde kunne findes, såfremt der havde været et muldlagbl.-

a. 1,2,4-triazol. Herudover har vi medtaget moderstoffer (aktivstoffer) for de udvalgte metabolitter uanset at disse "moderstoffer" ikke har fysisk-kemiske egenskaber, som gør at vi forventer at finde dem. Som krydskontrol af vores udvælgelseskriterier har vi inddraget erfaringer med pesticidfund i grundvandsprøver i både regionernes undersøgelser, i GRUMO samt ved boringskontrol på vandværkerne.

Jordanalyser

Som udvælgelseskriterier for jordanalyser har vi for de stoffer, som et GUS-index $< 1,8$ udvalgt dem, som har en høj persistens i jord. Persistensen i jord indgår dermed to gange. Ligesom for vandanalyser har vi herudover medtaget moderstoffer for de udvalgte metabolitter uanset at disse moderstoffer ikke har fysisk-kemiske egenskaber, som gør at vi forventer at finde dem.

Resultater

Vi har ca. 350 stoffer på bruttolisten til vandanalyse. Halvdelen er metabolitter. Ud af de ca. 180 aktivstoffer er der ca. 90 aktivstoffer, der ikke anvendes længere.

Til jordanalyser vil der blive udvalgt mellem 100 og 150 aktivstoffer/metabolitter.

Vi håber, at de nye analysepakker er klar i slutningen af 2018. Pakkerne vil blive sorteret efter, hvornår de enkelte stoffer er markedsført.

Konklusion og perspektivering

Arbejdet med at revidere analysepakkerne til pesticidpunktkilderne er sket i et samarbejde mellem Regionerne, Miljøstyrelsen og GEUS Mange andre institutioner (vandforsyninger, kommuner osv.) har udvist stor interesse for vores arbejde.

Vi mangler pt. at beslutte de endelige udvælgelseskriterier for stoffer til jordprøver samt kvalitetssikre pesticidernes anvendelse i de brancher, regionerne laver undersøgelser på. Dels fordi vi skal beslutte, i hvor høj grad pakkerne skal splittes ud på brancher, dels fordi denne viden er vigtig i forbindelse med kildeopsporing og fortolkning af analyseresultaterne. De nye pakker, som vil blive sammensat efter hvad der kan lade sig gøre analysemæssigt, skal afprøves i 2018-19, hvorefter der laves en erfaringsopsamling, så analysepakkerne i det kommende tværregionale EU udbud kan tilpasses ud fra de indhentede erfaringer med fund. Intentionen for den fremtidige opdatering af analysepakker er, at nye, godkendte pesticider, vil blive vurderet efter samme kriterier som her, og medtaget til analyse, hvis de opfylder kriterierne.

Mvh gruppen

Abelone Christensen, Region Midt, Nanette Levanius Schouw Christiansen, Lisbeth Fomsgaard, Region Sjælland, Tove Svendsen, Region Syd, Jesper Bach Simensen, Region Nord, Steen Marcher, Miljøstyrelsen, Anders Risbjerg Johnsen, GEUS

BIOREMEDIERING AF PESTICIDFORURENET DRILLEKEVAND I SANDFILTRE PÅ VANDVÆRKER

Professor Jens Aamand^{1*}

Lea Ellegaard-Jensen³ Christoffer B. Harder² Flemming Ekelund² Christian N. Albers¹

¹De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland

²Københavns Universitet

³Aarhus Universitet

*jeaa@geus.dk

Baggrund og formål

I Danmark kommer stort set alt vores drikkevand fra grundvand, og generelt set er det vand af en meget høj kvalitet. Grundvandsressourcen er imidlertid truet af forurening med bl.a. pesticider, og flere drikkevandsboringer bliver i dag lukket, fordi grænseværdierne for pesticider er overskredet. Som følge heraf bliver det også mere og mere almindeligt at rense drikkevandet for pesticidrester fx ved aktiv kulfiltrering. Der er imidlertid store omkostninger forbundet med denne metode, bl.a. fordi kullet ikke holder evigt, og desuden er det heller ikke alle pesticider, der kan frarenses med kul. Der er derfor et stort behov for udvikling af nye bæredygtige metoder til rensning af pesticidforurenet drikkevand. Nyere forskning har vist, at der findes bakterier, der kan nedbryde flere af de pesticider, der findes mest hyppigt i grundvandet. Fx kan bakterien *Aminobacter* MSH1 nedbryde 2,6 dichlorbenzamid (BAM), der er den mest hyppigt forekommende pesticidrest i dansk grundvand.

Formålet med dette projekt var, at udvikle nye teknikker til rensning af drikkevand baseret på tilsætning af naturligt forekommende pesticidnedbrydende bakterier til vandværkernes sandfiltre. Disse sandfiltre har allerede en stor mikrobiel diversitet, og indeholder bakterier der udfører vigtige processer som fx fjernelse af jern, mangan og ammonium.

Metode, teknik,

Indledningsvis blev der indsamlet sandfiltermateriale fra 11 vandværker på Sjælland, Fyn og Jylland. Der blev ekstraheret DNA fra prøverne, og ved brug af nye molekylærbiologiske metoder blev de naturlige mikrobielle samfund karakteriseret. I laboratoriet blev der opstillet søjleforsøg med sandfiltermateriale tilsat *Aminobacter* MSH1, og søjlerne blev tilført BAM-forurenet drikkevand. Afslutningsvis blev der udført et egentligt pilotskala-forsøg, hvor et mobil sandfilter blev tilkoblet en BAM-forurenet afværgeboring. Alle forsøg blev udført, så de så vidt muligt simulerede forholdene på et vandværk, hvor vandets opholdstid typisk er 20-60 minutter.

Resultater

Undersøgelserne viste, at vandværkers sandfiltre er rige på bakterier, og at der er en meget stor mikrobiel diversitet. Det var muligt at vise, at vandets geokemi styrer sammensætningen af de mikrobielle samfund. Således blev der fundet jernoxiderende (*Gallionella*) og methanoxiderende (*Methylococcaceae*) bakterier, men kun i de filtre der havde jern og methan i deres indløbsvand. Desuden blev der fundet *Hyphomicrobium*, der formodentlig er involveret i manganoxidation, samt *Nitrosomonas* og *Nitrospira*, der oxiderer ammonium og nitrit [1]. Tilsætning af *Aminobacter* MSH1 til kolonner og pilotskala-sandfilter viste fuldstændig fjernelse af BAM, uden at der dannedes uønskede nedbrydningsprodukter. Det var imidlertid

vanskeligt at opretholde nedbrydningspotentialet igennem længere tid (> 30 dage), bl.a. fordi *Aminobacter* MSH1 udvaskedes fra filtrene. Desuden var der i filterne protozoer, der græssede på de tilsatte bakterier /2/

Konklusion og perspektivering

Undersøgelserne har vist, at det er muligt at opnå en fuldstændig nedbrydning af BAM i vandværkers sandfiltre ved tilsætning af den BAM-nedbrydende *Aminobacter* MSH1. Det var imidlertid vanskeligt at opretholde nedbrydningsaktiviteten igennem længere tid, dels fordi bakterien udvaskedes, og dels fordi protozoer i filtrene græssede på bakterien. Generelt set er de meget lave pesticidkoncentrationer en udfordring for teknologien, for selvom de er over grænseværdien, er de stadig for lave til at understøtte en vækst af MSH1, der er tilstrækkelig til at erstatte, hvad der mistes ved udvaskning og protozoers græsning.

Litteraturhenviisning

/1/ Albers, C.N., L. Ellegaard-Jensen, C. B. Harder, S. Rosendahl, B. E. Knudsen, F. Ekelund, and J. Aamand (2015) Groundwater chemistry determines the prokaryotic community structure of waterworks sand filters. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, 49 (2), pp 839–846

/2/ Albers, C. N., L. Feld, L. Ellegaard-Jensen, J. Aamand (2015) Degradation of trace concentrations of the persistent groundwater pollutant 2,6-dichlorobenzamide (BAM) in bioaugmented rapid sand filters. *Water Research* 83:61-70

NEDBRYDNING AF BENTAZON OG PHENOXYSYRER I SANDFILTRE

Postdoc Mathilde Jørgensen Hedegaard
DTU Miljø
mjhe@env.dtu.dk

Baggrund og formål

Grundvand anvendes som drikkevandsressource over hele verden. Menneskeskabte pesticidforureninger er dog desværre et problem for anvendelsen af store dele af grundvandet, og det er derfor vigtigt at identificere bæredygtige vandbehandlingsløsninger, som kan fjerne lave koncentrationer af pesticider ($\mu\text{g/L}$). Biologisk vandbehandling er en udbredt proces, som består af beluftning af anaerobt grundvand, efterfulgt af filtrering i sandfiltre. Selvom denne vandbehandlingsproces ikke er designet til at håndtere pesticidforureninger, har den udvist et potentiale for pesticid fjernelse. Det vil have kommerciel interesse at fjerne pesticider i den eksisterende vandbehandling, da denne er både økonomisk og miljømæssig bæredygtig. For at kunne udnytte pesticidnedbrydning i vandbehandlingen og kende de dertilhørende risici er det dog nødvendigt at forstå udbredelsen af pesticidnedbrydning samt de styrende nedbrydningsprocesser.

Formålet med dette projekt var at undersøge potentialet for biologisk pesticidnedbrydning på vandværker, der behandler grundvand, og undersøge hvilke biologiske strategier, der var styrende for pesticidnedbrydningen, med henblik på at undersøge hvordan pesticidnedbrydning kan igangsættes eller stimuleres i biologiske vandbehandlingsystemer.

Resultater

På et eksisterende vandværk blev en forurening med en phenoxytsyre fjernet i sandfiltrene (Hedegaard et al., 2014). Efterfølgende undersøgelser viste, at der var et potentiale for at fjerne flere forskellige pesticider i filter sand fra forskellige vandværker (Hedegaard and Albrechtsen, 2014). Den største biologiske fjernelse blev observeret i sand fra et vandværk, der var karakteriseret af høje metan koncentrationer i råvandet. Det blev derfor undersøgt, om pesticidfjernelsen kunne forbindes med metan oxidation.

I en berigelseskultur fra filter sand medvirkede metanotrofe bakterier til nedbrydningen af phenoxyrter. Imidlertid viste den allestedsnærværende fjernelse af en phenoxytsyre i filter-sand fra 10 vandværker med varierende koncentrationer af metan i råvandet, at nedbrydningen ikke kunne tilskrives metanotrofe bakterier (Hedegaard et al., 2018). Derimod indikerede disse resultater, at phenoxyrter blev nedbrudt ved primær metabolisme.

Bentazon blev co-metabolsk nedbrudt til hydroxy-bentazon af den metanotrofe berigelseskultur. Det blev derfor undersøgt, om bentazon også kunne nedbrydes af metanotrofe bakterier på vandværker. Bentazon blev fundet sjældnere i vandværksboringer med metan end i boringer uden metan i Danmark. På samme måde hang den biologiske fjernelse af bentazon i filtersand fra 14 vandværker signifikant sammen med koncentrationen af metan i råvandet, imens der ikke var nogen sammenhæng med andre vandkvalitetsparametre, såsom ammonium koncentrationen. Metanotrof co-metabolske bentazonnedbrydning i filtersand blev ydermere påvist ved hæmningsforsøg, hvor acetylene stoppede både metan oxidationen og fjernelsen af bentazon. Kortlægningen af de primære nedbrydningsveje for bentazon i filter-sand påviste, at hydroxyleringsreaktioner var vigtige for nedbrydningen. Nedbrydningsvejene

viste desuden, at ikke kun metanotrofe bakterier men også andre mikroorganismer bidrog til nedbrydningen af bentazon. Metanotrof-biomasse fra beluftningstankene på et vandværk nedbrød bentazon co-metabolsk, og denne nedbrydning var afhængig af metans tilstedeværelse.

Konklusion og perspektivering

Alt i alt er der påviste dette projekt et potentiale for biologisk nedbrydning af pesticider i vandbehandlingssystemer. Phenoxysyrer nedbrydes formodentligt af specifikke bakterier, imens bentazon nedbrydningen kunne forbindes med metan oxidation. Baseret på disse resultater og resultater fra litteraturen, blev det foreslået at nedbrydning af phenoxysyrer i sandfiltre kan stimuleres ved opdyrkning af naturligt forekommende bakterier, samt at bentazone kan fjernes ved at stimulere væksten af metanotrofe bakterier på vandværker.

Litteraturhenvisning

Hedegaard, M.J., Albrechtsen, H.-J., 2014. Microbial pesticide removal in rapid sand filters for drinking water treatment - Potential and kinetics. *Water Res.* 48. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.024>

Hedegaard, M.J., Arvin, E., Corfitzen, C.B., Albrechtsen, H.J., 2014. Mecoprop (MCP) removal in full-scale rapid sand filters at a groundwater-based waterworks. *Sci. Total Environ.* 499, 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.052>

Hedegaard, M.J., Deliniere, H., Prasse, C., Dechesne, A., Smets, B.F., Albrechtsen, H.-J., 2018. Evidence of co-metabolic bentazone transformation by methanotrophic enrichment from a groundwater-fed rapid sand filter. *Water Res.* 129. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.073>

NÅR MARKSPRØJTEN VÆLTER - AKUT INDSATS OG HÅNDHÆVELSE

Biolog og miljøvagt Peter Thomassen
Kolding Kommune
ptho@kolding.dk

Når marksprøjten vælter, står vi ofte i en situation, hvor vi skal vurdere, hvorvidt der er tale om et spild, der kræver øjeblikkelig indgriben, eller om oprydning kan afvente en normal håndhævelsesprocedure.

Udfordringer ved spild med pesticider er blandt andet lang svartid på analyseresultater samt manglen på grænseværdier.

Med afsæt i en konkret sag gennemgås sagsforløbet fra spildets akutte fase til afslutning af sagen:

1. Dataindsamling (produkt og aktivstoffer)
2. Vurdering af risiko for spredning af forureningen
3. Akut afgravning af synligt spild
4. Håndhævelse (undersøgelsespåbud med krav om analyser af aktivstoffer)
5. Beregning af koncentrationer af aktivstoffer ved normal dosering
6. Vurdering af analyseresultater
7. Sagen afsluttes

