



SCREENING FOR UDVALGTE PESTICIDER I VANDLØB OG GRUNDVAND

NOVANA screeningsundersøgelse

Arbejdsrapport fra DMU nr. 252 2009



DANMARKS MILJØUNDERSØGELSER
AARHUS UNIVERSITET



[Tom side]

SCREENING FOR UDVALGTE PESTICIDER I VANDLØB OG GRUNDVAND

NOVANA screeningsundersøgelse

Arbejdsrapport fra DMU nr. 252 2009

Rossana Bossi¹
Ole Sortkjær¹
René K. Juhler²

¹ Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet

² De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland



Datablad

| | |
|----------------------------|--|
| Serietitel og nummer: | Arbejdsrapport fra DMU nr. 252 |
| Titel: | Screening for udvalgte pesticider i vandløb og grundvand |
| Undertitel: | NOVANA screeningsundersøgelse |
| Forfattere: | Rossana Bossi ¹ , Ole Sortkjær ² og René K. Juhler ³ |
| Institutioner, afdelinger: | ¹ Afdeling for Atmosfærisk Miljø, DMU ² Afdeling for Ferskvandsøkologi, DMU ³ De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland, GEUS, Geokemisk afd. |
| Udgiver: | Danmarks Miljøundersøgelser© Aarhus Universitet |
| URL: | http://www.dmu.dk |
| Udgivelsesår: | Juni 2009 |
| Faglig kommentering: | NOVANA arbejdsgruppe vedr. miljøfarlige stoffer |
| Finansiel støtte: | NOVANA tværgående midler |
| Bedes citeret: | Bossi, R., Sortkjær, O. & Juhler, R. K. 2009: Screening for udvalgte pesticider i vandløb og grundvand. NOVANA screeningsundersøgelse. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 22 s. – Arbejdsrapport fra DMU nr. 252. http://www.dmu.dk/AR252.pdf . |
| | Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse |
| Sammenfatning: | I denne screeningsundersøgelse er der analyseret overfladevandsprøver, grundvandsprøver og ferskvandssedimenter for følgende pesticider: chlorpyrifos, chlorfenvinfos, fenpropidin, tau-fluvalinat og cypermethrin. Stoffernes forekomst i overfladevand og grundvand er undersøgt ved prøvetagning fra tre landovervågningsoplande (LOOP) områder (Lillebæk, Højvads Rende, og Bolbro Bæk). Desuden er der analyseret sedimenter fra 15 udvalgte ferskvandsområder (å og bæk). Der er analyseret i alt 12 overfladevandsprøver og 5 grundvandsprøver. Chlorpyrifos blev fundet i fem af sedimentprøverne med koncentrationer mellem 1,5 og 3,7 µg/kg tørstof. Cypermethrin blev fundet i fire prøver i koncentrationer mellem 1,5 og 4,8 µg/kg tørstof. Tau-fluvalinat blev fundet på to lokaliteter i koncentrationer på henholdsvis 12 og 3,6 µg/kg tørstof. Kun på en lokalitet (Ellebæk) blev begge pyrethroider (cypermethrin og tau-fluvalinat) fundet i den samme sedimentprøve. Hverken chlorfenvinfos eller fenpropidin blev påvist i nogen af de undersøgte prøver af sediment. |
| Emneord: | Pesticider, overfladevand, grundvand, sedimenter, NOVANA. |
| Layout: | Majbritt Pedersen-Ulrich |
| ISSN (elektronisk): | 1399-9346 |
| Sideantal: | 22 |
| Internetversion: | Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) på DMU's hjemmeside http://www.dmu.dk/Pub/AR252.pdf |

Indhold

Forord 5

Sammenfatning 6

Summary 7

1 Introduktion 8

2 Metoder og materialer 11

2.1 Valg af analyseparametre og matricer 11

2.2 Prøvetagning 11

2.3 Analysemetoder 13

3 Resultater 15

4 Vurdering af resultater 17

5 Konklusioner 18

6 Referencer 19

Danmarks Miljøundersøgelser

Faglige rapporter fra DMU

Forord

Denne screeningsundersøgelse af udvalgte pesticider i vandløb og grundvand er foretaget som en del af det nationale program til overvågning af vandmiljøet og naturen (NOVANA).

Det generelle formål med screeningsundersøgelserne er at give grundlag for en vurdering af relevansen af at inddrage de pågældende stoffer i overvågningen. Undersøgelserne er af begrænset omfang, og derfor kan de ikke bruges til at drage sikre konklusioner om stoffernes forekomst i miljøet.

Screeningsundersøgelsen af pesticider i vandløb og grundvand er gennemført af en projektgruppe sammensat af medarbejdere fra GEUS og DMU. Projektgruppen har refereret til arbejdsgruppen vedrørende miljøfremmede stoffer og tungmetaller under NOVANA.

Sammenfatning

I denne screeningsundersøgelse er der analyseret overfladevandsprøver, grundvandsprøver og ferskvandssedimenter for følgende pesticider: chlorpyrifos, chlorfenvinfos, fenpropidin, tau-fluvalinat og cypermethrin. Chlorpyrifos og chlorfenvinfos er på Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer, og screeningsundersøgelsen blev primært igangsat for at skaffe viden om forekomsten af disse stoffer i vandmiljøet. De øvrige pesticider blev inddraget i screeningsundersøgelsen, da det er pesticider, der anvendes i dag i Danmark og det er stoffer som kan analyseres sammen med chlorpyrifos og chlorfenvinfos.

Stoffernes forekomst i overfladevand og grundvand er undersøgt ved prøvetagning fra tre landovervågningsoplande (LOOP) områder (Lillebæk, Højvads Rende, og Bolbro Bæk). Desuden er der analyseret sedimenter fra 15 udvalgte ferskvandsområder (å og bæk).

Der er analyseret i alt 12 overfladevandsprøver og 5 grundvandsprøver. Ingen af de undersøgte pesticider blev fundet i disse prøver. I forhold til grundvand skal det bemærkes, at udtagningen af prøver blev foretaget i efteråret, ca. et par måneder efter udsprøjtningen, hvormed undersøgelsen ikke afklarer risiko for pulser umiddelbart efter udsprøjtning.

Der er analyseret i alt 15 prøver af sediment fra vandløb. Chlorpyrifos blev fundet i fem af sedimentprøverne med koncentrationer mellem 1,5 og 3,7 µg/kg TS (tørstof). Cypermethrin blev fundet i fire prøver i koncentrationer mellem 1,5 og 4,8 µg/kg TS. Tau-fluvalinat blev fundet på to lokaliteter i koncentrationer på henholdsvis 12 og 3,6 µg/kg TS. Kun på en lokalitet (Ellebæk) blev begge pyrethroider (cypermethrin og tau-fluvalinat) fundet i den samme sedimentprøve.

Hverken chlorfenvinfos eller fenpropidin blev påvist i nogen af de undersøgte prøver af sediment.

Summary

In this screening investigation the following pesticides have been analyzed in surface water, groundwater and freshwater sediments: chlorpyrifos, chlorfenvinfos, fenpropidin, tau-fluvalinate and cypermethrine. Chlorpyrifos and chlorfenvinfos are listed as priority compounds in the EU-Water Framework Directive. The main scope of this screening was to investigate the occurrence of these two compounds in the freshwater environment. The other three pesticides were included in the investigation as they are currently being used in Denmark and could be analyzed together with chlorpyrifos and chlorfenvinfos.

The occurrence of the selected pesticides was investigated in three LOOP areas (Lillebæk, Højvads Rende, and Bolbro Bæk). Moreover sediment samples from 15 selected small streams have been analyzed.

Twelve surface water samples and 5 groundwater samples have been analysed for pesticides. No pesticides were found in these samples. Considering groundwater it should be noted that sampling was made in the autumn, about a couple of months after application of the pesticides. For this reason possible pulse exposure of young groundwater was not addressed in the current screening.

A total of 15 sediment samples have been analysed. Chlorpyrifos has been detected in five sediment samples with concentrations ranging from 1.5 and 3.7 µg/kg DW. Cypermethrine was found in four sediment samples with concentrations ranging from 1.5 and 4.8 µg/kg DW. Tau-fluvalinate was found in 2 sediment samples at 12 and 3.6 µg/kg DW. Only in one stream (Ellebæk) the two pyrethroids were found in the same sample. Chlorfenvinfos and fenpropidin were not found in any sample.

1 Introduktion

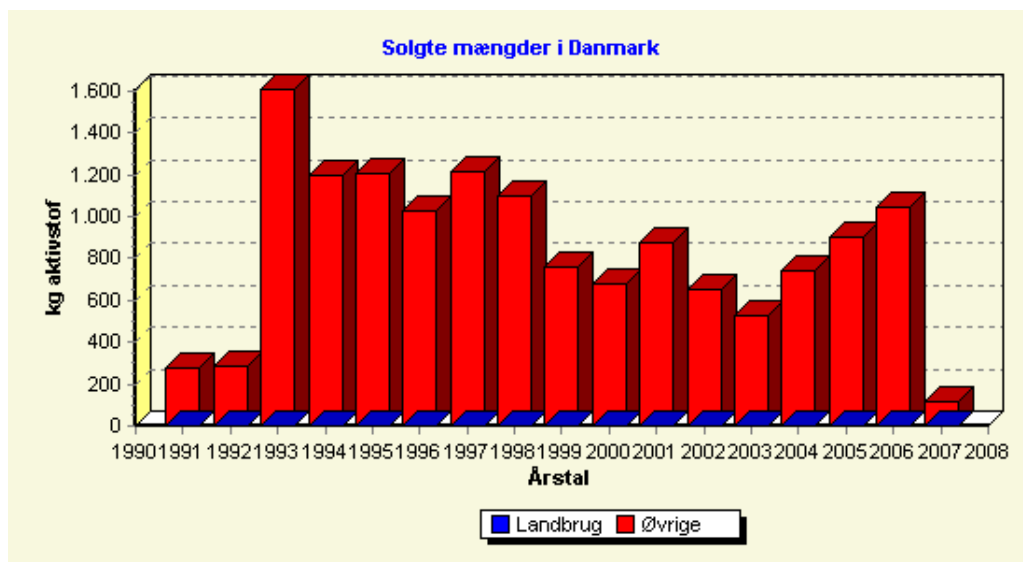
Screeningsundersøgelsen omfatter undersøgelse af pesticiderne chlorpyrifos, chlorfenvinfos, fenpropidin, tau-fluvalinat og cypermethrin i grundvand, fersk overfladevand og sediment fra vandløb. Stofferne chlorpyrifos og chlorfenvinfos er på listen over prioriterede stoffer i EU's vandrammedirektiv. De har ikke tidligere været undersøgt i det danske vandmiljø.

Chlorfenvinfos er et pesticid, der har været anvendt til insektbekæmpelse siden 1969, og som blev forbudt i 2004. Chlorfenvinfos har stort set ikke været brugt siden 1996 i Danmark. Den solgte mængde af chlorfenvinphos udgjorde i 1996 1,2% af den totale solgte mængde insekticid i Danmark. Den samlede solgte mængde af chlorfenvinfos i perioden 1969-2001 er ca. 24 t.

Ved analyse af chlorfenvinfos i grundvandsovervågningen i 1993-2002 blev der i 25 prøver fordelt på 9 indtag ikke påvist indhold af chlorfenvinfos (GEUS, 2004). Ved analyse af 7 prøver fordelt på 7 vandværksboringer blev der ligeledes ikke påvist chlorfenvinfos. Der foreligger ingen overvågningsresultater fra overfladevand.

Chlorpyrifos er et pesticid, der i dag er godkendt til insektbekæmpelse indendørs samt omkring huse og bygninger. Den solgte mængde i 2004 udgjorde 1% af den samlede mængde insekticider i Danmark. I 2007 blev der solgt 116 kg chlorpyrifos (Miljøstyrelsen, 2007) hvilket var væsentligt mindre end de foregående år (figur 1.1). Alle produkter for landsbrugsanvendelse blev trukket tilbage i 2008, og brugen af stoffet i Danmark er ved at være udfaset (MST, Pers. komm.). Chlorpyrifos produceres i Danmark af Cheminova.

Ved analyse af chlorpyrifos i det overfladenære grundvand i landovervågningsoplandene i 1993-2002 blev der i 58 prøver fordelt på 9 indtag ikke påvist indhold af chlorpyrifos. Ved analyse af 76 prøver fordelt på 64 vandværksboringer blev der ligeledes ikke påvist chlorpyrifos. Der foreligger ingen overvågningsresultater fra overfladevand.

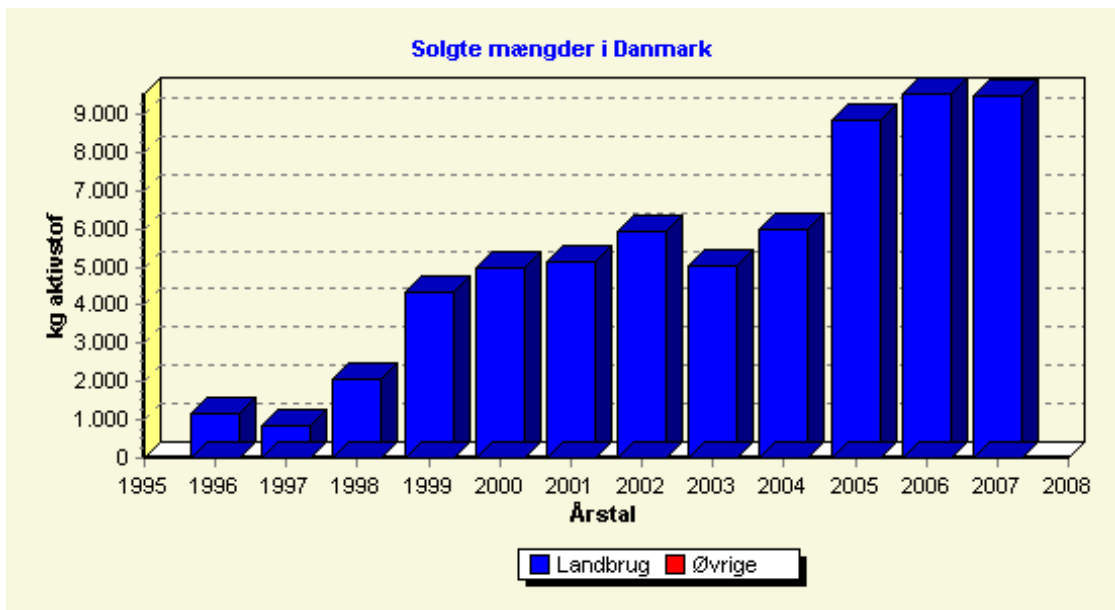


Figur 1.1. Solgte mængder af chlorpyrifos i perioden fra 1991 til 2007 (Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet og Dansk Landbrugsrådgivning, 2009)

De øvrige pesticider, der var inkluderet i screeningsundersøgelsen, var fenpropidin, tau-fluvalinat, cypermethrin. Disse stoffer kunne medtages i den samme analysemetode og blev vurderet til at være relevante i en screeningsundersøgelse, da de er anvendt i de undersøgte LOOP områder.

Fenpropidin anvendes som fungicid ved dyrkning af korn, primært ved vintersæd (Miljøstyrelsen, 2007). Der blev i 2007 solgt 22.778 kg fenpropidin, hvilket svarer til ca. en tredjedel af den solgte mængde i 2005 og 4% af den samlede mængde af fungicider solgt i 2007. Der er ikke fastsat kvalitetskrav eller lignende for fenpropidin.

Tau-fluvalinat anvendes som insekticid ved dyrkning af kartofler, raps og ærter (Miljøstyrelsen, 2007). Der blev i 2007 solgt 9.500 kg tau-fluvalinat, hvilket var stort set den samme mængde, som blev solgt i 2007 og 2008. Den solgte mængde har været stigende siden midten af 1990'erne (figur 1.2). Mængden af tau-fluvalinat, som blev solgt i 2007, udgjorde 34% af den samlede mængde af insekticider solgt i 2007. Der er ikke fastsat kvalitetskrav eller lignende for tau-fluvalinat.



Figur 1.2. Solgte mængder af tau-fluvalinat i perioden fra 1996 til 2007 (Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet og Dansk Landbrugsrådgivning, 2009).

Cypermethrin har bred anvendelse som insekticid ved landbrugsmæssig dyrkning (Miljøstyrelsen, 2007). Der blev i 2007 solgt 1.010 kg cypermethrin, hvilket var mindre end i 2006 og 2007, hvor der blev solgt henholdsvis 3.030 kg og 7.880 kg. De varierende solgte mængder er i Bekæmpelsesmiddelstatistikken tilskrevet lagring og brug fra lagre. Cypermethrin udgjorde i 2007 2,5% af den samlede mængde solgte insekticider. Der er ikke fastsat kvalitetskrav eller lignende for cypermethrin.

Blandt de Nordiske lande er det kun i Sverige, at tre af de fem udvalgte pesticider (chlorpyrifos, chlofenvinfos og cypermethrin) indgår i den nationale overvågning (Nordic Council of Ministers, 2007). De 3 stoffer er analyseret i overfladevand og sediment indtil 2007 (Adielsson, 2008) og er ikke blevet påvist.

Vandrammedirektivets datterdirektiv for prioriterede stoffer (Europa Parlamentet, 2008) indeholder kvalitetskrav for chlorpyrifos og chlofenvinfos i overfladevand (tabel 1.1). Der er ikke fastsat kvalitetskrav for sediment i Vandrammedirektivet. Ligeledes er der ikke fastsat kvalitetskrav eller lignende for fenpropidin, tau-fluvalinat eller cypermethrin.

Tabel 1.1. Kvalitetskrav for chlorpyrifos og chlofenvinfos ifølge EU's Vandrammedirektivet (Europa Parlamentet, 2008)

| Pesticid | Datterdirektivets EQS | Datterdirektivets MAC |
|---------------|-----------------------|-----------------------|
| Chlorpyrifos | 0,03 µg/l | 0,1 µg/l |
| Chlofenvinfos | 0,01 µg/l | 0,3 µg/l |

EQS = Environmental Quality Standard

MAC = Maximum Allowable Concentration

2 Metoder og materialer

2.1 Valg af analyseparametre og matricer

Tabel 2.1. *Kemisk-fysiske parametre for de analyserede stoffer**

| Stof | CAS RN | Log Kow | Vandopløselighed (mg/l) | Molekylvægt | Damptryk v. 25°C (mPa) |
|----------------|-------------|---------|-------------------------|-------------|------------------------|
| Chlorpyrifos | 2921-88-2 | 4,7 | 1,4 | 351 | 2,7 |
| Chlorfenvinfos | 470-90-6 | 4,1 | 145 | 360 | 1,0 |
| Cypermethrin | 52315-07-8 | 6,6 | 0,004 | 416 | $2,3 \times 10^{-7}$ |
| Tau-Fluvalinat | 102851-06-9 | 4,3 | $1,03 \times 10^{-3}$ | 503 | <0,013 |
| Fenpropidin | 67306-00-7 | 2,6 | 530 | 273 | 17 |

*Kilde: The Pesticide Manual, 10th Edition, Crop Protection Publications

2.2 Prøvetagning

Erfaringsmæssigt forekommer den største koncentration af pesticider i forbindelse med de første regnvandshændelser efter udsprøjtningen. Sprøjtesæsonen for de pesticider der indgår i screeningsundersøgelsen, ligger i maj-juni, og prøvetagningen blev derfor fokuseret indenfor denne periode.

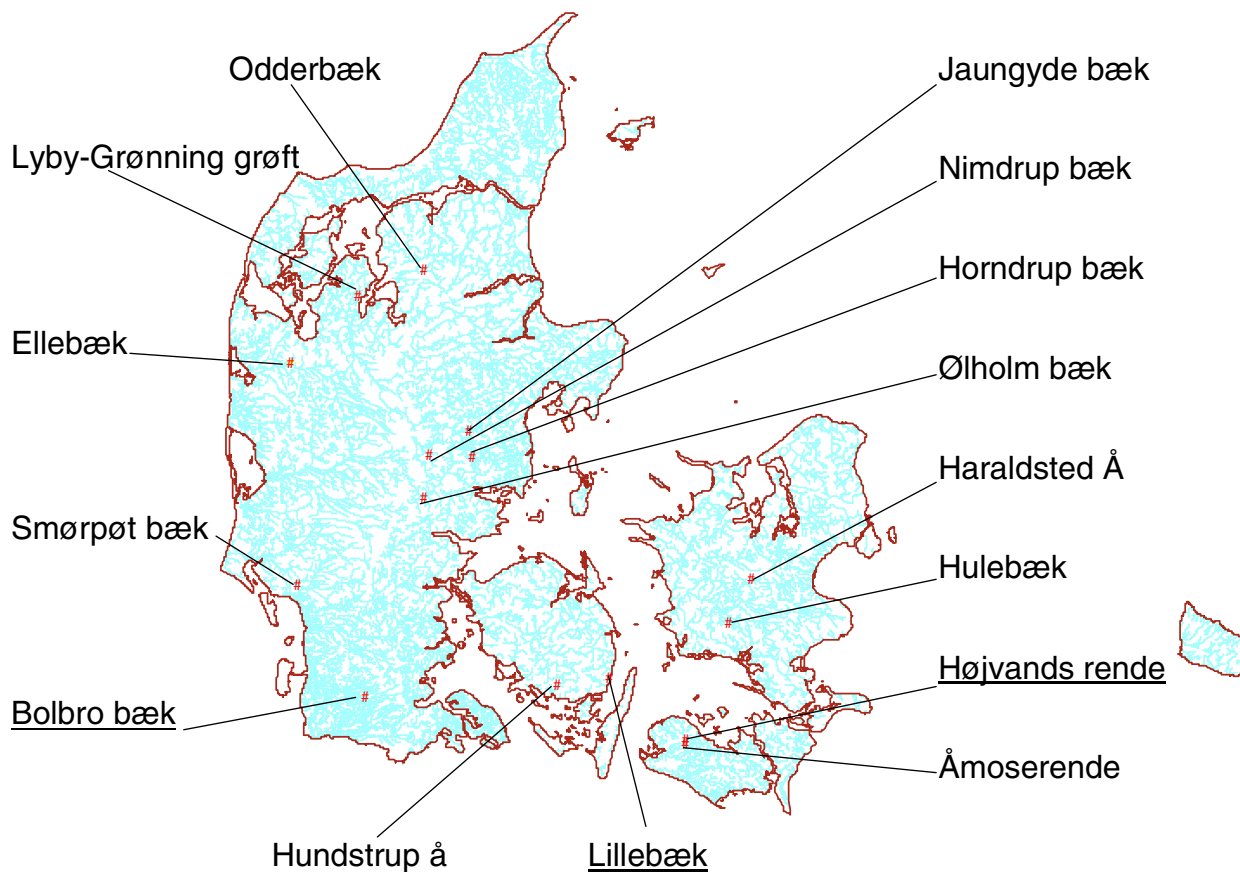
Tre landovervågningsoplande (LOOP) er udvalgt for udtagning af prøver af sedimenter, overfladevand og grundvand: Lillebæk, Højvads Rende, og Bolbro Bæk (figur 2.1). Koordinaterne for udtagningssteder er angivet i tabel 2.2. En detaljeret beskrivelse af LOOP områder findes i Granth et al. (2000).

Vandprøverne blev udtaget med en ISCO prøvetager af mærket Glacier med køleskab. Der blev hver time udtaget en delprøve, som blev puljet i en 10 liter glasflaske leveret fra analyselaboratoriet. Vandprøverne blev sammenstukket over 14 dage. Skift af flasker og levering til analyselaboratoriet foregik med hjælp fra personale fra Miljøcentrene i Ribe, Odense og Nykøbing Falster.

En passiv prøvetager til opsamling af suspenderet stof fra de to vandløb (SubMarie) blev installeret i de tre vandløb på samme tidspunkt som ISCO prøvetagerne (se nærmere om prøvetager i Kronvang et al., 2003). ISCO prøvetagerne og SubMarie blev opsat henholdsvis den 14., 15. og 16. maj 2007 i Højvands Rende, Lillebæk og Bolbro bæk og blev nedtaget igen den 9. og 10. juli 2007.

Prøver af det fine, organisk rige bundsediment blev udtaget med Kajak prøvetager på 100 m strækninger af de tre intensivt undersøgte vandløb i LOOP-oplandene, samt 12 andre mindre vandløb i landbrugsområder i løbet af juli og august 2007. Der blev udtaget ca. 20 Kajak prøver på hver strækning, prøverne blev sammenstukket til een sedimentprøve for hver strækning. Sedimentprøverne blev opbevaret i køletasker og hurtigst muligt transporteret til analyselaboratoriet efter prøvetagningen.

På grund af et meget tørt forår i 2007, var der intet tilgængeligt ungt grundvand i borerne på lokaliteterne. Derfor blev grundvandet udtaget senere på efteråret. Da de undersøgte stoffer er mest bundet til suspenderet partikulat, blev vandprøverne ikke filtreret før analysen og væske-væske ekstraktion blev anvendt for at kunne ekstrahere stoffer fra den partikulære fase.



Figur 2.1. Kort over vandløbsstationer i screeningsundersøgelsen. Loop lokaliteter er understreget, andre detailoplysninger for lokaliteterne er givet i Tabel 2.2.

Tabel 2.2. Vandløbsstationer i screeningsundersøgelsen. (se figur 2.1)

| Stationsnummer | Lokalitet | UTM zone | UTM-N | UTM-E | DGU Nummer | Prøvetagningsmetode |
|----------------|---------------------|----------|---------|--------|------------|---------------------|
| Vandløb | | | | | | |
| 220043 | Ellebæk | 32 | 6248206 | 472877 | 07-3076 | Kajak |
| 570063 | Haraldsted Å | 32 | 6153076 | 675021 | 07-3087 | |
| 210752 | Horndrup bæk | 32 | 6206867 | 553279 | 07-3089 | |
| 570044 | Hulebæk | 32 | 6134188 | 665135 | 07-3084 | |
| 470001 | Hundstrup Å | 32 | 6106611 | 590494 | 07-3082 | |
| 210759 | Jaungyde Bæk | 32 | 6218499 | 551290 | 07-3086 | |
| 160030 | Lyby-Grønning Grøft | 32 | 6277661 | 502713 | 07-3081 | |
| 210040 | Nimdrup bæk | 32 | 6207420 | 533930 | 07-3077 | |
| 130011 | Oddebæk | 32 | 6289350 | 531840 | 07-3075 | |
| 350011 | Smørpøt bæk | 32 | 6150536 | 475847 | 07-3080 | |
| 210872 | Ølholm bæk | 32 | 6188628 | 531789 | 07-3088 | |
| 620022 | Åmoserende | 32 | 6080959 | 646292 | 07-3083 | |

Landovervågningsoplunde (LOOP)

| | | | | | | |
|--------|---------------|----|---------|--------|---------|---------------------|
| 420012 | Bolbro bæk | 32 | 6101532 | 505754 | 07-3079 | ISCO SubMarie Kajak |
| 620014 | Højvads Rende | 32 | 6082397 | 646701 | 07-3085 | |
| 470033 | Lillebæk | 32 | 6109658 | 612943 | 07-3078 | |

2.3 Analysemetoder

Vandprøver fra ISCO sampler (overfladevand) blev modtaget i 10 L flasker, og prøverne blev delt ud i sub-prøver på 1 L hver. Uddeling og ekstraktion af prøve blev foretaget max. 4 dage efter modtagelse. Vandet blev ikke filtreret, da de undersøgte pesticider er delvis partikelbundet. Lige før ekstraktion blev vandprøverne spiket med genfindingsstandard (Chlorpyrifos- d_{10} og cis-Permethrin ^{13}C). Hver prøve blev delt i 3 portioner, hvor 2 portioner blev spiket med stofferne på henholdsvis 0,05 og 0,10 $\mu\text{g}/\text{l}$ (standard addition). Vandprøver blev ekstraheret ved væskevæske ekstraktion med dichloromethan ($2 \times 100 \text{ ml}$). De to dichloromethan ekstrakter blev poollet, tørret over natrium sulfat og inddampet til nær tørhed. Ekstrakterne blev genopløst i toluen indeholdende injektionsstandard (hexachlorobenzen $^{13}\text{C}_6$ og tetrachloronaphthalene) og analyseret på GC-MS. Detektionsgrænserne for de analyserede stoffer i vand fremgår af tabel 2.3. Analyseusikkerheden er ca. 25%.

Tabel 2.3. Detektionsgrænser for analyse af pesticider i sediment og vand

| Stof | Detektionsgrænse i sediment ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$) | Detektionsgrænse i vand ($\mu\text{g}/\text{L}$) |
|----------------|--|--|
| Chlorpyrifos | 0,5 | 0,013 |
| Chlorfenvinfos | 2,6 | 0,016 |
| Cypermethrin | 1,0 | 0,011 |
| Tau-Fluvalinat | 2,0 | 0,012 |
| Fenpropridin | 10,0 | 0,100 |

Sedimentprøver opbevarede nedfrosset og blev frysetørret og homogeniseret før ekstraktion. Lige før ekstraktion blev sedimentprøverne spiket med genfindingsstandard (Chlorpyrifos- d_{10} og cis-Permethrin ^{13}C). 5 g tørt sediment blev ekstraheret med 25 ml dichloromethan/acetone (50:50,

v:v) natten over på rystebord. Prøverne blev centrifugeret i 5 min. ved 2000 rpm. Ekstrakterne blev genopløst i toluen indeholdende injektionsstandard (hexachlorobenzen $^{13}\text{C}_6$ og tetrachloronaphthalen) og analyseret på gas kromatografi (GC) koblet til massespektrometri (MS).

Ekstrakter fra alle matricer blev analyseret med GC-MS med positiv og negativ kemisk ionisering (CI). GC kolonnen var en DB5-5 MS, 30 m, 0,25 mm Ø, 0,25 µm filmtykkelse. MS parametre fremgår af tabel 2.4.

Tabel 2.4. MS parametre til GC-MS analyse

| Stof | Kvantificerings ioner [m/z] | Kvalificerings ioner [m/z] | CI Ionisering |
|---------------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------|
| Chlorpyrifos | 313 | 315 | Negativ |
| Chlorfenvinfos | 153 | - | Negativ |
| Cypermethrin | 207 | 209; 171 | Negativ |
| Tau-Fluvalinat | 294 | 296; 502 | Negativ |
| Chlorpyrifos- d_{10} | 322 | 324 | Negativ |
| Cis-Permethrin- ^{13}C | 207 | 209 | Negativ |
| Fenpropidin | 274 | 272; 302 | Positiv |
| Chlorpyrifos- d_{10} | 360 | 362; 364 | Positiv |
| Cis-Permethrin- ^{13}C | 189 | 191; 217 | Positiv |

3 Resultater

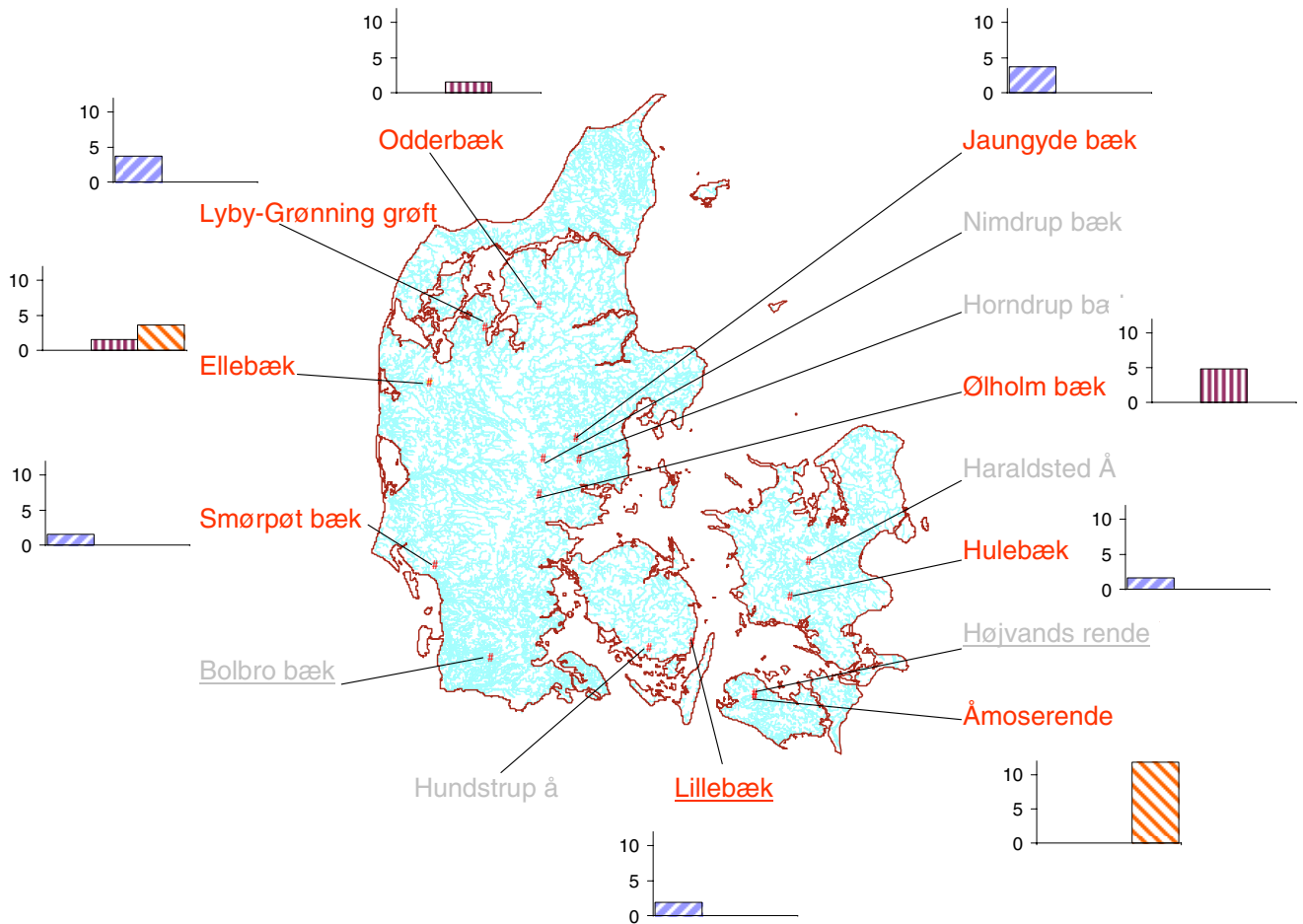
En oversigt over lokaliteter med påvisninger findes i figur 3.1. Detailoplysninger om påvisninger og koncentrationer af pesticider i sediment fremgår af bilag 1, tabel 1.1.

Chlorpyrifos blev fundet i fem af de 15 sedimentprøver fra de undersøgte vandløb med koncentrationer mellem 1,53 og 3,71 µg/kg TS. Cypermethrin blev fundet i fire prøver i koncentrationer mellem 1,52 og 4,84 µg/kg TS, og tau-fluvalinat blev fundet på to lokaliteter på henholdsvis 11,84 og 3,64 µg/kg TS. Kun på en lokalitet (Ellebæk) blev der fundet to pesticider i den samme sedimentprøve, cypermethrin og tau-fluvalinat, begge pyrethroider. Chlorfenvinfos og fenpropidin blev ikke påvist i nogen af de undersøgte prøver af sediment.

Der blev ikke fundet pesticider i nogen af de undersøgte prøver af hverken overfladevand og grundvand (bilag 1, tabel 2.1).

Cypermethrin og tau-fluvalinat blev ikke påvist i nogen af de analyserede prøver af vandfase og sediment i vandløb eller grundvand i LOOP-området. Cypermethrin blev påvist i fire af de i 12 prøver af sediment fra andre vandløb i koncentrationer mellem 1,5 og 4,8 µg/kg. Tau-fluvalinat blev påvist i to af sedimentprøverne i koncentrationer på henholdsvis 3,6 og 11,8 µg/kg TS.

I en af sedimentprøverne (Ellebæk) blev der påvist både cypermethrin og tau-fluvalinat, mens der i de øvrige prøver med fund kun blev fundet et af de analyserede stoffer.



Figur 3.1. Oversigt over lokaliteter med fund i sediment. Lokaliteter, hvor der blev påvist et eller flere pesticider i sediment er vist med fremhævet tekst, og de indsatte søjlediagrammer viser de påviste indhold af chlorpyrifos (//), cypermethrin (||) og tau-fluvalinat (\\). Enheden er µg/kg TS.

4 Vurdering af resultater

Chlorfenvinphos og fenpropidin har været brugt indenfor de undersøgte landbrugsoplande. Det vurderes at det ikke er sandsynligt, at disse stoffer kan påvises i vandmiljøet, da de ikke blev fundet i de undersøgte prøver fra hverken vandfase eller sediment i vandløb eller i grundvand indenfor LOOP-oplandene eller i sediment fra de øvrige 12 vandløb i undersøgelsen.

Chlorpyrifos blev ikke påvist i nogen af de analyserede prøver af overfladevand fra tre vandløb eller grundvand i LOOP-oplandene, men stoffet blev påvist i sediment fra vandløb i et af oplandene (Lillebæk). Desuden blev chlorpyrifos påvist i fire af de i alt 12 analyserede prøver af sediment fra andre vandløb. Det kan derfor ikke udelukkes at chlorpyrifos vil forekomme i vandfasen også, om end der sandsynligvis vil være tale om meget lave koncentrationer, da stoffet er ved at blive udfaset. I et studie om chlorpyrifos toksicitet på marine organismer har Green et al. (1996) foreslået SQC (Sediment Quality Criterion) for chlorpyrifos på 38 µg/kg. Den højeste koncentration, der blev fundet ved nærværende undersøgelse, er en faktor 10 lavere end dette kvalitetskriterium. Det må på baggrund af resultatet af screeningsundersøgelsen forventes, at chlorpyrifos kan findes i sediment i ferskvandsområder. Der er ikke indikation på at koncentrationerne vil være på et niveau, hvor de udgør et økotoksikologisk problem. Halveringstider af chlorpyrifos i sediment fundet i litteratur varierer fra 0,8 til 120 dage (Moore et al., 2002).

Cypermethrin blev ikke påvist i nogen af prøverne indenfor LOOP-oplandene, men i fire af de 12 prøver fra andre vandløb. Maund et al. (2002) beskriver LC50-værdier (10 dage) i sediment af størrelsesordenen 3-50 mg/kg, hvilket er på et niveau en faktor 1000 højere end koncentrationerne ved nærværende undersøgelse. Det må på baggrund af resultatet af screeningsundersøgelsen forventes, at cypermethrin kan findes i sediment i ferskvandsområder. Der er ikke indikation på at koncentrationerne vil være på et niveau, hvor de udgør et økotoksikologisk problem. Halveringstid af cypermethrin i sediment er mellem 53 og 154 dage, med den højeste halveringstid under anaerobiske forhold (Qin et al., 2006).

Tau-fluvalinat blev ikke påvist i nogen af prøverne indenfor LOOP-oplandene, men i to af de 12 prøver fra andre vandløb. Det må på baggrund af resultatet af screeningsundersøgelsen forventes, at tau-fluvalinat kan findes i sediment i ferskvandsområder. Tau-fluvalinat har en relativ kort halveringstid under aerobiske forhold (8 til 10 dage), men stoffet er særligt stabil under anaerobiske forhold (255 til 413 dage) (Hurley and Cobin, 2005).

Der foreligger ikke noget specifikt studie for sediment toksicitet for tau-fluvalinat.

5 Konklusioner

Der kan på baggrund af screeningsundersøgelsen af udvalgte pesticider i vandløb og grundvand konkluderes følgende:

- Chlorfenvinfos, som er på Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer, blev ikke fundet i nogen af de undersøgte prøver af vand eller sediment fra vandløb, og det vurderes derfor ikke sandsynligt, at stoffet kan påvises udbredt i vandmiljøet.
- Chlorpyrifos, som ligeledes er på Vandrammedirektivets liste over prioriterede stoffer, blev ikke påvist i nogen af de undersøgte prøver af vand fra vandløb eller i grundvand, men stoffer blev påvist i fem af de 15 undersøgte sedimentprøver med koncentrationer. Det må forventes, at chlorpyrifos kan findes i sediment i ferskvandsområder. Transportvejene frem til sedimentet har ikke kunnet afklares i denne screening. Der er ikke indikation på at koncentrationerne vil være på et niveau, hvor de udgør et økotoxikologisk problem.
- Fenpropidin blev ikke påvist i nogen af de undersøgte prøver af vand eller sediment fra vandløb eller i grundvand, og det vurderes derfor ikke sandsynligt, at stoffet kan påvises udbredt i vandmiljøet.
- Cypermethrin og tau-fluvalinat blev ikke påvist i nogen af de undersøgte vandprøver fra vandløb eller i grundvand. Begge stoffer blev påvist i sediment fra vandløb. Det må på baggrund af resultatet af screeningsundersøgelsen forventes, at stofferne kan findes i sediment i ferskvandsområder. Transportvejene frem til sedimentet har ikke kunnet afklares i denne screening. Der er ikke indikation på at cypermethrin forekommer i koncentrationer på et niveau, hvor de vil udgøre et økotoxikologisk problem. Der er ikke grundlag for at vurdere, om der er indikation på at tau-fluvalinat udgør et generelt økotoxikologisk problem.

Påvisninger af pesticidindhold i sediment uden samtidig påvisning i vandfaserne (overfladevand og grundvand) indikerer, at der er transportveje, som ikke har kunnet opfanges af den udførte screening. Der kan bl.a. være tale om pulsudvaskninger eller sedimentindholdet kan være resultatet af længere tids sorption af lave koncentrationer fra vandfasen på sedimentpartikler. Det lå udenfor undersøgelsens rammer at afklare disse transportforhold.

Som følge af den forskudte prøvetagning på grundvand er undersøgelsen ikke rettet mod pulseksponeringer umiddelbart efter udbringning. Da alle de undersøgte efterårsprøver var uden påvisning af pesticid er der dog ikke tegn på, at de undersøgte stoffer udgør et grundvandsproblem i de undersøgte akvifærer.

På basis af denne undersøgelse kan man konkludere at de fundne koncentrationer af pesticiderne i sediment indikerer, at pesticiderne ikke udgør en risiko for akvatiske organismer i de undersøgte vandløb.

6 Referencer

Adielsson S., Kreuger J. (2008) Bekämpningsmedel (växtskyddsmedel) i vatten och sediment från typområden och åar samt i nederbörd under 2007. http://publikationer.slu.se/Filer/Ekohydrologi_104.pdf.

Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet ved Aarhus Universitet og Dansk Landbrugsrådgivning (2009) Middeldatabase. <http://www.lr.dk/middeldatabasen/MiddelValg.asp>

Europa Parlamentet (2008): EUROPA-PARLAMENTETS OG RÅDETS DIREKTIV 2008/.../EF om miljøkvalitetskrav inden for vandpolitikken, om ændring og senere ophævelse af direktiv 82/176/EØF, 83/513/EØF, 84/156/EØF, 84/491/EØF og 86/280/EØF og om ændring af direktiv 2000/60/EF

GEUS, 2004. Grundvandsovervågning 1998-2003. <http://www.geus.dk/publications/grundvandsovervaagning/g-o-2003-kap4.html>

Granth, R., Blicher-Mathiesen, G., Paulsen, I., Jørgensen, J.O., Laubel, A.R., Jensen, P.G., Pedersen, M. (2000) Landovervågningsoplande 2000. Faglig rapport fra DMU nr. 376. <http://www.dmu.dk>.

Green, A.S., Chandler, T.G., Piegorsch, W.W. (1996). Life-stage specific toxicity of sediment-associated chlorpyrifos to a marine, infaunal copepod. *Environ. Toxicol. Chem.* Vol. 15, 1182-1188.

Hurley, P., Corbin, R. (2006). Environmental fate and ecological risk assessment for Tau-fluvalinate. US EPA Docket No. OPP-2005-0230-0009.

Kronvang, B., Iversen, H.L., Vejrup, K., Mogensen, B.B., Hansen, A.-M. & Hansen, L.B. (2003) Pesticides in streams and subsurface drainage water within two arable catchments in Denmark. Pesticide application, concentration, transport and fate facilitated transport and Pesticides. Danish Environmental Protection Agency. - *Pesticide Research* 69: 141 pp. <http://www.mst.dk/udgiv/publications/2003/87-7972-951-7/pdf/87-7972-952-5.pdf>.

Landscentret: Middeldatabasen, PlanteInfo, 29. januar 2009. <http://www.lr.dk/middeldatabasen/>

Maund, S.J., Hamer, M.J., Lane, M.C.G., Farrelly, E., Rapley, J.H., Goggin, U.M., Gentle, W.E. (2002). Partitioning, bioavailability, and toxicity of the pyrethroid insecticide cypermethrin in sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* Vol. 21, 9-15.

Miljøstyrelsen (2007): Bekæmpelsesmiddelstatistik. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 4. <http://www.mst.dk>.

Moore, M.T., Schultz, R., Cooper, C.M., Smith, S. Jr., Rodgers, J.H. Jr. (2002). Mitigation of chlorpyrifos runoff using constructed wetlands. *Chemosphere* 46, 827-835.

Nordic Council of Ministers. Establishing a Nordic pesticide monitoring network. Tema Nord 2007:514. ISBN 978-92-893-1462-6.

Qin, S., Budd, R., Bondarenko, S., Liu, W., Gan, J. (2006). Enantioselective degradation and chiral stability of pyrethroids in soil and sediment. *J. Agric. Food Chem.* 54, 5040-5045.

Bilag 1. Resultater for sediment, overfladevand og grundvand

Table B.1. Koncentrationer af pesticider i sediment (µg/kg TS)

| Lokalitet | Prøvetagnings-dato | DMU nummer | Fenpropicidin | Chlorpyrifos | Chlorfenvinfos | Cypermethrin | Tau-Fluvalinat |
|---------------------|--------------------|------------|---------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| Haraldsted Å | 21-08-2007 | 07-3087 | nd | nd | nd | nd | nd |
| Åmoserenden | 21-08-2007 | 07-3083 | nd | nd | nd | nd | 11,84 |
| Ølholm Bæk | 23-08-2007 | 07-3088 | nd | nd | nd | 4,84 | nd |
| Odderbæk | 13-08-2007 | 07-3075 | nd | nd | nd | 1,52 | nd |
| Ellebæk | 13-08-2007 | 07-3076 | nd | nd | nd | 1,57 | 3,64 |
| Nimdrup Bæk | 07-08-2007 | 07-3077 | nd | nd | nd | 3,52 | nd |
| Højvads Rende | 07-08-2007 | 07-3085 | nd | nd | nd | nd | nd |
| Hundstrup Å | 07-08-2007 | 07-3082 | nd | nd | nd | nd | nd |
| Hulebæk | 07-08-2007 | 07-3084 | nd | 1,65 | nd | nd | nd |
| Bolbro Bæk | 07-08-2007 | 07-3079 | nd | nd | nd | nd | nd |
| Horndrup Bæk | 07-08-2007 | 07-3089 | nd | nd | nd | nd | nd |
| Smørpøt Bæk | 07-08-2007 | 07-3080 | nd | 1,53 | nd | nd | nd |
| Lyby-Grønning grøft | 07-08-2007 | 07-3081 | nd | 3,67 | nd | nd | nd |
| Javngyde Bæk | 07-08-2007 | 07-3086 | nd | 3,71 | nd | nd | nd |
| Lillebæk | 07-08-2007 | 07-3078 | nd | 1,86 | nd | nd | nd |

nd = under metodens detektionsgrænse, se tabel 2.3 i afsnittet om analysemetoder

Tabel B.2. Koncentrationer af pesticider i overfladevand ($\mu\text{g/l}$)

| Lokalitet | Prøvetagnings-periode | DMU nummer | Fenpropidin | Chlorpyrifos | Chlorfenvinfos | Cypermethrin | Tau-Fluvalinat |
|----------------------|-----------------------|------------|-------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| Lillebæk-Fredskovvej | 15-5-2007;29-5-2007 | 07-2358 | nd | nd | nd | nd | nd |
| | 29-5-2007;12-6-2007 | 07-2447 | nd | nd | nd | nd | nd |
| | 12-6-2007;26-6-2007 | 07-2573 | nd | nd | nd | nd | nd |
| | 26-6-2007;9-7-2007 | 07-2675 | nd | nd | nd | nd | nd |
| Højvads Rende | 14-5-2007;29-5-2007 | 07-2360 | nd | nd | nd | nd | nd |
| | 29-5-2007;11-6-2007 | 07-2449 | nd | nd | nd | nd | nd |
| | 11-6-2007;25-6-2007 | 07-2571 | nd | nd | nd | nd | nd |
| | 25-6-2007;10-7-2007 | 07-2672 | nd | nd | nd | nd | nd |
| Bolbro Bæk | 16-5-2007;30-5-2007 | 07-2359 | nd | nd | nd | nd | nd |
| | 30-5-2007;13-6-2007 | 07-2524 | nd | nd | nd | nd | nd |
| | 13-6-2007;27-6-2007 | 07-2585 | nd | nd | nd | nd | nd |
| | 4-7-2007;9-7-2007 | 07-2674 | nd | nd | nd | nd | nd |

nd = under metodens detektionsgrænse, se tabel 2.3 i afsnittet om analysemetoder

Tabel B.3. Koncentrationer af pesticider i grundvand fra Højvads Rende ($\mu\text{g/l}$)

| Lokalitet | DGU Nr. | DMU nummer | Fenpropidin | Chlorpyrifos | Chlorfenvinfos | Cypermethrin | Tau-Fluvalinat |
|---------------|-------------------|------------|-------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| Højvads Rende | 1.36.11 ; 230.227 | 2007-3366 | nd | nd | nd | nd | nd |
| | 1.44.01 ; 230.179 | 2007-3368 | nd | nd | nd | nd | nd |
| | 1.34.11 ; 230.218 | 2007-3369 | nd | nd | nd | nd | nd |
| | 1.32.11 ; 230.206 | 2007-3370 | nd | nd | nd | nd | nd |
| | 1.37.21 ; 230.261 | 2007-3371 | nd | nd | nd | nd | nd |

nd = under metodens detektionsgrænse, se tabel 2.3 i afsnittet om analysemetoder

DMU Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser er en del af Aarhus Universitet. På DMU's hjemmeside www.dmu.dk finder du beskrivelser af DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter.

DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning inden for natur og miljø. Her kan du også finde en database over alle publikationer som DMU's medarbejdere har publiceret, dvs. videnskabelige artikler, rapporter, konferencebidrag og populærfaglige artikler.

Yderligere information: www.dmu.dk

Danmarks Miljøundersøgelser
Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Tlf.: 4630 1200
Fax: 4630 1114

Administration
Afdeling for Arktisk Miljø
Afdeling for Atmosfærisk Miljø
Afdeling for Marin Økologi
Afdeling for Miljøkemi og Mikrobiologi
Afdeling for Systemanalyse

Danmarks Miljøundersøgelser
Vejlsovej 25
Postboks 314
8600 Silkeborg
Tlf.: 8920 1400
Fax: 8920 1414

Afdeling for Ferskvandsøkologi
Afdeling for Marin Økologi
Afdeling for Terrestrisk Økologi

Danmarks Miljøundersøgelser
Grenåvej 14, Kalø
8410 Rønne
Tlf.: 8920 1700
Fax: 8920 1514

Afdeling for Systemanalyse
Afdeling for Vildtbiologi og Biodiversitet

SCREENING FOR UDVALGTE PESTICIDER I VANDLØB OG GRUNDVAND

NOVANA screeningsundersøgelse

I denne screeningsundersøgelse er der analyseret overfladevandsprøver, grundvandsprøver og ferksvands sedimenter for følgende pesticider: chlorpyrifos, chlorfenvinfos, fenpropidin, tau-fluvalinat og cypermethrin. Stoffernes forekomst i overfladevand og grundvand er undersøgt ved prøvetagning fra tre Landovervågningsoplande (LOOP) områder (Lillebæk, Højvads Rende, og Bolbro Bæk). Desuden er der analyseret sedimenter fra 15 udvalgte ferksvandsområder (å og bæk). Der er analyseret i alt 12 overfladevandsprøver og 5 grundvandsprøver. Chlorpyrifos blev fundet i fem af sedimentprøverne med koncentrationer mellem 1,5 og 3,7 µg/kg tørstof. Cypermethrin blev fundet i fire prøver i koncentrationer mellem 1,5 og 4,8 µg/kg tørstof. Tau-fluvalinat blev fundet på to lokaliteter i koncentrationer på henholdsvis 12 og 3,6 µg/kg tørstof. Kun på en lokalitet (Ellebæk) blev begge pyrethroider (cypermethrin og tau-fluvalinat) fundet i den samme sedimentprøve. Hverken chlorfenvinfos eller fenpropidin blev påvist i nogen af de undersøgte prøver af sediment.