

Pesticidanalyser i Danmark

Hvornår, hvorfor og hvordan er der analyseret for sprøjtegifte og nedbrydningsprodukter i vandprøver fra Grundvandsovervågningen og andre analyseprogrammer som vandværkernes boringskontrol, drikkevandskontrollen, Varslingssystemet og andre undersøgelser.

WALTER BRÜSCH &
CARSTEN LANGTOFTE LARSEN.

Hvilke vandprøver undersøges for sprøjtegift i Danmark

Der analyseres for en række udvalgte sprøjtegifte og nedbrydningsprodukter i grundvandsprøver udtaget fra Det Nationale Grundvandsmonitoringssystem, GRUMO, ved vandværkernes boringskontrol af drikkevandsboringer (BK) og i Varslingssystemet for udvaskning af sprøjtegifte til grundvand, VAP (1, 2).

Vandværkerne monitorer også for sprøjtegifte bl. a. i vandprøver, der udtages ved afgang fra vandværkerne. Drikkevandskontrollen udføres i henhold til Drikkevandsbekendtgørelsen (3). Ved forureningsundersøgelser udtages der ofte grundvandsprøver, der analyseres for sprøjtegifte og andre forurenende stoffer, fx i forbindelse med Regionernes kortlægning og oprensning af punktkilder.

Resultaterne fra GRUMO og BK publiceres i den årlige rapportering af grundvandets tilstand, som udarbejdes af GEUS. Frem til 2015 blev forureningsundersøgelser samt analyser fra nedlagte vandværker m.m. også rapporteret som "Andre Analyser".

Indberetning af analyser til GEUS

Samtlige analyser der gennemføres af grundvand og drikkevand i Danmark, skal indberettes til GEUS jf. Drikkevandsbekendtgørelsen. GEUS opbevarer analyserne i databasen Jupiter, der også indeholder boringstekniske og geologiske oplysninger i det omfang disse er indberettet til GEUS (4). Samtlige oplysninger i Jupiter er tilgængelige via nettet. Da henholdsvis kommunerne (for BK) og Miljøstyrelsen (for GRUMO) skal godkende og dermed offentliggøre analyserne, vil der forekomme en forsinkelse af varierende

længde fra analyserne er registret i databasen til analyserne kan ses på GEUS' hjemmeside.

Omfang af analyseprogrammer

Analyseprogrammet for sprøjtegifte i GRUMO har udviklet sig fra at vandprøver blev analyseret for syv sprøjtegifte i 1990 til gennem tid at have omfattet et stigende og – periodevis – faldende antal stoffer. De første 7 sprøjtegifte blev udvalgt af Miljøstyrelsen. Kriterierne for udvælgelsen var, at stofferne skulle være blandt de mest anvendte aktivstoffer i landbrug, bær- og frugtavl mm.

Da de første fund af sprøjtegifte blev beskrevet i 1991 (5) var det en overraskelse at der faktisk blev fundet sprøjtegifte. Hverken Miljøstyrelsen eller landbruget havde forventet, at sprøjtegifte blev udvasket til grundvandet. Fundene af bl.a. atrazin og phenoxysyrer som dichlorprop og mechlorprop vakte derfor stor opmærksomhed i medierne og i vandværksskredse. I landbrugsskredse var den generelle holdning, at sprøjtegifte ikke kunne forekomme i grundvand. Antagelsen var at de ville bindes hårdt til rodzonejorden.

Efterfølgende medførte de relativt mange fund af nogle af de syv stoffer, at styregruppen for grundvandsovervågning valgte at udvide analyseprogrammet med flere stoffer.

I startfasen indeholdt programmet for sprøjtegifte ikke nedbrydningsprodukter, men udenlandske undersøgelser viste bl.a. fund af især to nedbrydningsprodukter fra atrazin. I dag analyseres der stadig for atrazin, men også for en række nedbrydningsprodukter bl.a. 7 fra atrazin, som næsten alle findes i grundvandsovervågningen (tabel 1). Sammentælles antallet af indtag med fund af atrazin og dets nedbrydningsprodukter forekommer disse stoffer hyppigere end "vandværksdræberen" BAM, 2,6-dichlorbenzamid. BAM findes stadig 21 år efter de første fund i grundvand i 17 % af de analyserede indtag. Sprøjtning med atrazin har i 2015 medført fund af moderstof og mindst 5-6 nedbrydningsprodukter, hvor

atrazin blev fundet i ca. 3 % af indtagene, mens det hyppigste nedbrydningsprodukt, DEIA, blev fundet i 13 %, (1). Med andre ord: brug et stof og find syv.

Opdatering af analysepakker

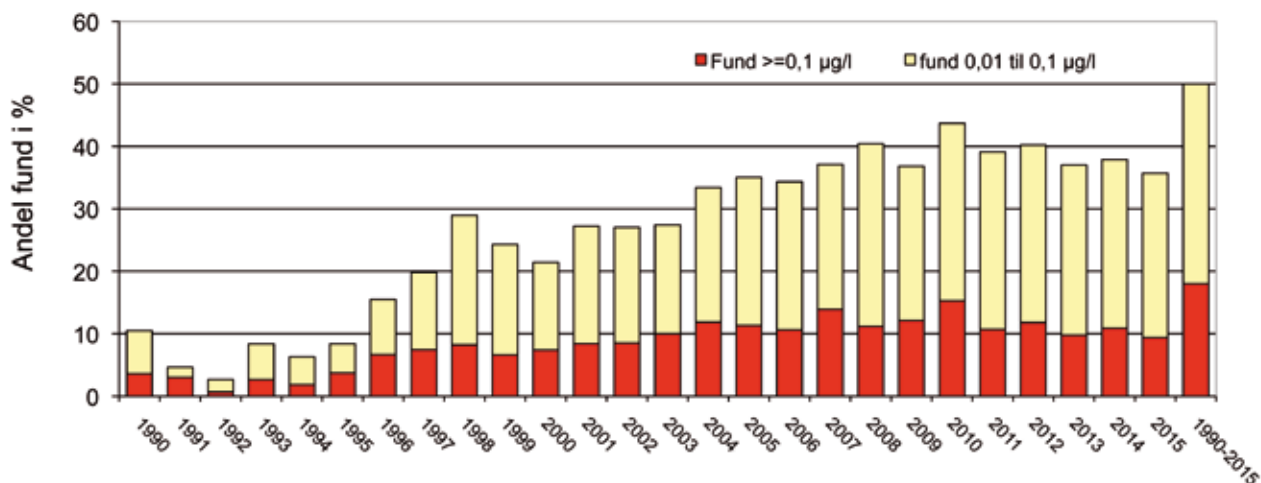
GRUMO analysepakken for sprøjtegifte opdateres ca. hvert 5 til 6. år svarende til programperioderne. Analyseprogrammerne fremgår af programbeskrivelserne, samt af de analyser, der ligger i GEUS database Jupiter. Som det fremgår af tabel 1 er der ikke nødvendigvis overensstemmelse mellem de to. Det skyldes i nogle tilfælde, at nogle amter var "tidligt ude" i andre tilfælde, at der kunne gå en vis tid før nye analysemetoder var etableret.

Nye sprøjtegifte og nedbrydningsprodukter er blevet optaget på forskellig baggrund. Ved revisionen i 1998 og 2004 blev nye stoffer optaget i programmet ud fra omfattende gennemgang af international litteratur og personlig kommunikation med danske og udenlandske kolleger (7). Ved midtvejsjusteringen i 2007 blev nye stoffer bl.a. optaget på baggrund af et GEUS-projekt (8), samt på grund af pesticidfund i VAP. Ved revisionen i 2010 blev programmet udvidet med stoffer, som var fundet i VAP og som kunne udgøre et potentielt problem.

Den største forhindring for hurtigt at medtage nye stoffer i analyseprogrammet er, at der ofte ikke er udviklet akkrediterede analysemetoder for nedbrydningsprodukter fra såvel godkendte som forbudte sprøjtegifte. Det er en forudsætning for at gennemføre analyserne at der er udviklet analysemetoder med en detektionsgrænse på $0,01 \mu\text{g/l}$, som overholder Miljøstyrelsens Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger (9).

I forbindelse med testning af godkendte sprøjtegifte i VAP udvikles løbende akkrediterede analysemetoder som kan anvendes af danske laboratorier. Det betyder, at det stort set har været test af samt fund af godkendte sprøjtegifte i VAP, som gennem de senere år har medført optagelse af

Pesticidfund pr år i GRUMO, 1990-2015



Figur 1. Fundandelen i % pr år af sprøjtegifte og nedbrydningsprodukter i indtag prøvetaget i GRUMO. Man kan ikke - som tidligere - sammenligne andelen af fund år for år, fordi en række af de dybe indtag kun analyseres for sprøjtegifte en gang pr programperiode, mens andre mere terrænnære indtag med yngre grundvand – og potentielt større belastning – analyseres hvert år.

nye sprøjtemidler og nedbrydningsprodukter i GRUMOs analysepakke.

Samtidig er sprøjtegifte der ikke mere eller kun sjældent findes udgået af programmerne for at skaffe økonomi til analyse af nye stoffer.

Figur 1 viser andelen af fund pr år i GRUMO i perioden 1990 til 2015. I perioden 2011 til 2015 blev der analyseret 31 sprøjtegifte og nedbrydningsprodukter, mens der i perioden 2007 til 2010 blev analyseret 21 stoffer.

I tabel 1 er stoffer analyseret i GRUMO fra 1990 til 2015 vist. Ikke alle stoffer har været med i alle programperioder. Nogle har været udgået og er senere inddraget igen. Det stigende antal fund af sprøjtegifte i grundvandsovervågningen i perioden frem til 1998 afspejler, at grundvandet i denne periode er blevet analyseret for stadig flere sprøjtegifte og nedbrydningsprodukter. Det samme er også tilfældet efter 2004, hvor andelen af indtag i højtliggende og mere belastet grundvand stiger, og hvor ikke alle indtag analyseres hvert år.

Siden 2004 er der alene overvåget grundvand dannet efter ca. 1950, og overvågningen er således i højere grad fokuseret på den del af grundvandet, der potentielt kan være påvirket af sprøjtegifte, da sprøjtegiftene først er anvendt i Danmark fra midten af 1950'erne. Dette afspejles i andelen af indtag med overskridelse af drikkevandskvalitetskravet (0,1 µg/l), som har været næsten konstant i perioden 1996-2002, og i at andelen er steget fra 2003 og frem til i dag til, hvor ca. 10 % af fundene overskrider kvalitetskravet på 0,1 µg/l. Andelen af fund i hele monitoringsperioden er 50 % og andelen viser hvor stor en del af alle indtag der er sårbare overfor denne forureningstype.

Boringskontrol

I vandværkernes boringskontrol (BK) bliver analysepakkerne opdateret årligt (fra 2011) i et samarbejde mellem GEUS og Miljøstyrelsen (tidl. Naturstyrelsen). Her bliver nye stoffer der er fundet i GRUMO og i VAP inddraget i vandværkernes boringskontrol. De årligt opdaterede analysepakker for BK kan findes i Bekendtgørelse nr. 1147 (3), på hjemmesiderne fra de danske laboratorier, der udfører BK analyser for bl.a. sprøjtegifte, og i Miljøstyrelsens vejledning om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg.

Vandværkerne skal altid foretage en bedømmelse af, hvilke sprøjtegifte der har været anvendt i deres respektive indvindingsoplande. Hvis der er mistanke om at andre stoffer end dem, der er på listen eller deres nedbrydningsprodukter kan forekomme i grundvandet skal vandværkerne undersøge om dette er tilfældet.

Grænseværdier og "Ikke relevante nedbrydningsprodukter"?

EU-grænseværdien for sprøjtegifte og nedbrydningsprodukter er 0,1 µg/l for enkeltstoffer, og 0,5 µg/l sammenlagt, når der forekommer flere stoffer i en vandprøve.

I GRUMO har detektionsgrænsen gennem hele monitoringsperioden været 0,01 µg/l, selvom det har været muligt at sætte detektionsgrænsen ned til 0,001 µg/l for de fleste af de analyserede stoffer. Da de tilføjede økonomiske midler til monitoringsprogrammet løbende er skåret ned, har det ikke været muligt at sænke detektionsgrænsen, da dette ville medføre stigende analysepriser. Det betyder dog, at man kan sammenligne fund af sprøjtegifte i grundvandsprøver udtaget gennem hele monite-

ringsperioden, fordi detektionsgrænsen ikke er ændret gennem de seneste ca. 30 år.

I forbindelse med regeringens ny sprøjtemiddelstrategi 2017-2018 har Miljøstyrelsen indført en ny grænseværdi på 0,75 µg/l for "ikke relevante" nedbrydningsprodukter. Den nye grænseværdi betyder, at Miljøstyrelsen har forladt det forsigtighedsprincip som Danmark har reguleret sprøjtegifte efter gennem de seneste tre årtier, hvor Miljøstyrelsen ikke skelnede mellem relevante og "ikke relevante" nedbrydningsprodukter.

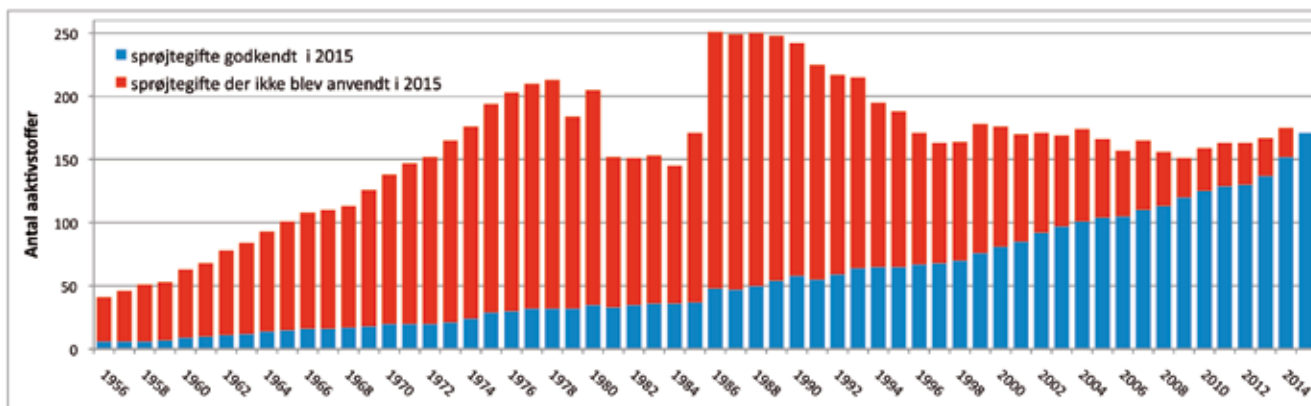
Konsekvensen af den nye grænseværdi er, at producenterne kan genansøge Miljøstyrelsen om godkendelse af sprøjtegifte som tidligere er blevet forbudt som følge af fund af nedbrydningsprodukter i grundvand. Såfremt Miljøstyrelsen skønner at nedbrydningsprodukterne er "ikke relevante" kan disse midler igen udsprøjtes på marker i Danmark.

Det fald i koncentrationen af nedbrydningsprodukter, som kan konstateres for det sidste årti i det øverste grundvand vil formodentlig ophøre, og vandværker og vandforbrugere må indstille sig på et stigende antal nye og måske gammelkendte nedbrydningsprodukter i stadig stigende koncentrationer i både drikkevand og grundvand.

Antal sprøjtegifte anvendt i Danmark

Der har i perioden 1956 – 2015 været anvendt ca. 580 aktivstoffer i Danmark. Figur 2 viser dels antal godkendte stoffer pr år, men også hvor mange af de stoffer, som var godkendt i 2015, der blev anvendt i de enkelte år igennem perioden. Der var således godkendt 41 aktivstoffer i 1956, mens der var godkendt 171 aktivstoffer i 2015.

Ud af de 41 stoffer, der var godkendt i 1956,



Figur 2. Antal sprøjtegifte anvendt i perioden 1956 til 2015. De blå søjler viser, hvor mange af de stoffer der var godkendt i 2015 som også var godkendt i de enkelte år i perioden 1956 til 2015, mens de røde søjler viser, hvor mange stoffer, der er forbudt i 2015. I 1956 var der således godkendt 41 aktivstoffer, hvoraf 6 stadig anvendes i 2015.

Tabel 1. Stoffer der i perioden 1989 til 2016 har været omfattet af grundvandsovervågnings analyseprogram for sprøjtegifte. Kun stoffer med mere end 300 analyser er angivet. Netop programsatte stoffer er medtaget. (M) – nedbrydningsprodukt.

Stofnavn	Programsat		analyseår		Analyser		
	fra	til	første	sidste	antal	m fund	>0,1 µg/l
Dichlorprop	1989	2021	1990	2016	17357	385	150
Mechlorprop	1989	2021	1990	2016	17349	289	100
Atrazin	1989	2021	1990	2016	17341	524	71
Simazin	1989	2021	1990	2016	17197	215	32
DNOC	1989	2006	1990	2011	11592	15	3
Dinoseb	1989	2006	1990	2011	11590	29	5
MCPA	1989	2021	1990	2016	11584	70	21
2,4-D	1993	2021	1990	2016	10523	22	4
Trichloreddikesyre	1989	2021	1998	2015	10773	94	27
Carbofuran	1989	2004	1994	2004	5014	1	0
2,6-dichlorbenzamid (BAM) (M)	1998	2021	1995	2016	14154	2285	732
Bentazon	1998	2021	1994	2016	13987	394	83
Atrazin, Desethyl- (M)	1998	2021	1995	2016	13970	758	109
Atrazin, Desisopropyl- (M)	1998	2021	1995	2016	13959	946	91
Hexazinon	1998	2021	1995	2016	13941	161	42
Dichlobenil	1998	2021	1995	2016	12949	38	4
Metribuzin	1998	2021	1996	2016	12675	90	20
Glyphosat	1998	2021	1997	2016	12256	134	25
AMPA (Aminomethylphosphonsyre) (M)	1998	2021	1997	2016	12246	112	25
DEIA (Desethyl-desisopropyl-atrazin) (M)	1998	2021	1998	2016	12043	1270	245
4-nitrophenol (M)	1998	2021	1998	2016	11959	160	9
Terbutylazin	1998	2006	1999	2004	8242	19	0
Isoproturon	1998	2006	1996	2004	8203	6	1
Pendimethalin	1998	2006	1999	2004	7870	18	1
Metamitron	1998	2006	1999	2004	7831	3	0
Hydroxyatrazin (M)	1998	2021	1995	2016	7509	46	1
Diuron	1998	2021	1995	2016	7488	17	0
Terbutylazin, Desethyl- (M)	1998	2021	1998	2016	6478	14	0
Cyanazin	1998	2003	1995	2008(2011)	5826	5	0
Hydroxysimazin (M)	1998	2021	1998	2016	5741	8	3
Dimethoat	1998	2003	1995	2008(2011)	5496	2	0
Ioxynil	1998	2003	1996	2004	4549	0	0
Propiconazol	1998	2003	1999	2004	4544	4	0

Bromoxynil	1998	2003	1996	2004	4540	5	0
Chloridazon	1998	2003	1996	2004(2005)	4516	4	1
Fenpropimorph	1998	2003	1996	2004	4496	2	0
Pirimicarb	1998	2003	1999	2004	4468	0	0
Lenacil	1998	2003	1996	2006	4327	7	0
Ethylthiourea (M)	1998	2021	1997	2016	4296	28	6
Ethofumesat	1998	2003	1996	2004	4284	2	0
(3-)hydroxycarbofuran (M)	1998	2003	1996	2004	4147	2	1
Metsulfuron methyl	1998	2003	1999	2004	4006	2	0
Chlorsulfuron	1998	2003	1996	2004	3982	1	0
Dalapon	1998	2003	1998	2005	3954	7	0
Maleinhydrazid	1998	2003	1999	2004	2926	8	2
2,6-dichlorbenzoylsyre (M)	2003	2021	1997	2016	8251	132	15
2,6-DCPP (2,6-dichlorprop) (M)	2004	2021	1996	2015	8451	81	26
4-CPP (2-(4-chlorphenoxy)propionsyre) (M)	2004	2021	1995	2016	8326	107	48
Metribuzin, diketo- (M)	2004	2021	2004	2016	8100	234	51
Metribuzin, desaminodiketo- (M)	2004	2021	2004	2016	7981	276	79
Hydroxyterbuthylazin (M)	2004	2006	1996	2015	5540	8	0
Hydroxyatrazin, didealkyl- (M)	2007	2021	2007	2016	3699	120	15
Hydroxyatrazin, deethyl (M)	2007	2021	2007	2016	3673	40	2
Hydroxyatrazin, desisopropyl- (M)	2007	2021	2007	2016	3673	49	2
CyPM (M)	2011	2015	2011	2015	3141	2	0
PPU-desamino (IN-70942) (M)	2011	2015	2011	2015	3141	0	0
PPU (IN70941) (M)	2011	2015	2011	2015	3141	25	2
Picolinafen	2011	2015	2011	2015	3141	1	0
Terbuthylazin, 2-hydroxy-desethyl- (M)	2011	2015	2011	2015	3141	6	0
CGA 108906 (metabolit af metalaxyl) (M)	2016	2021	2013	2016	51	0	0
CGA 62826 (metabolit af metalaxyl) (M)	2016	2021	2013	2016	51	2	0
Metaxyl-M	2016	2021	2013	2016	51	1	0

bliver 6 stoffer stadig anvendt i 2015 (blå del af søjlen). Der skal dog tages det forbehold, at nogle stoffer, der tidligere er forbudt på grund af nedvaskning til grundvandet, efterfølgende er tilladt igen på dispensation, f.eks. rimsulfuron. Nedbrydningsproduktet PPU blev fundet i VAP, men rimsulfuron sælges alligevel i dag i samme mængder, som da stoffet blev forbudt pga. forurening af grundvandet i 2011/12, i såvel højtliggende grundvand (grundvand der strømmer ind i dræn på lerjord) som i lidt dybereliggende grundvand (5).

Kun et fåtal af de ca. 580 aktivstoffer der har været anvendt i Danmark er analyseret i GRUMO eller ved vandværkernes råvandskontrol. Andre for længst glemte stoffer bliver ikke testet i VAP, da formålet med VAP er at teste sprøjtegifte der er godkendt i dag.

Dette betyder, at der er en meget stor risiko for at både grundvand og drikkevand i dag indeholder sprøjtegifte og ukendte nedbrydningsprodukter. Desphenyl chloridazon – et nedbrydningsprodukt fra chloridazon, der blev forbudt i 1996, er et illustrativt eksempel.

Desphenyl chloridazon blev først erkendt som fundet i udenlandsk grundvand ca. ti år efter at moderstoffet var blevet forbudt i 1996.

Desphenyl chloridazon er nu fundet i meget høje koncentrationer i afgangsvandet fra mange vandværker i Danmark. I Nordfyns vandværk var grænseværdien på 0,1 µg/l i december 2017 overskredet mere end 50 gange i en boring og i september 2017 40 gange i drikkevandet ved udgangen fra vandværket, mere end 20 år efter stoffet blev forbudt.

Referencer:

- (1) Ed Lærke Thorling, 2017: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2015, GEUS 2017
- (2) Annette E. Rosenbom, Eline Bojsen Haarder, Nora Badawi, Lasse Gudmundsson, Frants von Platen-Hallermund, Carl H. Hansen, Carsten B. Nielsen, Finn Plauborg and Preben Olsen, 2017: The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme Monitoring results May 1999–June 2016.
- (3) BEK nr. 1147 af 24/10/2017 (<https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=194227>)
- (4) <http://www.geus.dk/DK/datamaps/jupiter/Sider/default.aspx>

default.aspx

- (5) Brüsich, W., 1991: Pesticider. I Nygaard E.(red): Grundvand. Overvågning og problemer. DGU serie D, no 8, p 191-194.
- (6) Ole H. Jacobsen et al, 2007. Is tile drainage water representative of root zone leaching of pesticides? Pest Management Science, 63(5).
- (7) Brüsich W. og G. Felding, 2000: Pesticider i dansk og udenlandsk grundvand. "State of the art" – projekt. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse, GEUS Rapport nr.105.
- (8) Carsten Suhr Jacobsen, Sebastian R. Sørensen, Rene K. Juhler, Walter Brüsich, Jens Aamand, 2005. Emerging contaminants in Danish groundwater, Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse, GEUS. Miljøministeriet
- (9) BEK nr 1146 af 24/10/2017 (<https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=194194>)

WALTER BRÜSICH, seniorrådgiver, Danmarks Naturfredningsforening

CARSTEN LANGTOFTE LARSEN, seniorforsker, emeritus.