

# Pesticider i vandløb fra overfladisk afstrømning

Vi ser i fremtiden ind i et ændret klima med mere regn og mere ekstreme regnbyger. I dette klima vil overfladisk afstrømning fra marker ske både hyppigere og med større vandmængder. Denne hidtil oversete transportvej vil kunne medtage pesticider opløst i vandet og bundet til jordpartikler fra mark til vandløb. Derfor vil pulsforekomster af pesticider i vandløb stige. Vi er netop nu i gang med at undersøge betydningen af overfladisk afstrømning for tab af pesticider fra marker, og betydningen heraf for pulsforekomster af pesticider i vandløb.

BRIAN KRONVANG, NIELS B. OVESEN,  
DOMINIK ZAK, TINA HOULBORG,  
HENRIK JERNSTEDT &  
SOFIE GYRITIA MADSEN VAN'T VEEN

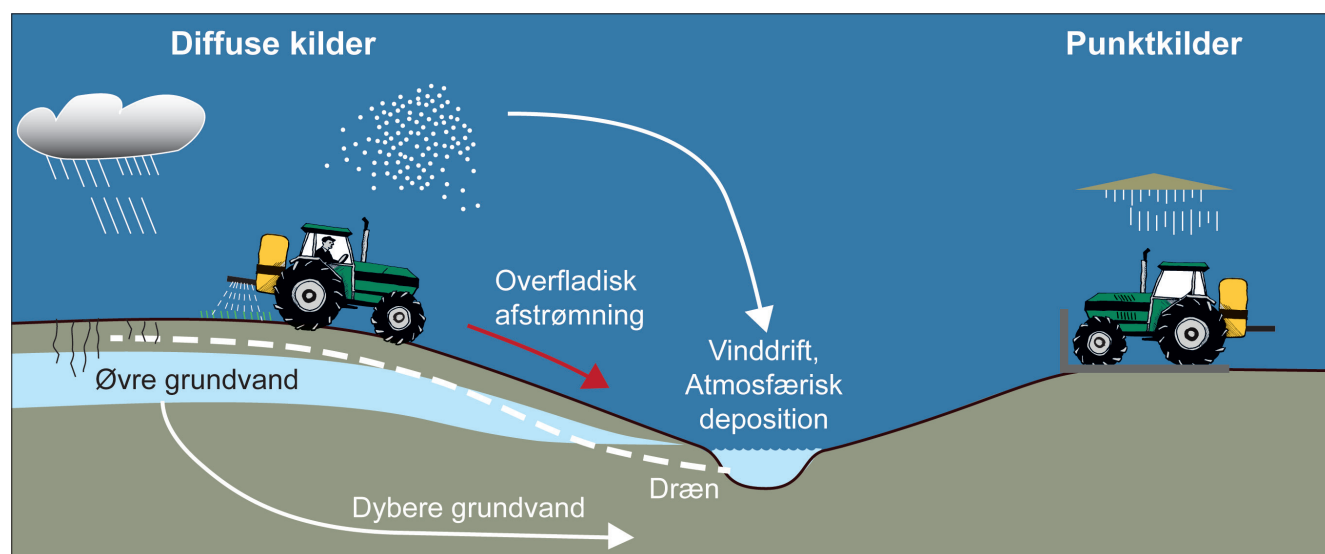
## Introduktion

Overfladisk afstrømning er en direkte transportvej fra mark til vandløb og kan derfor transportere såvel nyligt udbragte bekæmpel-

sesmidler, samt eventuelle rester af 'gamle' bekæmpelsesmidler fra jordens puljer af især organiske stof, der ved erosion løsrives af vandet, som løber henover markoverfladen (figur 1).

Overfladisk afstrømning fra især skrånende marker kan derfor føre både vandopløselige stoffer, samt stoffer, der er bundet i overjorden, ud i vandløb og søer. Sådanne hændelser sker i kortvarige perioder efter kraftig regnskyl, i sæsoner med stor nedbør med vand-

mætning af jorden, eller i perioder med smeltvand på marker<sup>1/</sup>. Siden 1874 er årsnedbøren i Danmark steget med mere end 100 mm <sup>2/</sup>. Stigningen i nedbørsmængderne forventes at fortsætte i dette århundrede, med en stigende forekomst af ekstrem regn, som en følge af klimaforandringernes stigende opvarmning <sup>3/</sup>. En sådan udvikling vil kunne medføre en hyppigere og mere betydende forekomst af overfladisk afstrømning på marker også i sprøjtesæsonerne. Perioder med



Figur 1: Kilder og transportveje for bekæmpelsesmidler fra mark til overfladevand. Overfladisk afstrømning på marker kan være en direkte transportvej fra mark til vandløb (rød pil i figuren).

Boks 1: I boksen vises et af vores forsøgsoplunde, samt foto af opsætning af måleudstyr på mark og ved vandløb.



Lyby-Grønning Grøft på Salling løber til Skive Fjord, og målestation i vandløb er markeret på kortet med en stjerne. Langs vandløbet er der markeret farver, hvor røde strækninger er med stor risiko forekomst af overfladisk afstrømning fra marken til vandløb med sediment. Målestation i markkant med flowkammer og skab til automatisk prøvetager øverst til højre, og målestation i vandløbet med sensorer og måleskab med ISCO-prøvetager nederst til venstre.

overfladisk afstrømning genereret af snesmeltning vil derimod falde i betydning. Derfor forventes der at ske et skift fra overfladisk afstrømning om foråret, til en situation med overfladisk afstrømning fortrinsvis i sommer og efterårsperioden.

Overfladisk afstrømning af pesticider fra marker er kun blevet undersøgt en gang tidligere i Danmark /4/.

Forekomst af pesticider i vandløb følges i det nationale overvågningsprogram (NOVANA). Tidligere indgik der en række faste målestationer i programmet, hvor der hvert år blev udtaget vandprøver til pesticidanalyser /5/. I de seneste NOVANA programmer er der både målinger fra kontrolovervågningen i vandløb, samt udført screeninger under det operationelle overvågningsprogram af udvalgte pesticider og biocider i vandløb /6/.

Et vigtigt virkemiddel, som kan anvende for at undgå eller i hvert fald reducere risikoen for, at vandløb og søer bliver forurenede med pesticider tilført med overfladisk afstrømning, er ved at etablere udyrkede randzoner langs vandløb /7/.

Pesticiders betydning for den økologiske tilstand i vandløb har været genstand for mange undersøgelser gennem tid, og der er blevet påvist, såvel direkte, som indirekte effekter i en række undersøgelser /8,9/. Undersøgelserne har alle afdækket, at der i vandløb kan findes forekomster af både de 'gamle' forbudte aktivstoffer, og de nuværende anvendte aktivstoffer.

I SurfPest bekæmpelsesmiddel forskningsprojektet undersøger vi betydningen af overfladisk afstrømning for tilførsel af pesticider til vandløb og pulsforekomster i vandløb i tre

mindre oplande i Jylland, hvor det ene opland ligger på en bakkeø, og de to andre i yngre morænelandskaber.

### Hvor og hvordan måler vi?

Projektet er startede i efteråret 2019, hvor vi udvalgte de marker og vandløb, der skulle indgå i projektet. I løbet af vinteren 2019/2020 blev måleudstyret opsat på mark og i vandløb i hvert opland. I projektet indgår tre vandløb og deres oplande (tabel 1). I hvert opland er der udvalgt en mark, som ud fra en kortlægning af risiko for forekomst af overfladisk afstrømning er fundet at være i høj risiko for tilførsel af sediment til vandløbet (figur 2). På markerne er der i markkanten (bræmme/randzone) opsat et flowkammer i stål med indbygget V-overfald og et afløb til et flowmeter. Der kan så vælges mellem at måle flowet fra marken kontinuert enten med et flowmeter eller ved hjælp af måling af vandstand og anvendelse af en overløbsformel (figur 2).

Hvert opsat flowkammer har stålplader i siderne (vinger), som samler den overfladiske afstrømning fra et areal på marken. Areal på marken, der leverer overfladisk afstrømning til hvert flowkammer, beregnes ved anvendelse af den nyeste højdemodel (0,4 x 0,4 m) (tabel 1). Vi har dog flere gange konstateret, at forskellige former for jordbearbejdning (som pløjning af en etableret randzone), sprøjtespor, mv., helt lokalt kan ændre på det areal, som leverer overfladisk afstrømning til et opsat flowkammer.

I hvert flowkammer måles afstrømning fra marken, enten med et V-overfald med tilknyttet kontinuert måling af vandstand med en tryktransducer, eller ved direkte måling med et flowmeter. Ved hvert flowkammer, samt ved en vandløbsstation nedstrøms for marken, er der opsat en ISCO-prøvetager (3700) med 24 glasflasker, hvor der udtages vandprøver ved regnskyl.

Prøvetagningen startes ved en given vandstands- eller flowtærskel i flowkammeret på marken. Overskrides denne, sendes der via mobilnettet et signal til ISCO prøvetagerne i markkant og ved vandløbsstationen om at

Tabel 1: De tre oplande som er med i SurfPest projektet med oplandsareal, delareal på mark der bidrager til flowkammer med overfladisk afstrømning og dyrket areal i hele opland til vandløbet.

	Oplandsareal (ha)	Opland på mark til flowkammer (ha)*	Dyrket areal i oplandet (%)
Lyby-Grønning grøft oplandet	1129	0,184	84,9
Vantinge bæk (Spjald oplandet)	155	0,050	91,5
Horndrup bæk	548	0,150	69,7

\*) Arealet på marken som dræner til flowkammeret ved forekomst af overfladisk afstrømning er ikke stationært, men kan ændre sig ved f.eks. jordbearbejdning på marken og etablering af sprøjtespor, mv.

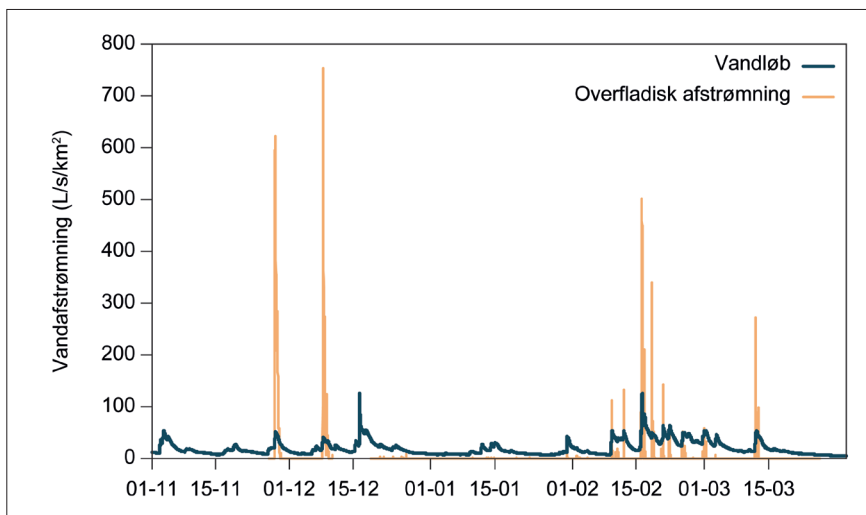
starte prøvetagningen. Der udføres derfor en parallel vandprøvetagning ved mark- og vandløbsstationen i forbindelse med de meget kortvarige (oftest 2-5 timer) hændelser med overfladisk afstrømning fra marken. Ved vandløbsstationen er der også opsat sensorer til måling af turbiditet, ledningsevne og vandtemperatur, som kan anvendes som støtteparametre, til at modellere overfladisk afstrømning fra hele oplandet (boks 1).

Vandprøver udtaget ved flowkamre og vandløb sendes til analyse ved Sveriges Landbrugsuniversitet i Uppsala, som har et certificeret nationalt laboratorium for pesticidanalyser. Her ekstraheres pesticider fra både vandfase og partikulært materiale i vandprøverne til fast fase, for derefter at blive analyseret for indholdet af pesticider ved anvendelse af en række akkrediterede analysepakker (OMK 51:12, OMK 57:7, OMK 58:5 og OMK 59:5) /11/. Alt afhængig af valget af analysepakker analyseres hver udtaget vandprøve for mellem 128 og 149 pesticider og metabolitter (nedbrydningsprodukter).

### Hvor meget vand kommer fra overfladisk afstrømning?

Måling af overfladisk afstrømning blev startet i oktober 2019 fra marken i Spjald oplandet og i november 2019 i Lyby-Grønning oplandet. Et eksempel på måling af den overfladiske afstrømning, sammenholdt med afstrømningen fra hele oplandet i vandløbet er vist i figur 2 for Lyby-Grønning oplandet. Det er tydeligt, at overfladisk afstrømning sker i meget korte hændelser, der kortvarigt kan opnå en større afstrømning af vand, sammenholdt med afstrømningen fra hele oplandet i vandløbet (figur 2). Der findes dog også altid kortvarige toppe af afstrømning i vandløbet, samtidig med forekomst af overfladisk afstrømning.

Efteråret og vinteren 2019/2020 var meget nedbørsrig da der faldt hele 758 mm nedbør i



Figur 2: Målt afstrømning i l/s/km<sup>2</sup> fra hele Lyby-Grønning oplandet (blå), og fra mark via flowkamre til vandløb (orange) i perioden november 2019 til april 2020.

Spjald oplandet, mod normalt 537 mm. I denne periode målte vi en samlet overfladisk afstrømning i de opsatte flowkamre på 103 mm fra marken i Spjald (oktober-februar) og 48 mm fra marken i Lyby-Grønning oplandet (november-februar).

I vinterhalvåret kan hændelserne med overfladisk afstrømning være af længere varighed, da marken kan være vandmættet. Dermed vil en del af regnen løbe direkte af fra marken, som overfladisk afstrømning. Et eksempel på dette er fra Lyby-Grønning oplandet den 27. november 2019 (figur 3). Her er der målt flere småhændelser med overfladisk afstrømning fra marken med en samlet varighed på næsten 24 timer (figur 3). Den overfladiske afstrømning fra marken nåede i eksemplet op på et maksimalt flow på 0,7 l/s under hændelsen. I vandløbet steg vandføringen tilsvarende under regnhændelsen (figur 3). I et andet eksempel med en regnhændelse, der forekom i sommerperioden (4. juni 2020) i Spjald oplandet, sker den overfladiske afstrømning i to

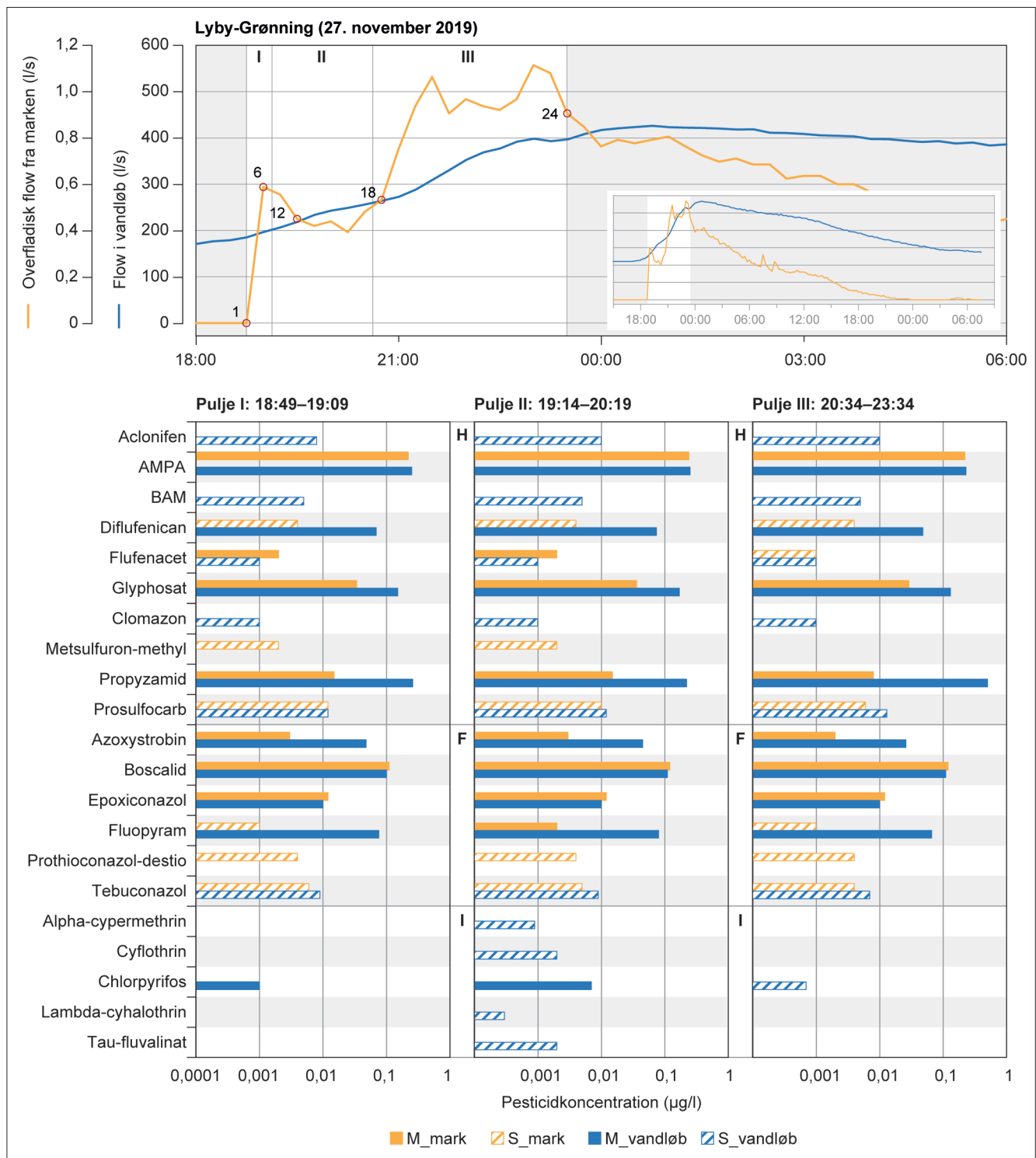
små hændelser, der forekommer inden for ca. 2 timer (figur 4). Den overfladiske afstrømning finder altid sted i starten af stigningen i vandføring i vandløbet (figur 4).

### Er der pesticider i vandet?

Pesticidanalyser af vandprøver udtaget i Lyby-Grønning oplandet under hændelser med overfladisk afstrømning fra marken den 29. november 2019 viser, at der forekommer en række aktivstoffer (og metabolitter) i både overfladisk afstrømning og i vandløbet (figur 3). Mange af de fundne pesticider genfindes både i overfladisk afstrømning og i vandløbet. Pesticider fundet i højeste koncentrationer i overfladisk afstrømning og vandløb i november 2019 hændelsen er glyphosat (0,036 og 0,17 µg/l), AMPA (0,24 og 0,25 µg/l), boscalid (0,12 og 0,11 µg/l) og propyzamid (0,015 og 0,50 µg/l). Syv af de fundne pesticider i overfladisk afstrømning og vandløb er på listen over de 20 mest anvendte i Landovervågningsoplandene i 2019 (se tabel 2).

Tabel 2: Liste over de fundne pesticider ved målinger i overfladisk afstrømning og i vandløb den 29. november 2019 i Lyby-Grønning oplandet og den 4. juni 2020 i Spjald oplandet (fra figur 3 og 4), sammenholdt med aktivstoffernes anvendelse (mest anvendte og i mængde pr. ha) i Landovervågningsoplandene i de to år 2019 og 2020.

Fundne pesticider i SurfPest projektet (overfladisk afstrømning og vandløb)	Rangordning af de mest anvendte pesticider i 2019 i LOOP oplande	Anvendt mængde aktivstof (g stof pr. ha)	Rangordning af de mest anvendte pesticider i 2020 i LOOP oplande	Anvendt mængde aktivstof (g stof pr. ha)
Prosulfocarb	1	211		
Glyphosat	2	188	1	254
Tebuconazol	6	25	6	19
Boscalid	8	21	14	12
Propyzamid	12	16	7	19
Diflufenikan	15	12	15	12
Fluopyram	19	11	13	12
Metobromuron			12	12

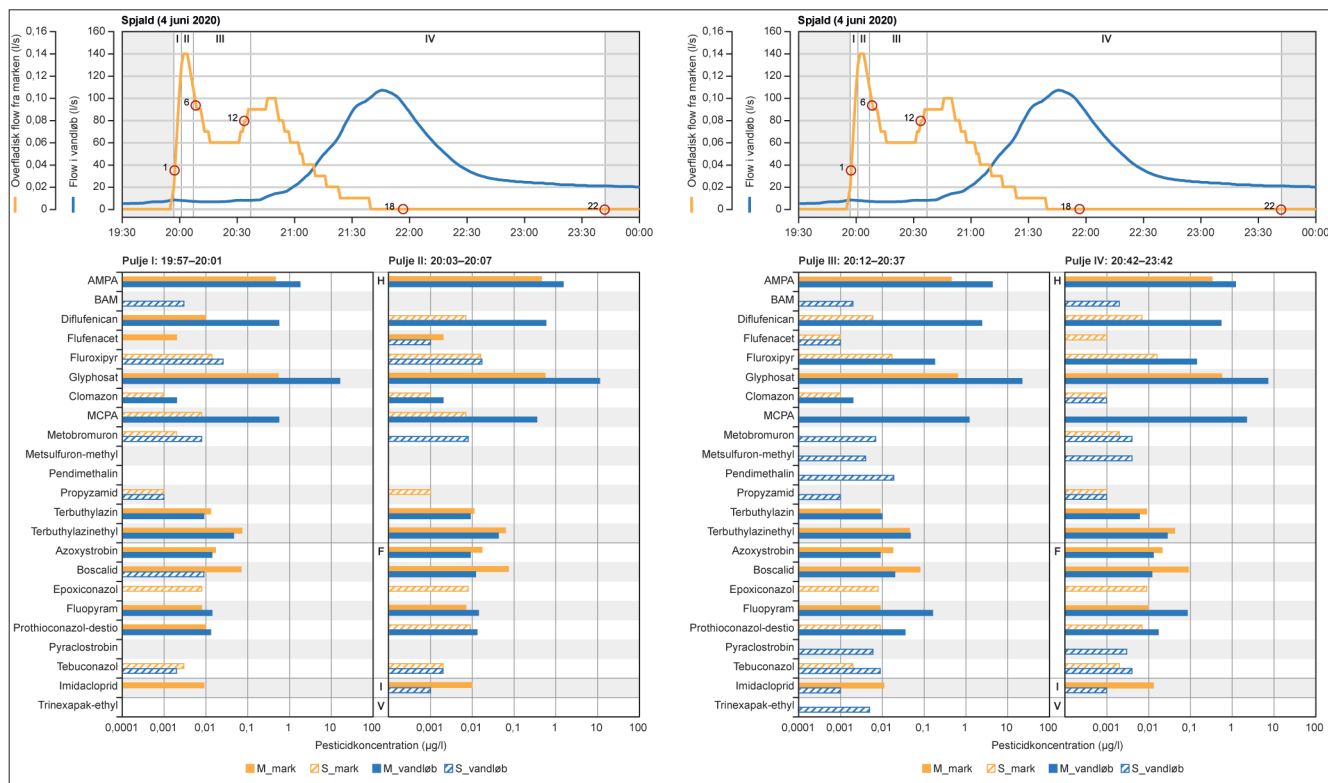


Figur 3: Hændelse med overfladisk afstrømning fra mark i Lyby-Grønning oplandet den 27. november 2019. Under hændelsen er der udtaget 24 vandprøver fra mark og vandløb over et tidsrum på ca. 5 timer. Der er så udvalgt og puljet i alt 3 vandprøver (I- III) til analyse af pesticider gennem hændelsen. I figur er vist både overfladisk afstrømning og vandføring i vandløbet, samt forekomsten af de forskellige pesticider fundet i vandprøverne opdelt på herbicider, fungicider og insekticider. De fundne aktivstoffer og metabolitter er angivet, som målte (fund > kvantifikationsgrænsen) (M) og spor af fund (S) i figuren (fund mellem detektionsgrænse og kvantifikationsgrænse).

I eksemplet fra forsommeren 2020 (4. juni) fra Spjald oplandet er der også konstateret en række fund af pesticider både i overfladisk afstrømning og i vandløbet (figur 4). Der er i mange tilfælde igen et sammenfald mellem fund i vandet i overfladisk afstrømning og i selve vandløbet. Herbicider fundet i højeste

koncentrationer i overfladisk afstrømning og vandløb er glyphosat (0,63 og 22 µg/l) og dens metabolit AMPA (0,46 og 4,3 µg/l), samt diflufenican (0,01 og 2,4 µg/l) og MCPA (0,008 og 2,2 µg/l). Af fungicider er der fundet azoxystrobin (0,021 og 0,013 µg/l), boscalid (0,089 og 0,02 µg/l) og fluopyram (0,01 og 0,16

µg/l). Endelig er der konstateret fund af et insekticid nemlig imidacloprid (0,013 og 0,001 µg/l) (figur 4). De højeste koncentrationer er generelt fundet i vandløbet under denne hændelse, hvilket viser, at der er bidrag fra andre marker med overfladisk afstrømning og/eller de kendte bidrag fra makropore transport



Figur 4: Hændelse med overfladisk afstrømning fra mark i Spjald oplandet den 4. juni 2020. Under hændelsen er der udtaget 24 vandprøver fra mark og vandløb over et tidsrum på ca. 5 timer. Der er så udvalgt og puljet i alt fire vandprøver (I-IV) til analyse af pesticider gennem hændelsen. I figur er vist både overfladisk afstrømning og vandføring i vandløbet, samt forekomsten af de forskellige pesticider fundet i vandprøverne opdelt på herbicider, fungicider og insekticider. De fundne aktivstoffer og metabolitter er angivet, som de målte (> kvantifikationsgrænsen) (M) og spor af fund (S) i figuren.

gennem jord til dræn, der også kan transportere pesticider hurtigt frem til vandløb. Igen er syv af de fundne stoffer i overfladisk afstrømning og vandløb, på top 20 listen over de mest anvendte pesticider i landovervågningsoplandene i 2020 (tabel 2).

### Hvor stort er tabet af pesticider?

I hændelsen den 4. juni 2020 er der beregnet et tab af glyphosat med overfladisk afstrømning fra mark, der svarer til 0,42 mg/ha, mod 0,15 mg/ha fra hele oplandet under prøvetagningen i fase II starten af hændelsen (figur 4). Under den lange faldende fase 4 af hændelsen den 4. juni 2020 i figur 4 er de tilsvarende glyphosat-tab beregnet til henholdsvis 1,6 mg/ha og 22,6 mg/ha. For fungicidet boscalid er der i fase II beregnet et tab på 0,055 mg/ha fra mark mod 0,00017 mg/ha fra hele oplandet. De tilsvarende tal for fase 4 er beregnet til 0,26 mg/ha og 0,038 mg/ha. Eksemplerne viser tydeligt, at overfladisk afstrømning for begge pesticider i den første del af en afstrømningshændelse kan have stor betydning for pesticider målt i vandløb, selvfølgelig afhængig af udbredelsen af overfladisk afstrømning i oplandet. Senere i afstrømningshændelsen er det andre kilder, som dræn, der stiger i betydning i tilfældet

med glyphosat, mens overfladisk afstrømning stadigvæk kan have stor betydning for forekomsten af boscalid i vandløb.

Det samlede tab af glyphosat under den ca. 5 timers regnhændelse den 4 juni er opgjort til 3,6 mg/ha i overfladisk afstrømning og 24,5 mg/ha i vandløbet. De tilsvarende tal for boscalid er henholdsvis 0,31 mg/ha og 0,040 mg/ha. Sammenholdes tabet under denne ene regnhændelse med den gennemsnitlige anvendelse i LOOP oplandene vist i tabel 2 udgør det for glyphosat 0,001% og 0,01% af den anvendte mængde aktivstof i hele året 2020. For boscalid er tabet af udbragt mængde aktivstof meget mindre nemlig henholdsvis 0,003% og 0,0003%.

I begge de viste hændelser findes der også spor eller målinger af i dag forbudte pesticider over kvantifikationsgrænsen for det enkelte stof. Det drejer sig f.eks. om terbutylazin, som ikke er solgt siden 2008 i Danmark, samt dets nedbrydningsprodukt terbutylazinethyl.

### Er der match til fund i vandløb?

I vores målinger er der et godt match mellem fund af pesticider i overfladisk afstrømning og i vandløbet. Det peger på at overfladisk afstrømning spiller en rolle for pulsforekomster

af pesticider i vandløb. I eksemplet fra den 4. juni 2020 i Spjald oplandet er det især aktivstofferne boscalid, imidacloprid og azoxystrobin, der har en meget højere koncentration i overfladisk afstrømning end målt i vandløbet. De fleste af de fundne aktivstoffer af pesticider fundet i overfladisk afstrømning har en forholdsvis stor affinitet for binding til organisk stof (høj sorptionskoefficient  $\log K_{ow} > 2$ ). En undtagelse er MCPA, som ofte er fundet i nedbør /8/, samt glyphosat og AMPA, som begge kan bindes til jordens lerkomplekser.

De fleste af de fundne pesticider i vandløb i denne undersøgelse, er også blevet fundet i overvågningen af vandløb /8/. I både kontrol- og operationel overvågning i perioden 2014-2019 er de hyppigst fundne pesticider glyphosat (fundprocent i kontrolovervågningen: 76 %), AMPA (fundprocent i kontrolovervågningen: 85 %), MCPA (fundprocent i kontrolovervågningen: 34 %), imidacloprid (fundprocent i operationel overvågning): 25 %) og prosulfocarb (fundprocent i kontrolovervågningen: 15 %) /8/.

### Diskussion og perspektiver

I det første år af SurfPest projektet har vi konstateret en forholdsvis hyppig forekomst af overfladisk afstrømning fra vores forsøgs-

marker. Således blev omfanget af den overfladisk afstrømning fra vores stationsmarker beregnet til at udgøre 50-100 mm, fra vores målte dele af forsøgsmarkerne i den våde vinter 2019-2020.

I undersøgelsen fokuserer vi på at måle og kvantificere betydningen af den overfladiske afstrømning i de meget korte perioder, hvor overfladisk afstrømning transporterer pesticider direkte fra markerne i til vandløb. Vores parallelle målinger af pesticidindholdet i vandløb afdækker derfor også de pulsforekomster, som i andre danske undersøgelser er fundet både at medvirke til flest stoffund, og afdække de maksimale koncentrationer af pesticider /8,9/.

Dette er vigtigt ud fra et økologisk perspektiv, da pulsforekomster af pesticider er påvist at kunne give både direkte og indirekte påvirkninger på vandløbets smådyr, der anvendes som en af indikatorerne for den økologiske tilstand i Vandplanerne /9,10/. Så det må forventes, at påvirkningen af dyrelivet især finder sted under kraftige regnskyl, og især når disse indtræffer i dagene efter sprøjtning på markerne. Så kan regnvandet nemlig transportere en del af pesticiderne med sig gennem porer i jorden til drænrør, eller med overfladisk afstrømning af vand ud i vandløbene.

Overfladisk afstrømning ser derfor ud til at være en vigtig og hidtil overset transportvej for pesticider til vandløb. Både de gamle, nu forbudte pesticider fra markjorden, og en række af de nuværende godkendte pesticider, optræder i de korte hændelser med overfla-

disk afstrømning fra markerne, der falder sammen med pesticidpuls i vandløb.

I projektet fortsætter vi målingerne af overfladisk afstrømning frem til og med vinteren 2022/23. Vi vil i den sammenhæng også forsøge at anvende vores kontinuerede sensormålinger til modelmæssigt, at kortlægge omfanget af overfladiske afstrømning i et helt opland.

## Referencer

- /1/ Kronvang, B., Ovesen, N.B., Zak, D. & Heckrath, G. 2020. Overfladisk afstrømning fra marker. *Vand & Jord* 27(1): 32-35.
- /2/ Rubek, F., Scharling, M. og Cappelen, J. 2020. Danmark Klima 2019. Danmarks Meteorologiske Institut, Rapport 20-01, 80 s.
- /3/ Andersen, H.E., Andersen, Kronvang, B, Larsen, SE, Hoffmann, CC, Jensen, TS & Rasmussen, EK 2006, Climate-change impacts on hydrology and nutrients in a Danish lowland river basin, *Science of the Total Environment* 365: 223-237.
- /4/ Felding, G., Mogensen, B.B., Sørensen, J.B. and Hansen, A.C. 1997. Surface runoff of pesticides from farmland to streams and lakes. *Bekæmpelsesmiddel-forskning fra Miljøstyrelsen* Nr. 29, 76 s.
- /5/ Boutrup, S. (red.) 2006. Miljøfremmede stoffer og tungmetaller I vandmiljøet. Tilstand og udvikling 1998-2003. Faglig rapport fra DMU Nr. 585.
- /6/ Boutrup et al., 2021. Miljøfarlige forurenende stoffer i vandmiljøet. NOVANA. Tilstand og udvikling 2008-2019. DEC AU Videnskabelig rapport Nr. 466, 288 s.
- /7/ Rasmussen, J, Wiberg-Larsen, P, Baatrup-Pedersen, A, Monberg, RJ, McKnight, US & Kronvang, B 2011, Ny viden om effekter af pesticider i vandløb, *Vand & Jord*, vol. 28 (4): 143-147.

/8/ McKnight U.S., Rasmussen, J.J., Kronvang, B., Binning, P.J. and Bjerg, P.L. 2015. Sources, occurrence and predicted aquatic impact of legacy and contemporary pesticides in streams. *Environmental Pollution* 200: 64-76.

/9/ Rasmussen et al., 2015. The legacy of pesticide pollution: An overlooked factor in current risk assessments of freshwater systems. *Water Research* 84: 25-32.

/10/ C. Jansson, J. Kreuger "Multiresidue analysis of 95 pesticides at low nanogram/liter levels in surface waters using online preconcentration and high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry" *J AOAC Int.* Nov-Dec 2010; 93(6):1732-47.

BRIAN KRONVANG er professor ved Institut for Ecoscience, Aarhus Universitet, Vejlsovej 25, 8600 Silkeborg. E-mail: BKR@ecos.au.dk

NIELS B. OVESEN er akademisk medarbejder og hydrolog ved Institut for Ecoscience, Aarhus Universitet, Vejlsovej 25, 8600 Silkeborg. E-mail: NBO@ecos.au.dk

TINA HOULBORG er akademisk medarbejder ved Institut for Ecoscience, Aarhus Universitet, Vejlsovej 25, 8600 Silkeborg. E-mail: TH@ecos.au.dk

DOMINIK ZAK er seniorforsker ved Institut for Ecoscience, Aarhus Universitet, Vejlsovej 25, 8600 Silkeborg. E-mail: DOZ@ecos.au.dk

HENRIK JERNSTEDT is a chemist at the organic environmental chemistry laboratory, Department of Aquatic Sciences and Assessment, Swedish University of Agricultural Sciences, Lennart Hjelms väg 9, Box 7050, 750 07 UPPSALA. E-mail: Henrik.jernstedt@slu.se

SOFIE GYRITIA MADSEN VAN'T VEEN er Erhvervs PhD studerende ved Aarhus Universitet og EnviDan, Vejlsovej 23, 8600 Silkeborg. SMV@envidan.dk