

NYE STOFFER I OVERVÅGNINGEN HERUNDER HORMONER, PATHOGENER OG PESTICIDER

Seniorforsker Jeanne Kjær (1)

Ph.d.-studerende Tina Bech (1)

Preben Olsen (3)

Martin Hansen (3)

Forskningsprofessor Carsten Suhr Jacobsen (1 og 4)

1 GEUS, De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland

2 Institut for Agroøkologi, Aarhus Universitet

3 Institut for Farmaci og Analytisk Kemi, Københavns Universitet

4 Institut for Grundvidenskab og Miljø, Københavns Universitet

ATV JORD OG GRUNDVAND

Nye stoffer

Møde 12. oktober 2011

RESUME

Dansk grundvand er kilden til næsten al produktion af drikkevand i Danmark. Grundvands- overvågning er derfor vigtig for at sikre forbrugeren rent drikkevand også i fremtiden. Grund- vandet overvåges for påvirkning fra en lang række uorganiske og organiske forureningskom- ponenter, herunder pesticider. Der kommer imidlertid løbende nye pesticider på markedet, og dermed er der en risiko for, at nogle af disse overses i overvågningen. Tilsvarende kan der findes en række øvrige forureningskomponenter, der har været overset, eller hvor man ikke har haft tilstrækkeligt gode teknikker til at måle deres forekomst. Et eksempel på sådan- ne forureningskomponenter er naturlige hormoner og patogene bakterier fra husdyrgødning- en, hvis bortskaffelse har igennem mange år har været debatteret med hensyn til miljøbe- lastningen af atmosfæren og vandmiljøet med makronæringsstoffer. Hvorvidt andre kompo- nenter i husdyrgødning udgør et problem for vandmiljøet er imidlertid ikke undersøgt.

På mødet præsenteres seneste monitorings- og forskningsresultater med henblik på at be- lyse,

- 1) hvilke af de godkendte pesticider der giver anledning til en uacceptabel udvaskning til grundvandet, og derfor bør medtages i overvågningsprogrammerne.
- 2) hvorvidt steroid østrogener samt patogene bakterier fra nedfældet gylle kan være en potentiel forureningskilde for vandmiljøet.

PESTICIDER

Det nationale overvågningsprogram GRUMO har til formål, at give et billede af tilstanden i det danske grundvand. Filtrene i programmet har derfor tidligere været placeret forholdsvis dybt, og de udtagne vandprøver repræsenterede primært det "gamle" grundvand, der indvin- des til drikkevand, mens overvågningen i dag i overvejende grad monitorer højtliggende grundvand som dog stadig kan have en betydelig alder. Det er derfor vanskeligt at anvende disse resultater til at vurdere, om der i dag fortsat sker en uacceptabel påvirkning af vores grundvand med f.eks. pesticider. Dels fordi mange af de påviste pesticider er blevet forbudt eller trukket tilbage fra markedet op gennem 90'erne, og dels fordi sprøjtepraksis i tidens løb har ændret sig. I dag er der således en tendens til at anvende en noget lavere dosering pr. ha. Resultaterne af grundvandsovervågningen peger imidlertid på, at det yngste vand, pri- mært beliggende ned til 10 meter under terræn, er kraftigt påvirket af pesticider. I perio- den 1990-2009 er der fundet pesticider i ca. 50 % af de undersøgte filtre, og grænseværdien var overskredet i ca. 20 % af disse filtre. Disse fundandele viser, hvor stor en del af grund- vandet som en eller flere gange i perioden 1990-2009 har indeholdt et eller flere af disse stoffer. (www.grundvandsovervaagning.dk .)

For at sikre at de pesticider, der i dag anvendes, ikke bliver udvasket til grundvandet i uac- ceptable koncentrationer, blev projektet "Varslingssystem for udvaskning af Pesticider til grundvandet" (VAP) iværksat i 1998. VAP er et omfattende monitoringsprogram, der under- søger udvaskning af pesticider anvendt i landbrug under reelle markforhold. Programmet har til formål at undersøge, om godkendte pesticider eller deres nedbrydningsprodukter – ved regelret brug – udvaskes til grundvandet i koncentrationer over grænseværdien og derigen- nem udvide det videnskabelige grundlag for danske myndigheders (Miljøstyrelsen) procedu-

rer for regulering af sprøjtemidler. Resultaterne anvendes ligeledes til at vurdere, hvorvidt der er nye stoffer, der bør medtages i GRUMO.

Resultater

Udvaskningsrisikoen for 42 pesticider og 41 nedbrydningsprodukter er således op til i dag undersøgt på fem marker, der har en størrelse på mellem 1,1 og 2,4 ha. Undersøgelsen bygger på monitoringsresultater henholdsvis repræsenterende fund i en meters dybde (indhentet via dræn og sugeceller) og fund i grundvandsmoniteringsfiltre (1.5-4.5 meter under terræn, herefter m u.t.). Resultater for hele monitoringsperioden 1999-2010 viser følgende:

- Af de 42 pesticider, der er blevet udbragt, blev 11 pesticider eller nedbrydningsprodukter heraf (clopyralid, chlormequat, desmedipham, fenpropimorph, florasulam, iodosulfuron-methyl-natrium, linuron, metsulfuron-methyl, thiamethoxam, tribenuronmethyl og triasulfuron) **ikke** fundet udvasket i løbet af den samlede monitoringsperiode.
- 14 af de udbragte stoffer eller nedbrydningsprodukter heraf gav anledning til en markant udvaskning. Følgende stoffer blev udvasket til dræn eller sugeceller, beliggende i ca. 1 meters dybde i gennemsnitskoncentrationer over 0,1 µg/l:
 - *azoxystrobin* og dets nedbrydningsprodukt *CyPM*
 - *bentazon*
 - *CL153815* (nedbrydningsprodukt af picolinafen)
 - *pirimicarb-desmethyl-formamido* (nedbrydningsprodukt af pirimicarb)
 - *propyzamid*
 - *tebuconazol*
 - *glyphosat* og dets nedbrydningsprodukt *AMPA*
 - **PPU** (nedbrydningsprodukt af rimsulfuron)
 - **bifenox-syre** (nedbrydningsprodukt af bifenox)
 - **ethofumesat**
 - **TFMP** (nedbrydningsprodukt af fluazifop-P-butyl),
 - *metamitron* og dets nedbrydningsprodukt **metamitron-desamino**
 - **metribuzin-desamino-diketo** og **metribuzin-diketo** (nedbrydningsprodukter af metribuzin)
 - **terbuthylazin** og dets nedbrydningsprodukter **desethyl-terbuthylazin**, *2-hydroxy-desethyl-terbuthylazin*, and *2-hydroxy-terbuthylazin*

For de pesticider eller nedbrydningsprodukter heraf fremhævet med *kursiv* var udvaskningen primært begrænset til 1 m.u.t., hvor de blev fundet hyppigt i dræn eller sugeceller. Selvom hovedparten af stofferne blev fundet i koncentrationer over 0,1 µg/l i grundvandsfiltrene, var antallet af overskridelser få (mindre end 5 pr. mark). Pesticider markeret med **fed** blev derimod udvasket til grundvandsfiltrene i en større grad. På nær PPU blev samtlige stoffer relativt hyppigt fundet i koncentrationer over 0,1 µg/l i grundvandsfiltrene, hvor koncentrationer over 0,1 µg/l blev fundet mere end seks måneder efter udbringning.

Om end der kun var enkelte prøver, som indeholdt mere end 0,1 µg/l PPU, blev der igennem en toårig periode fundet PPU i grundvandet i koncentrationer tæt på de 0,1 µg/l, hvilket bekræfter den høje persistens af PPU i jord og grundvand. Gentagne udbringninger af rimsulfuron kan potentielt forurene det allerøverste grundvand. Glyphosat er blevet udbragt flere gange de lerede forsøgslokalteter. På en af disse marker, er der igennem

de seneste år konstateret et stigende antal fund af glyphosat i grundvandsfiltrene. To gange har markante nedbørshændelse samt snesmeltning forårsaget udvaskning af glyphosat til grundvandsfiltrene i koncentrationer over 0,1 µg/l mere end to år efter udbringning.

- Andre 17 stoffer gav anledning til udvaskning. Selv om flere af disse stoffer i én meters dybde ofte blev fundet i koncentrationer over 0,1 µg/l, var der ikke tale om, at udvaskningen som årsmiddel oversteg 0,1 µg/l. Stofferne blev heller ikke fundet i grundvandsfiltrene i koncentration over 0,1 µg/L.

STEORIDE ØSTROGENER

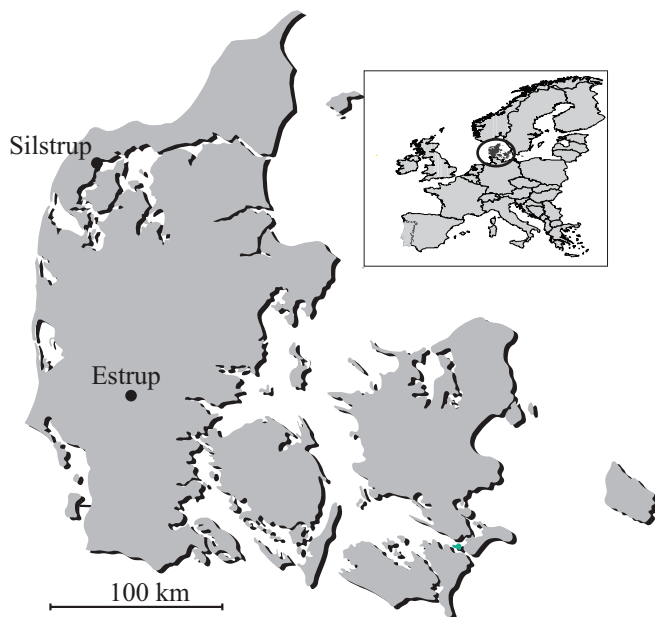
Søer og orner har en naturlig produktion af kønshormoner, som de udskiller i gyllen. Blandt disse er østroget 17β-østradiol (E2) og dets nebrydningsprodukt østron (E1) er meget potente med effektgrænser for kønsforstyrrende effekter på helt ned til 3 ng E2/l og 5 ng E1/l for fisk og padder (Young et al 2006).

Dansk landbrug har oplevet en kraftig forskydning i svineproduktionens struktur. Samtidig med at den samlede svineproduktion er steget, er antallet af bedrifter gået kraftig tilbage og produktionen blevet mere specialiseret. Indholdet af hormonstoffer i gylle vil være størst i de produktioner, der har en specialiseret produktion af smågrise (sobesætninger) og mindre i gylle fra slagtesvinproduktion. Hidtil har man regnet med, at østrogenene blev bundet til jorden eller nedbrudt og dermed forsvandt i løbet af få uger efter, at dyrene havde udskilt dem. Kolonneforsøg med jord i naturlig lejring har imidlertid vist, at når gyllen nedfældes i jorden, kan østrogenene udvaskes til drændybde (Lægdsmand et al. 2005).

På den baggrund besluttedes det at undersøge, hvorvidt steroid østrogen og bakterier i nedfældet gylle - under reelle feltforhold - kan udvaskes til vandmiljøet gennem opsprækket moræneler.

Resultater

Gylle blev nedfældet på to drænedede forsøgsmarker og udvaskning af østrogen til dræn blev fulgt igennem et år. Forsøgsmarkerne Silstrup og Estrup (Figur 1) er to af de 5 marker, der indgår i VAP (Lindhardt et al. 2001, Kjær et al. 2005). Monitoringen omfatter analyser af det afstrømmende drænvand. Efter udbringning af gylle blev prøverne udtaget flowproportionalt i forbindelse med kraftige afstrømningshændelser (når der blev registreret en markant stigning i drænvandsafstrømningen).



Figur 1. Placering af forsøgsmarkerne Silstrup and Estrup.

Resultaterne viser, at udvaskning af østrogenener fra nedfældet gylle kan være en forureningskilde for vandmiljøet. E1 blev udvasket fra rodzonen (dvs. udvaskning til drændybde, ca. 1 m.u.t) i koncentration der oversteg effektkoncentrationen med en målt max. koncentration på 68 ng/l. Op til tre og syv måneder efter udbringning blev E1 fundet i høje koncentrationer i det afstrømmende drænvand

På Estrup blev der den 19. april med gyllen nedfældet 0,4 g østrogen-ækv/ha. I de efterfølgende 9 dage faldt der ingen regn. De første nedbørshændelser i maj satte gang i drænafstrømningen og forårsagede en hurtig udvaskning af E1, som blev fundet første gang 2. maj, 14 dage efter udbringning. Udvasningen fortsatte sommeren igennem, hvor E1 blev fundet i samtlige af de 5 analyserede prøver. Tre måneder efter udbringning blev der fundet op til 11 ng/l. E2 blev fundet i enkelte af de analyserede prøver, dog i lavere koncentrationer, alle under 1 ng/l.

På Silstrup blev der den 23. april med gyllen nedfældet 1.7 g østrogen-ækv/ha. Udbringningen blev efterfulgt af 6 tørre dage, hvorefter der i starten af maj kom nedbør. Sommeren igennem løb der ikke vand i drænene, hvorfor prøvetagning ikke var mulig før ultimo november henholdsvis 7 og 3 måneder efter den første og anden udbringning. Den lange opholdstid til trods blev E1 udvasket i høje koncentration og prøver udtaget den 27. november indeholdt således 68 ng/l E1, hvilket er væsentligt over effektgrænsen. E2 blev kun fundet i en enkelt prøve i en lav koncentrationer og under effektgrænsen.

TETRACYKLINRESISTENE BAKTERIER

Væksten i landbrugets antibiotikaforbrug har i den offentlige debat i længere tid været kritiseret og der er eksempler på, at der blandt de personer, der arbejder i staldene er forekomst af multiresistente bakterier som MRSA. I netavisen "Dagens Medicin" refereres en overlæge ved Odense Universitetshospital for flere tilfælde der kun vanskeligt kunne behandles (<http://www.dagensmedicin.dk/nyheder/2010/06/04/danskere-ved-landbrug-livs/index.xml>).

Tetracyclin er et bredspektret antibiotika og bruges udbredt især i svinebesætninger. Da resistens mod tetracyclin i almindelig landbrugsjord normalt ligger på et lavt niveau, har man kunne bruge tetracyclinresistens til at følge vækst og spredningen af tetracyclinresistente bakterier i jordprøver (Bech et al 2010). I Bech et al (2010) blev det vist, at en laboratoriestamme af salmonella kunne udvaskes gennem store monolitter. Spørgsmålet er imidlertid altid, hvad der vil ske der, når der skaleres op til markforhold.

På den baggrund besluttedes det at undersøge, hvorvidt **tetracyclinresistente bakterier** i nedfældet gylle - under reelle feltforhold - kan udvaskes til vandmiljøet gennem opsprækket moræneler.

Resultater

For at fastlægge baggrundsniveauet gennemførtes først en undersøgelse af antallet af tetracyclinresistente bakterier i drænvand under VAP-markerne i Estrup og Silstrup (Figur 1) gennem hele året 2008. I de mere end 30 analyserede drænprøver, der blev "udpladet" ufortyndet, fandtes kun én gang, en enkelt koloni hvilket viste at baggrundsniveauet af tetracyclinresistente bakterier i ikke-gylle-påvirket drænvand var ganske lavt. I 2009 blev drænvandsprøver fra markerne analyseret igen på samme måde, men nu var der blevet kørt gylle fra to svinebesætninger ud på markerne. Gyllen blev ikke specielt udvalgt efter, hvorvidt der var mange tetracyclinresistente bakterier. Analyser viste efterfølgende at gyllen omkring 1 % af det totale antal bakterier var tetracyclinresistente . Når gyllen blev udbragt på jorden indeholdt jorden omkring 10^4 tetracyclinresistente bakterier per gram jord (regnet i pløjelagets dybde).

I en lang periode efter den første gylleudbringning faldet der ingen regn. , Først ca. en måned efter udbringningen faldt der endelig en smule regn, og der kom afstrømning i drænene. Ved denne første hændelse blev der målt ganske få kolonier i.e. max 7 tetracyclinresistente bakterier per ml. Ved efterårsudbringningen af gylle regnede det efter blot 10 dage hvilket gav op til 130 tetracyclinresistente bakterier per ml drænvand.

Diskussion

Et vigtigt resultat af undersøgelserne er, at bakterieforurening af drænvandet sker i såkaldte "pulse", afhængig af hvornår der sker en afstrømning. Da bakterierne dør ud relativt hurtigt i overfladen af jorden (T90 er 26 dage for tetracyclinresistente bakterier i jord/gylle blandingen fra Estrup) er det sandsynligt, at hovedparten af den forurening der sker af en opsprækket grundvandsakvifer sker på én gang. Hvis man f.eks. går ud til en forsyningsboring og tager en prøve flere dage efter man har konstateret en forurening i anlægget, er det derfor usandsynligt, at man vil kunne finde høje niveauer af bakterierne, selvom de godt kan have været til stede tidligere. Et typisk eksempel på sårbare vandforsyninger er derfor brønde på områder med opsprækket ler (som på Lolland og Falster), samt kalkakviferer under opsprækket ler (som ved Køge).

REFERENCER

Bech, T.B., Johnsen, K., Dalsgaard, A., Laegdsmand, M., Jacobsen, O.H. and Jacobsen C.S. (2010) Transport and distribution of *Salmonella enterica* serovar Typhimurium in loamy and sandy soil monoliths with applied liquid manure. *Applied and Environmental Microbiology* 76:710-714.

Kjær, J.; Olsen, P., Barlebo, H. Ingerslev, F.; Bach, K. Halling, B. (2007): Leaching of estrogenic hormones from manure treated field sites, *Environ. Sci. Technol.* 41(11); 3911-3917

Lindhardt, B., Abildtrup, C., Vosgerau, H., Olsen, P., Torp, S., Iversen, B.V., Jørgensen J.O., Plauborg F., Rasmussen. P. and Gravesen, P. (2001): The Danish Pesticide Leaching Assessment Program: Site characterisation and Monitoring design, Geological Survey of Denmark and Greenland, September 2001.

Lægdsmand, M. and H.R. Andersen. 2005. Can steroid estrogens from slurry leach to drains and groundwater? 1 p. SETAC Europe 15th Annual Meeting, 22-26 Maj 2005. Lille, France. Abstract. Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Europe.

Young, W. F.; Whitehouse, P.; Johnsen, I.; Sorokin, N. (2006): Proposed predicted-no-effect-concentration (PNECs) for Natural and Synthetic Steroid Oestrogens in Surface Waters; WRc-NSF report No: EA5098; Environmental Agency R&D Dissemination Centre: United Kingdom, 2006.