



Cocktail effekter af pesticider i vandmiljøet

Nina Cedergreen, lektor i Økotoksikologi på LIFE,
Københavns Universitet



“Venstre: Unødvendigt med mere forskning i pesticidcocktails

Mere forskning i giftige pesticidcocktails er unødvendigt. Nu skal der gøres noget ved problemet, mener Venstre. Dansk forsker advarer om, at vi ikke kender koncentrationen i danske vandløb”

Af [Marie Brogaard](#), fredag 12. jun 2009 kl. 10:08 I Ingeniøren



Hvad ved vi?

1. Miljøet bliver udsat for kemiske blandinger
2. Den samlede effekt af disse blandinger kan estimeres (forudsat af kemikalierne ikke påvirker hinandens virkning)

Hvad ved vi ikke (nok om)?

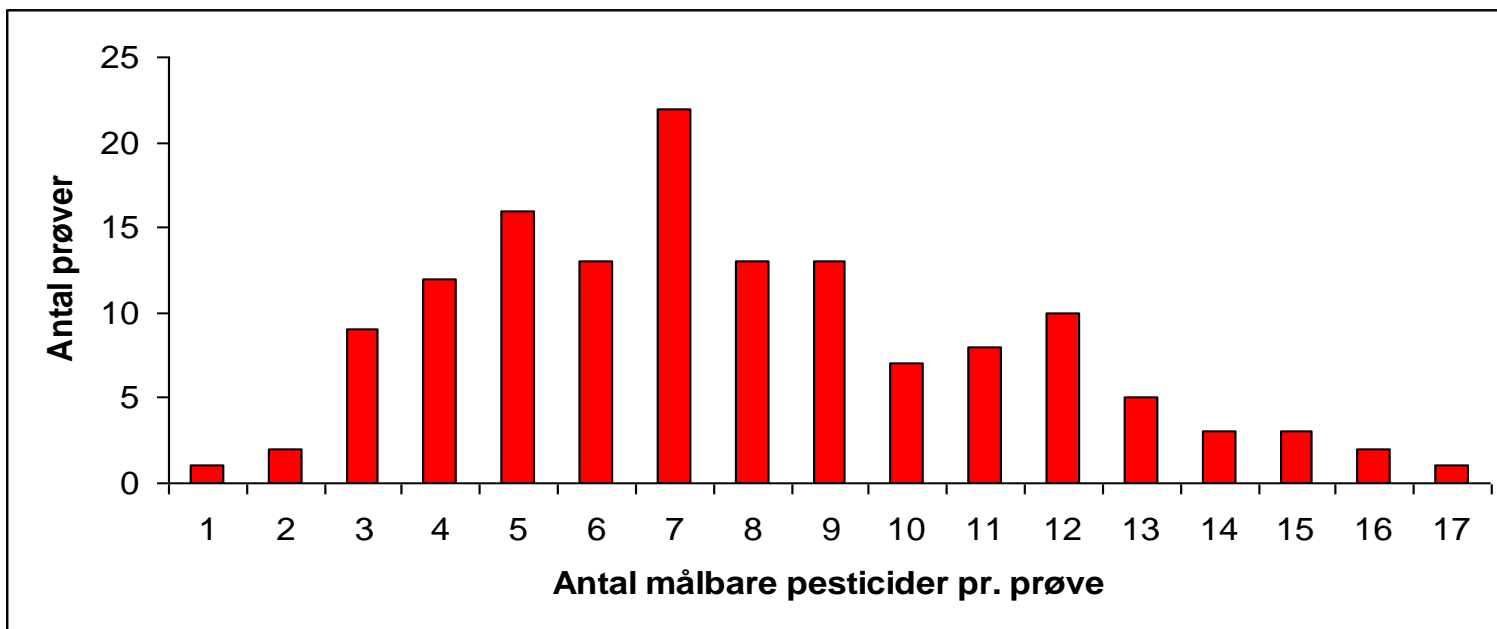
1. Hvad findes derude? (Man finder hvad man kikker efter...-NOVANA)
2. Og hvor kommer det fra?
3. Hvilke kemikalier er de udslagsgivende for giftigheden?
4. Hvor og hvornår er kemikalie-påvirkningen kritisk for miljøkvaliteten?
5. Er synergi et problem?
6. *Og meget andet!*

Hvad kan vi gøre?



Pesticider i vandmiljøet

I over 50% af de positive prøver blev der fundet > 7 pesticider (NOVA data: 2000-2002). Der blev testet for i alt 75 pesticider og pesticid-rester. –Primært herbicider.





Effekten af cocktails

Man kan udregne den samlede kemiske belastning af en blanding overfor en organisme ved at lægge koncentrationerne, korrigeret for deres giftighed, sammen:

$$\frac{C_a}{EC_{xa}} + \frac{C_b}{EC_{xb}} \dots\dots \frac{C_n}{EC_{xn}} = \Sigma TU$$

Derefter kan man beregne den omtrentlige giftigheden af blandingen v.h.a. en dosis-respons model:

$$\text{Response} = \frac{d}{1 + \left(\frac{x}{EC_{50}}\right)^b} = \frac{d}{1 + \Sigma TU^b}$$

Metoden hedder Koncentrations Addition og virker for kombinationer af langt de fleste stoffer...



Effekten af cocktails

Vi kan altså beregne effekten af cocktails, forudsat vi ved hvilke potentielt giftige stoffer, der er tilstede!

Beregningerne bliver foretaget på baggrund af toksicitets data på standard organismer.

Det antages at resultaterne kan ekstrapoleres til økosystemer,- men det er primært kun "mikro-økosystemer" der er testede indtil videre.

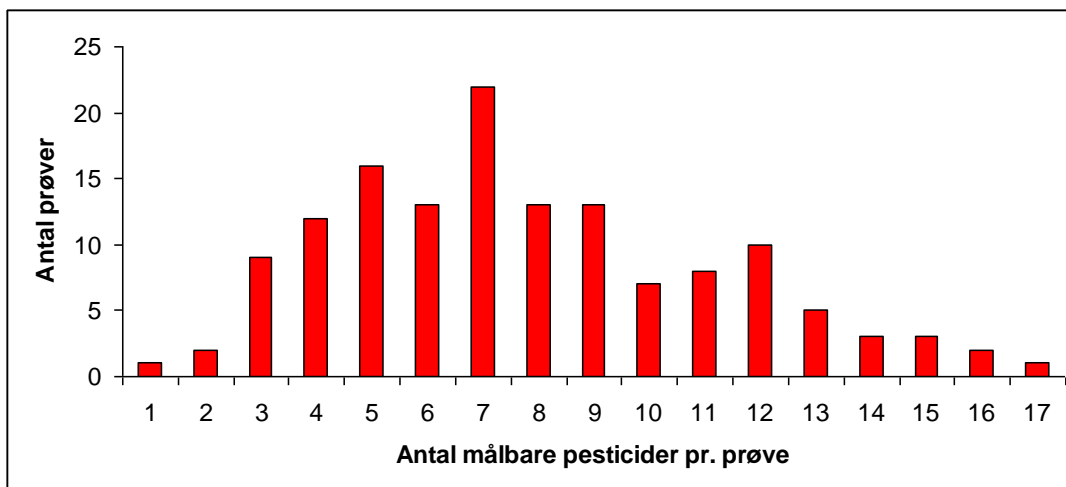
Beregningerne kan dog godt bruges i en risikovurderings sammenhæng, hvor sikkerhedsfaktorer tager højde for diverse usikkerheder.



Hvad findes derude?

NOVANA: det Nationale program for Overvågning and Vandmiljø og Naturen har fra 1989-2009 monitoreret ca. 45 pesticider og nedbrydningsprodukter i overfladevand (o.m.a.)

Disse er næsten alle vandopløselige herbicider og optræder i koncentrationer langt under hvad der giftigt for vandplanter.





Hvad findes derude?

Tyske kilder
finder også
insekticider
og
svampemidler
både fra
**afstrømnings-
hændelser**
og fra
rensningssan-
læg, der
samler vand
fra befæstede
arealer.

(Liess et al,
1999) ->

Table 2. Concentrations of different insecticides in sediments and water phase of head-water streams in agricultural areas [$\mu\text{g l}^{-1}$ water, $\mu\text{g kg}^{-1}$ sediment (dw)]

Substance	Medium	Concentration	Refs
Organochlorines			
Disulfoton	water-river	0.4	(Spalding and Snow, 1989)
Endosulfane	water-river	18.0	(Wauchope, 1978) ^a
Lindane	water-river	0.8	(Gomme <i>et al.</i> , 1991)
Lindane	water-river (1 h)	0.20	(present study)
Lindane	sediment-river	5.8	(present study)
Lindane	susp. matter (14 d)	15.1	(present study)
Organophosphates			
Diazinone	water-river	0.07	(Wan <i>et al.</i> , 1994)
Dimethoate	water-river	0.27	(Wan <i>et al.</i> , 1994)
Parathion-ethyl	water-river	0.17	(Wan <i>et al.</i> , 1994)
Parathion-ethyl	water-river (1 h)	6.0	(present study)
Fensulfothion	water-river	0.08	(Wan <i>et al.</i> , 1994)
Parathion-methyl	water-lake	0.49	(Cooper, 1991)
Parathion-methyl	water-river	274	(Wauchope, 1978)
Diazinone	sediment-river	16.0	(Wan <i>et al.</i> , 1994)
Parathion-ethyl	sediment-river	8.95	(Cooper, 1991)
Parathion-ethyl	sediment-river	8.7	(present study)
Fensulfothion	sediment-river	9.0	(Wan <i>et al.</i> , 1994)
Parathion-ethyl	susp. matter	13.0	(House <i>et al.</i> , 1992)
Parathion-ethyl	susp. matter (14 d)	50.8	(present study)
Parathion-ethyl	susp. matter (1 h)	51.6	(present study)
Pyrethroids			
cis-Permethrin	water-river	0.47	(House <i>et al.</i> , 1991)
Cypermethrin	water-river	1.7	(Crossland <i>et al.</i> , 1982)
Cypermethrin	water-lake	3.0	(Hill, 1989)
Fenvalerate	water-river (1 h)	6.2	(present study)
Fenvalerate	water-lake	0.11	(Cooper, 1991)
Permethrin	water-lake	0.13	(Cooper, 1991)
Deltamethrin	sediment-river	37.5	(House <i>et al.</i> , 1991)
Fenvalerate	sediment-river	3.6	(House <i>et al.</i> , 1991)
Fenvalerate	sediment-river	10.9	(Cooper, 1991)
Fenvalerate	sediment-river	10.9	(present study)
Fenvalerate	susp. matter (14 d)	71.0	(present study)
Fenvalerate	susp. matter (1 h)	302	(present study)

The presented values of the present study are maximum concentrations and do not match in time.
^awith original references.



Hvad findes derude?

Tyske kilder finder også insekticider og svampemidler både fra afstrømningshændelser og fra **rensningsanlæg**, der samler vand fra befæstede arealer.

(Berenzen et al, 2003) ->

Table 1. Survey of publications containing data on pesticides in the outflow from wastewater treatment plants (WWTP).

Total number of WWTP	Number of WWTP with detection of			Sampling		Max. Concentration (µg/L)		ref.	
	H	F	I	period / date	Type		WWTP- effluent		downstream
					C	P			
2	2	-	-	1 year	x		isoproturon: 42.0	n.m.	a
3	3	-	-	May - June	x		metamitron: 9.4	n.m.	b
n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	lindane: 0.06	n.m.	c
28	28	1	1	April - May	x		metamitron: 29.8	n.m.	d
1	11	-	-	April - July	x		metamitron: 9.4	n.m.	e
1	1	-	-	April - May	x		isoproturon: 28.0*	isoproturon: 6.6	f
1	-	-	1	August		x	lindane: 0.12	lindane: 0.03	g
5	4	5	1	May - June.		x	isoproturon: 3.9	isoproturon: 3.6	h

H = herbicides; F = fungicides; I = insecticides; C = composite; P = peak; n.i. = no information; n.m. = not measured; ref. = reference; * = calculated. a = Nitschke and Schüssler (1998); b = Seel et al. (1994); c = Stangroom et al. (1998); d = Seel et al. (1996); e = Neumann et al. (2002); f = Fischer et al. (1996); g = Cousins et al. (1995); h = this study.



Hvad findes derude?

Table 2. Measured maximal pesticide concentrations (number of positive detections) in the wastewater treatment plant (WWTP) outflows.

	WWTPs (effluent samples ^a)					Application ^b		LC50 _{48h}
	1	2	3	4	5	Rate[g/ha]	period	<i>D. magna</i> µg/L ^c
Insecticides								
β-Cyfluthrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8	May/June	0.00014
λ-Cyhalothrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7	May/June	0.36
α-Cypermethrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8	May/June	0.2
Fenvalerate	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8	May/June	0.62
Parathion-ethyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	146	May/June	1.43
Pirimicarb	0.05 (1)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	150	May/June	16
Fungicides								
Azoxystrobin	0.20 (5)	0.30 (5)	n.d.	0,05 (1)	0.20 (6)	250	May	230
Epoxiconazole	0.05 (4)	0.05 (1)	n.d.	0.20 (1)	0.20 (6)	100	May	8,700
Fenpropimorph	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	750	May	2,400
Kresoxim-methyl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	115	May	168
Tebuconazole	0.05 (2)	n.d.	0.05 (1)	0.05 (2)	n.d.	250	May	4,200
Herbicides								
Bifenox	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	656	Jan.-April	660
Ethofumesate	0.30 (3)	n.d.	n.d.	n.d.	0.40 (5)	479	Jan.-April	13,500
Chloridazon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.80 (6)	2,137	Jan.-April	50,100
Metamitron	0.30 (5)	n.d.	n.d.	n.d.	0.60 (4)	1,793	Jan.-April	5,700
Metribuzin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	525	Jan.-April	35,000
Isoproturon	2.10 (6)	3.50 (6)	n.d.	1.70 (5)	3.90 (6)	1,101	Jan.-April	580

^a during two rainfall events (June 9 and 27, 2001) with 3 samples each (n.d. = not detected)

^b Recommended median application rates and application period refer to the study area

^c Median 48 h LC50 for *Daphnia magna* were extracted from the Aquire Database System of the US EPA

(Berenzen et al, 2003)

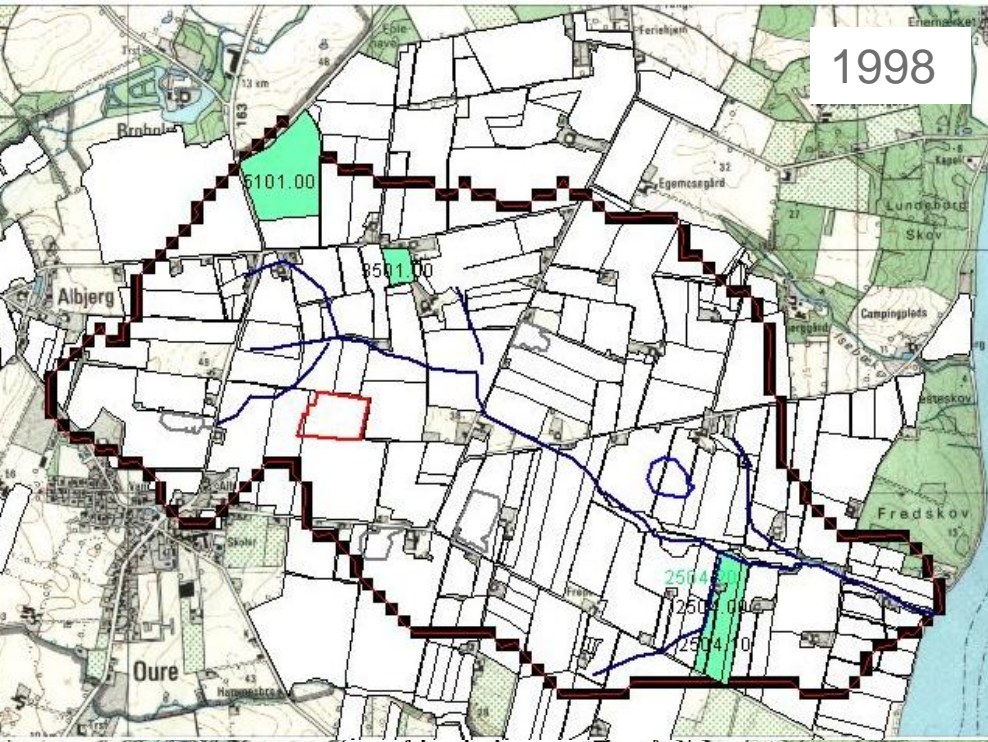


Hvor kommer det fra?

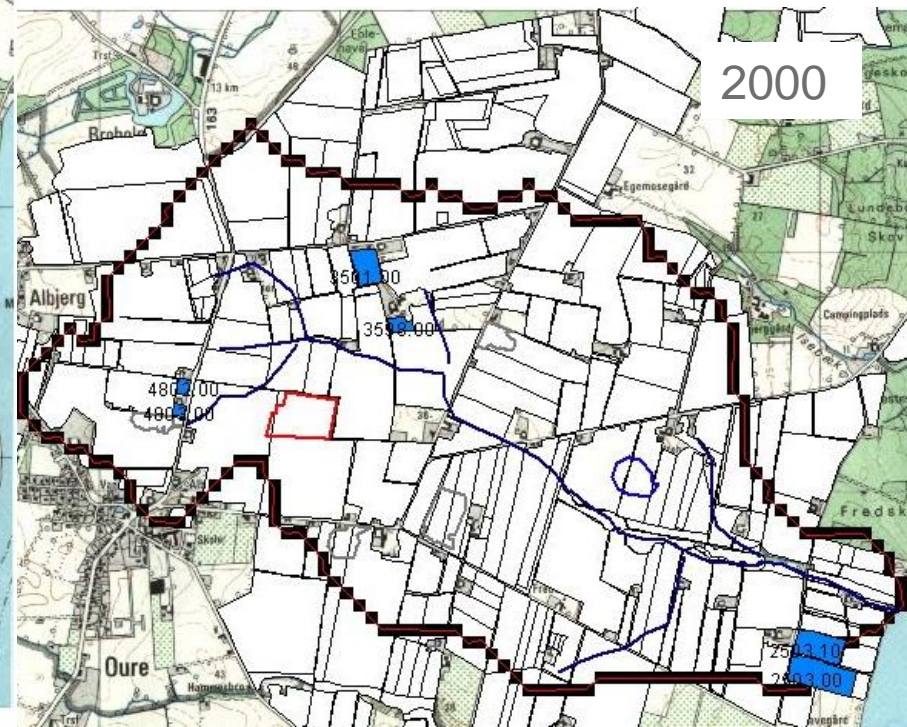
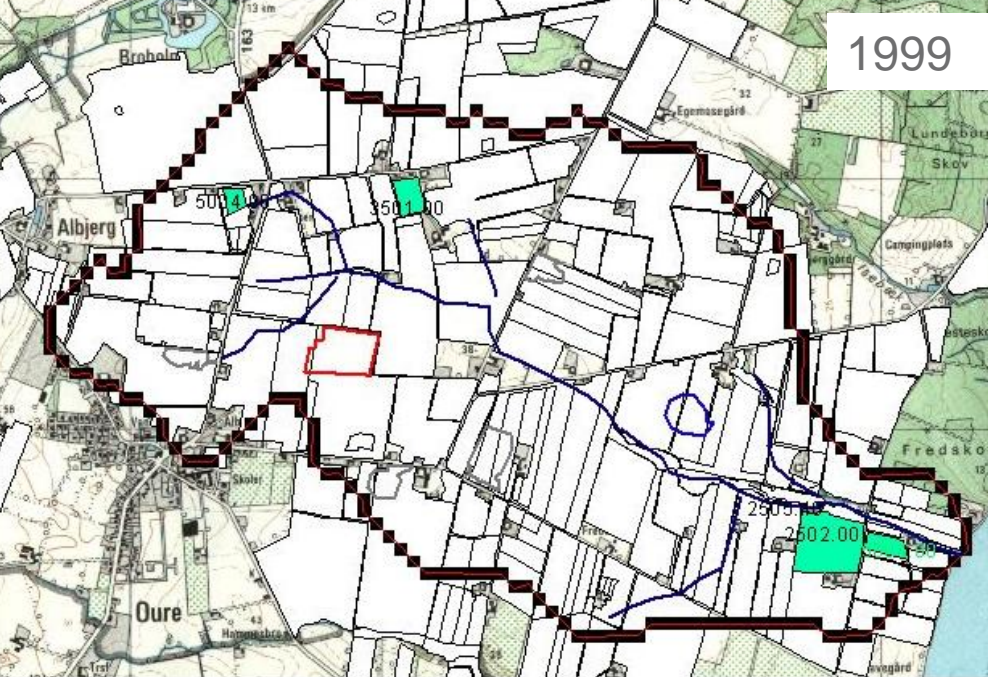
1. Dræn og overfladeafstrømning
2. Rensningsanlæg
3. "Punkt-kilder"
4. Biocider i bundmaling og materiale beskyttelse

***-At finde kilden til forureningen er vitalt,
hvis problemet skal løses!***

*(Tyske undersøgelser (<7% fra regelret
markanvendelse), svenske undersøgelser
ditto, diuron i Ringkøbing fjord, Irgarol i indre
Europæiske farvande, studie fra Holland i
drivhusområde...)*



Studier af Odder- og Lillebæk:
Terbutylazin –
Når det går helt galt!
Data fra Merete Styczen, DHI





Compound	jan-sept		oct-dec
	1999	2000	2000
Atrazin	4		
BAM		5	5
Bentazon	2		
Chlorsulfuron	1		
Cyanazin	6	1	4
Desethylterbuthylazin	8	3	4
Diuron	8	21	
DNOC	4	4	
Hexazinon	3		
Hydroxy-simazin	1		
Hydroxy-terbuthylazin	2	14	4
Isoproturon	17	21	7
Lenacil		3	
MCPA	16	24	
Pendimethalin	5		1
p-Nitrophenol	12	10	2
Propiconazol	2		
Propyzamide		1	
Simazin	6		1
Terbutylazin	26	33	6
in total	123	140	34
definitely point sources	51	71	15
incl MCPA	67	95	15

Af målingerne over 0.1 µg/l, (297), var de 177 sandsynligvis forårsaget af punktkilder

Men kan vi så stole på, at de andre fund stammer fra regelret anvendelse?

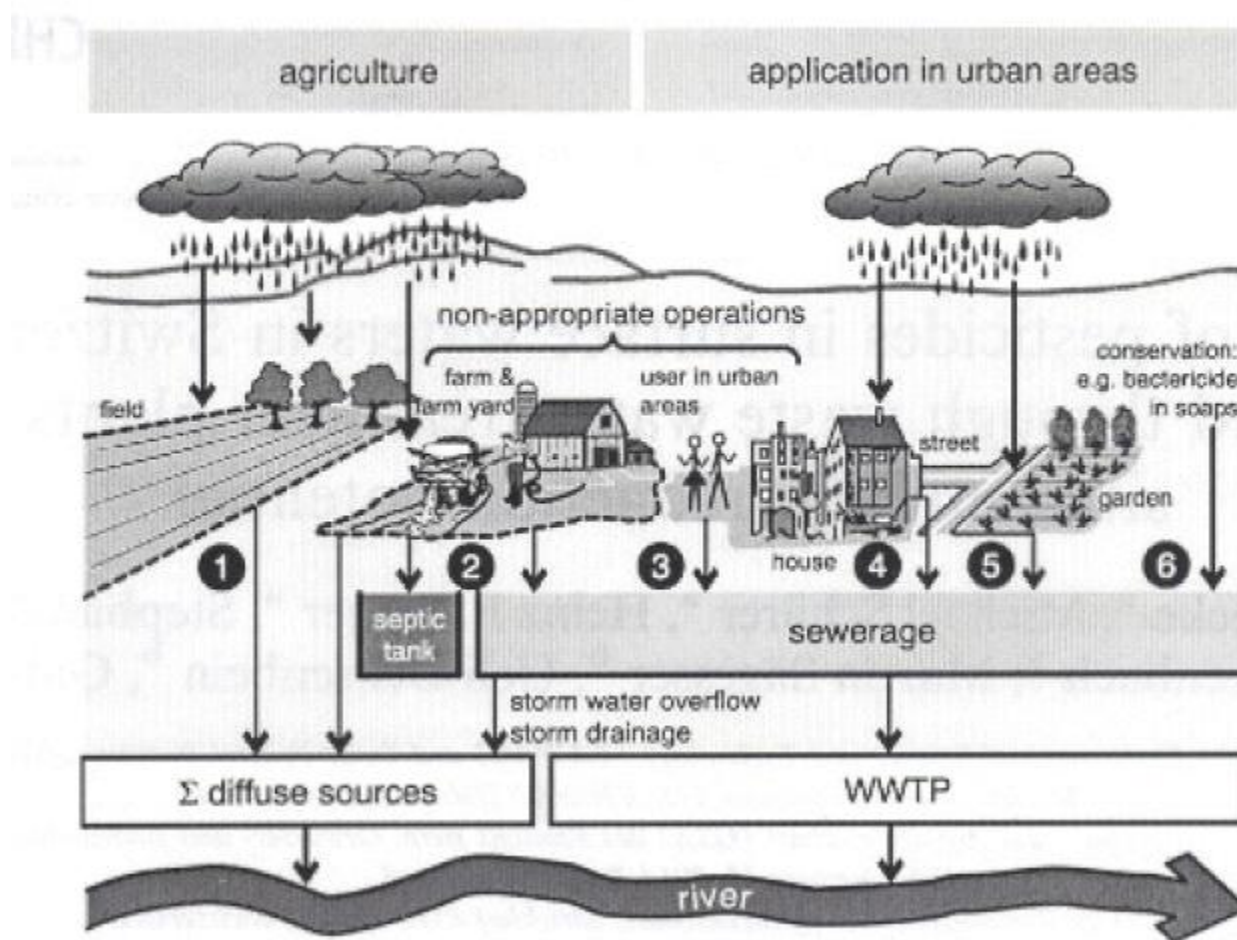
Der er gamle skader i form af Atrazin, DNOC og BAM. Kilden til p-nitrophenol er ukendt og behøver så vidt jeg har forstået ikke at være et pesticid. Det efterlader os med

- 2 fund af bentazon,
- 1 af chlorsulfuron, (ikke fundet i listen over godkendte bekæmpelsesmidler)
- 11 af cyanazin, (ikke fundet i listen over godkendte bekæmpelsesmidler)
- 3 af hexazinon, (ikke fundet i listen over godkendte bekæmpelsesmidler)
- 45 af isoproturon, (ikke fundet i listen over godkendte bekæmpelsesmidler)
- 3 af lenacil, (ikke fundet i listen over godkendte bekæmpelsesmidler)
- 6 af pendimethalin,
- 2 af propiconazol og
- 1 af propyzamid. (ikke fundet i listen over godkendte bekæmpelsesmidler)



Hvor kommer det fra?

A.C. Gerecke et al. / Chemosphere 48 (2002) 307-315



75% af
pesticid-
belastnin-
gen kom fra
rensningsan-
læggene

**Så find
kilden,
hvis der
skal
reguleres
effektivt!**



Hvilke kemikalier er giftige?

Men når man kun finder hvad man leder efter,-
hvordan kan man så være sikker på, at man
har fundet alt relevant?

Metode 1:

Man kan måle giftigheden af en miljø-prøve og
sammenligne den med den forventede
giftighed beregnet på baggrund af de målte
enkelt-stoffer



Hvilke kemikalier er giftige?

Metode 2:

Man arbejder på at udvikle metoder hvor man:

1. Laver et kemisk "fingeraftryk" på miljøprøver
2. Sammenligner disse fingeraftryk med prøvens giftighed
3. Identificerer hvilke "dele" af fingeraftrykket, der kan forklare størstedelen af giftigheden
4. Identificerer disse stoffer

Eksempel fra et studie af luftforurening

Potentielt værktøj til at prioriterer mellem kemikalier når det gælder oprensning og restriktioner på anvendelse

Lignende metoder er set anvendt på sedimenter fra havne og floder I Holland (*Artikler I trykken*)

Toxicological evaluation of complex mixtures: fingerprinting and multivariate analysis (Eide et al, 2004)

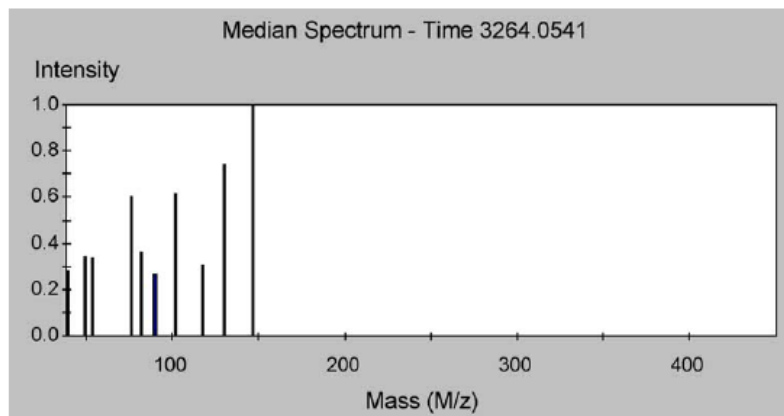


Fig. 6. Median spectrum of most important variable.

Number of compounds, and observed and predicted mutagenicity of each sample

	Number of compounds	Observed mutagenicity	Predicted mutagenicity 993x-variables	Predicted mutagenicity 162x-variables
1	239	0	-67	15
2	191	134	132	160
3	199	22	82	61
4	332	236	243	204
5	287	172	162	180
6	93	215	173	174
7	375	249	286	222
8	321	212	185	187
9	310	121	132	134
10	373	121	132	128
11	354	121	167	138
12	292	177	176	160
13	104	344	391	361
14	268	268	243	248
15	350	334	308	371
16	158	233	203	194
17	340	336	280	369
18	284	336	264	345
19	298	123	120	142
20	217	221	203	186
21	361	191	177	175
22	303	192	184	184
23	297	247	220	230
24	314	70	130	99
25	338	62	118	85
26	323	92	145	128
27	324	220	252	165
28	355	133	130	122
29	344	113	133	126
30	352	73	55	49
31	380	86	72	107
32	318	107	111	128
33	281	68	87	55

The predicted values are from two different regression models with 993 and 162 variables. Mutagenicity as revertants per milligram PM.



Hvor og hvornår er cocktails kritiske?

Hvor og hvornår er kemikalie-påvirkningen kritisk for miljøkvaliteten?

Monitering af miljøet er nødvendig!

–Hvornår er andre faktorer mere vigtige?

Data på miljøkvalitet kan sammenholdes med data på fysiske og kemiske forhold i miljøet. På den måde kan man estimerer hvor stor en del af variationen i "miljøkvalitet-parametrene" der kan forklares med de fysiske og kemiske forhold.

Eksempel fra Oregon, USA

Miljøkvaliteten er målt ud fra tilstedeværelsen og populationsstørrelsen af fiskearter (Lignende undersøgelser lavet på makro-invertebrat-data)

Faktorer der formodes at kunne forklare udsving i fiskepopulationer er målt:

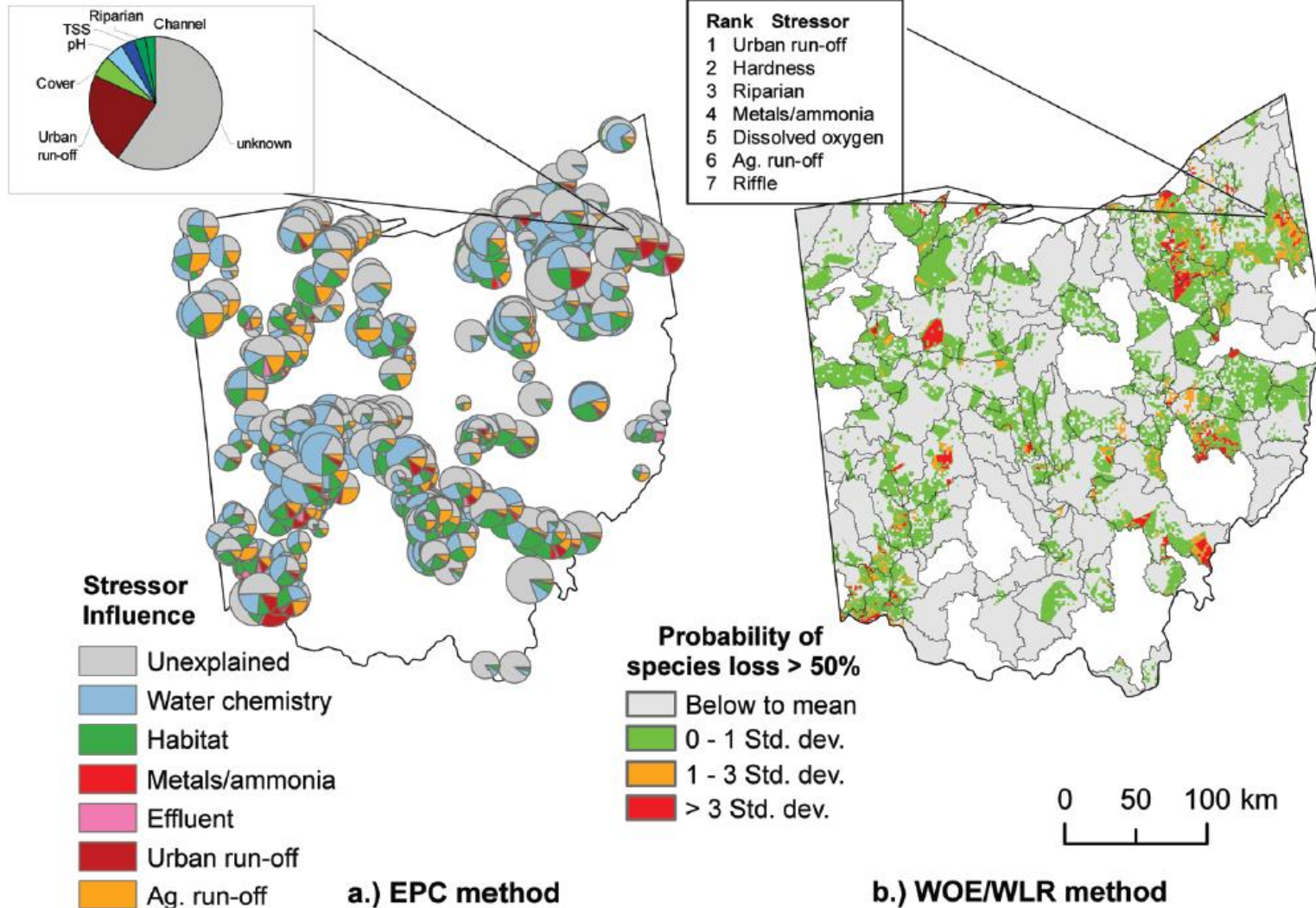
Quantitative Lines of Evidence for Screening-Level Diagnostic Assessment of Regional Fish Community Impacts: A Comparison of Spatial Database Evaluation Methods (Kapo et al, 2004)

TABLE 1. Explanatory Variables Utilized in the Effect and Probable Cause (EPC) and Weights of Evidence/Weighted Logistic Regression (WOE/WLR) methods

explanatory variable	units
effluent^a	
1. % effluent	%, mean flow
2. toxicity of selected effluent chemicals (msPAF ^b)	% species affected ^c
physical habitat^d	
3. channel	score out of 20
4. cover	score out of 20
5. pool	score out of 12
6. riffle	score out of 8
7. riparian	score out of 10
8. substrate	score out of 20
9. no. of modified warm water habitat attributes	Count (range 0 – 9)
water chemistry^e	
10. dissolved oxygen	mg/L
11. hardness	mg/L as CaCO ₃
12. pH	standard units
13. total suspended solids	mg/L
toxic substances^e	
14. ammonia/metals ^f toxicity (msPAF at 90th centile)	% species affected ^c
run-off^g	
15–16. flow accumulation (urban/ row crop agriculture)	comparative modeled value
17–18. % run-off dilution (urban/row crop agriculture)	%
background variables	
19–20. latitude/longitude	decimal degrees
21. drainage area	km ²
22. gradient	(log) m/km
23–25. % upstream land use (forest, agriculture, urban) ^g	%



Eksempel fra Oregon, USA





Hvad kan vi gøre i Danmark?

Igangsatte tiltag:

Vandrammedirektivet introducerer en ny måde at se på miljøkvalitet, som er nød til at inkluderer cocktail effekter!

-også selv om det endnu "kun" er et direktiv...

Fra 2010 starter et ny monitorings-program, der skal overtage NOVANA (Koordineret af DMU)



Hvad kan vi gøre i Danmark?

Identificer om der er et problem i Danmark!

- korrelering af miljø-kvalitets data (makro-fauna sammensætning, sigtbarhed, makrofytt-samfund etc) med relevant miljøparametre: areal-anvendelse i oplandet (bufferzoner, gødsning, pesticider), "vedligeholdelse" (opgravning, grødeskæring), fysiske forhold (strømhastighed, dybde, brede, slyngning, brink-beskaffenhed etc), kemiske parametre (pH, næringsstoffer, metaller, anden kemisk forurening etc) etc

En sådan undersøgelse vil kunne identificere hovedårsagerne til miljøkvalitets forringelserne og potentielle pesticid "hot-spots" (som der så kunne fokuseres på i forbindelse med monitorings-programmerne) (Gøres måske allerede hos DMU?)



Hvad kan vi gøre i Danmark?

Fokuser på årsagerne til problemerne:

- Monitering af pesticider kunne prioriteres, så det er de pesticider, der vurderes potentielt at kunne påføre miljøet størst skade, der ledes efter (insektmidler og svampemidler opprioriteres, forholdsvis ugiftige herbicider nedprioriteres)
- Beregn blandingseffekter i "hot-spots" og identificer de primære årsager til effekt
- Kilderne til de potentielt problematiske forureninger identificeres (regelret anvendelse i landbruget/punkt-kilder/privat anvendelse/offentlig anvendelse/biocider... eller)

Redskaber til at regulere årsagerne identificeres:

- Filter på dræn
- Bufferzoner
- Lovgivning på pesticid/biocid området?
- Bøder for udledning?

etc



Hvad kan vi gøre i Danmark?

Spørgsmål?