

NOTAT



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Pesticider og Genteknologi

Den 1. februar 2017

Notat om udvaskning af nedbrydningsproduktet 1,2,4-triazol udarbejdet til besvarelsen af spørgsmål MOF 401 (alm. del)

Fund af 1,2,4-triazol i Varslingsystemet for udvaskning af pesticider til grundvand (VAP) i den umættede zone og i grundvand.

1,2,4-triazol kan dannes ved nedbrydning af tebuconazol og en række andre azol-svampemidler. Fund af 1,2,4-triazol i grundvand og i den umættede zone (drænvand samt jordvand fra sugeceller) er opgjort for perioden juli 2014 til juni 2016 i tabellen nedenfor. Tabellen viser, samtidig resultaterne opgjort pr. år i den samlede 2-årige monitoringsperiode. Som i VAP rapporten er der anvendt de såkaldte hydrologiske år. Enkelte baggrundsprøver fra maj 2014 indgår dog i opgivelsen for det første år. Der er analysedata for 1,2,4-triazol fra fire ud af de fem testmarker.

Tabel 1. Fund af 1,2,4-triazol i VAP juli 2014 til juni 2016 fordelt på det samlede antal prøver, prøver med fund samt fund der overskrider grænseværdien på 0,1 mikrogram/liter ($\mu\text{g/L}$) i grundvand. Bemærk, at der ikke er grænseværdi for pesticider i den umættede zone.

Periode	Juli 2014 – juni 2015			Juli 2015 – juni 2016		
	Prøver i alt	Fund i alt	> 0,1 $\mu\text{g/L}$	Prøver i alt	Fund i alt	> 0,1 $\mu\text{g/L}$
Umættet zone	98	68	38	95	62	40
Grundvand	313	149	25	293	136	14
Total	411	217	63	388	198	54

Der er ikke i de ovennævnte perioder udført analyser for moderstoffet tebuconazol, fordi tidligere test har vist, at stoffet sjældent kan påvises i grundvand i VAP i koncentrationer over grænseværdien på 0,1 $\mu\text{g/L}$.

Propiconazol er et andet azol-svampemiddel, der ligeledes kan danne 1,2,4-triazol. Der er i marts 2016 startet test med propiconazol for at undersøge udvaskningen af dets nedbrydningsprodukt 1,2,4-triazol. Som for tebuconazol analyseres der alene for 1,2,4-triazol, da moderstoffet propiconazol tidligere er testet i VAP og kun i få tilfælde blev påvist i grundvand.

Resultaterne for de tidligere test i VAP af de to potentielle moderstoffer er angivet i tabellen herunder. Det fremgår, at tebuconazol i to tilfælde ud af 902 grundvandsanalyser er påvist i koncentrationer over grænseværdien. For propiconazol er der analyseret 2.084 grundvandsprøver. Der var i alt tre fund over grænseværdien i grundvand.

Tabel 2. Fund af tebuconazol og propiconazol i VAP fordelt på det samlede antal prøver, prøver med fund samt fund der overskrider grænseværdien på 0,1 µg/liter i grundvand.

Stof	Propiconazol			Tebuconazol		
	Prøver i alt	Fund i alt	> 0,1 µg/L	Prøver i alt	Fund i alt	> 0,1 µg/L
Periode	September 1999 – marts 2005			Oktober 2007 – december 2012		
Umættet zone	897	31	3	289	47	17
Grundvand	2084	3	0	902	11	2
Total	2981	34	3	1191	58	19

Restriktioner på anvendelsen af moderstofferne i 2014

Ved revurderingen af tebuconazol i 2014 blev doseringen i vinterhvede fastsat til 250 g tebuconazol/ha med en anvendelse pr. vækstsæson, og kun med anvendelse i vækststadiet BBCH 30 – 69 om foråret og sommeren. Disse begrænsninger i anvendelsen vil medføre en lavere udvaskning af 1,2,4-triazol. Det betyder, at anvendelserne testet i VAP på Faardrup, Tylstrup og Jyndevad ikke længere er godkendte, da de fandt sted om efteråret, og da efterårsanvendelsen giver en højere risiko for udvaskning. Den testede anvendelse på Estrup er stadig godkendt. På Estrup blev 1,2,4-triazol fundet i grundvandet, også i koncentrationer over grænseværdien på 0,1 µg/L, men 1,2,4-triazol blev også fundet, inden der blev sprøjtet med tebuconazol, og koncentrationen var stort set konstant over måleperioden. Dette kan tyde på, at der er en anden kilde end tebuconazol.

På Jyndevad er der ud over tebuconazol anvendt epoxiconazol, der også nedbrydes til 1,2,4-triazol, indenfor samme vækstsæson. Begge stoffer er anvendt i maksimal dosis og denne anvendelse er ikke længere tilladt, se nedenfor. Tebuconazol blev anvendt i efteråret 2014 og epoxiconazol i foråret 2015. Det er således ikke til at afgøre om fundene af 1,2,4-triazol på Jyndevad fundet efter 8. maj 2015 skyldes brug af tebuconazol eller epoxiconazol. I juni 2015 er der anvendt prothioconazol på Jyndevad, men prothioconazol danner kun en ubetydelig mængde 1,2,4-triazol i jord.

Af hensyn til beskyttelsen af grundvandet mod forurening med 1,2,4-triazol skal alle pesticider, der danner 1,2,4-triazol i jord og anvendes på friland, have følgende sætning på etiketten:

- For at beskytte grundvandet må der højst anvendes de i brugsanvisningen angivne maksimale doseringer pr. vækstår (1. august - 31. juli). Der må endvidere i samme vækstår ikke også anvendes andre produkter, der indeholder epoxiconazol, propiconazol, tebuconazol eller difenoconazol med mindre doseringerne nedsættes tilsvarende. Hvis der anvendes flere produkter med disse stoffer skal doseringerne beregnes forholdsmæssigt ud fra aktivstofferne respektive maksimale doser i de pågældende afgrøder eller afgrødestadier jf. brugsanvisningerne (SPe1).

Salg og anvendelse i af godkendte azoler i Danmark

Tabel 3. Godkendte pesticider, der nedbrydes til 1,2,4-triazol i jord, og den solgte mængde i Danmark

Pesticid	Godkendt siden	Salg (i kg) (middelværdi pr år fra 1982-2015 af indberettede solgte mængder)
Epoxiconazol	2003	45.708
Propiconazol	1980	45.730
Tebuconazol	1996	35.829
Difenoconazol	1997	2.409

Salgstallet dækker også over indberettede mængder aktivstof anvendt i biocidmidler. Salgstal for pesticider i de enkelte år kan findes i Bekæmpelsesmiddelstatistikken¹. Desuden er der godkendt tre stoffer, der også kan nedbrydes til 1,2,4-triazol. Paclobutrazol er kun godkendt til anvendelse i væksthuse, og metconazol og prothioconazol som nedbrydes til 1,2,4-triazol i vandmiljøet, men der dannes ubetydelig mængder af stoffet i jord.

Modellering af udvaskningen og målte koncentrationer og tidligere godkendte stoffer, der kan nedbrydes til 1,2,4-triazol

I Danmark er der godkendt fire azol aktivstoffer til frilandsanvendelse, der danner 1,2,4-triazol i jord jf. tabel 3. Tidligere har amitrol (1980-1989), bitertanol (1989-2011), triadimenol (1980-1995), triadimefon (1977-1993) og penconazol (før 1980) været godkendt i Danmark i de angivne tidsperioder.

Udover disse pesticider, er der påvist dannelse af 1,2,4-triazol ved nedbrydning af en række pesticider², som ikke er og aldrig har været godkendte i Danmark. Disse pesticider er: Cyproconazol, myclobutanil, tetraconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, triticonazole, hexaconazol og ipconazol.

De eneste målinger, der er af 1,2,4-triazol i dræn og grundvand i Danmark, er målingerne fra VAP. I VAP er der tabel 2 analyseret for 1,2,4-triazol på fire lokaliteter. I alt er der analyseret 193 prøver fra dræn eller sugeceller i 1m og i 130 af disse var der fund af 1,2,4-triazol. Den højeste koncentration var 0,43 mikrogram/L i perioden juli 2014 – juni 2015, og 0,45 mikrogram/L i perioden juli 2015 – juni 2016. I grundvandet er 606 prøver analyseret for 1,2,4-triazol. Der var fund i 285 af disse prøver, og heraf var 39 over grænseværdien på 0,1 mikrogram/L. Den højeste målte koncentration var 0,26 og 0,19 mikrogram/L i perioderne juli 2014 – juni 2015 og juli 2015 – juni 2016.

De modelberegninger for udvaskning til grundvand som er udført opfylder de danske krav, som beskrevet i de danske vurderingsrammer. Dette indebærer, at der for hvert produkt og dets anvendelser er udført en grundvandsmodellering. Stofferne revurderes hvert 10. år, og modelberegningerne foretages med de opdaterede modeller. Restriktionerne som nævnt ovenfor er indført efter en revurdering af tebuconazol. Modelleringerne har vist, at der maksimalt er 1 ud af de 20 beregnede grundvandskoncentrationer (årlig middelværdi), der har været over grænseværdien på 0,1 mikrogram/L med anvendelse af de indførte restriktioner.

Koncentrationerne i dræn indgår ikke i sig selv i risikovurderingen, og der er ikke en grænseværdi for drænvand, men input fra dræn medtages som et bidrag til koncentrationen i overfladevand (vandløb og søer). I Danmark anvendes modeller, der for en given anvendelse af et pesticid, beregner

¹ <http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2017/01/978-87-93529-63-2.pdf>

² Kilde footprint databasen: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/708.htm>

koncentrationen i overfladevand og sediment ud fra bidrag fra afdrift og tilstrømning fra dræn. Koncentrationen i drænvandet opgives ikke i godkendelsen, kun den endelige koncentration i overfladevand og sedimentet. De beregnede koncentrationer i overfladevand og sedimentet sammenlignes med de effektkoncentrationer, der eksperimentelt er fundet for vandlevende organismer, og et produkt kan kun godkendes, hvis det ikke udgør en risiko for vandorganismer, evt. ved brug af afstandskrav til vandmiljø.

Denne risikovurdering udføres både for selve aktivstoffet og for væsentlige metabolitter der dannes i jord og vand. For epoxiconazol, propiconazol, tebuconazol og difenoconazol er der således udført en risikovurdering for 1,2,4-triazol for vandorganismer.

Måling af moderstofferne og 1,2,4- triazol i grundvandsovervågningen og boringskontrollen

En gennemgang af den grundvandskemiske database, Jupiter, der bl.a. rummer resultaterne fra grundvandsovervågningen og boringskontrollen, indeholder ingen analyseresultater for 1,2,4-triazol. Der er til gengæld resultater for seks azol-svampemidler, der kan nedbrydes til 1,2,4-triazol. Resultaterne er vist i tabellen nedenfor. Det fremgår, at svampemidlet propiconazol, der også er testet i VAP, er påvist to gange i koncentrationer over grænseværdien for grundvand ud af 7.938 analyser.

Fund af moderstoffer til 1,2,4-triazol registreret i Jupiter databasen over grundvandsfund

Stofnavn	Antal analyser	Antal fund	Fund over 0,1 µg/L
Propiconazol	7938	16	2
Triadimenol	1636	1	0
Tebuconazol	98	0	0
Triadimefon	83	0	0
Bitertanol	15	0	0
Amitrol	13	0	0

Nye analyser af 1,2,4-triazol

Der er ikke direkte kobling mellem anvendelse af tebuconazol og fundene af 1,2,4-triazol; bl.a. var der 1,2,4-triazol tilstede i den umættede zone og/eller grundvandet inden tebuconazol blev sprøjtet ud på testmarkerne.

For hurtigt at få en oversigt over hvor og i hvilket omfang 1,2,4-triazol kan forventes at forekomme i grundvandet, arbejder Miljøstyrelsen sammen med GEUS på en screening af 1,2,4-triazol i en række udvalgte boringer i grundvandsovervågningen. Samtidig undersøger Miljøstyrelsen, GEUS og Århus Universitet i hvilket omfang, der kan være andre kilder til fundene i VAP.

I det nye analyseprogram for grundvandsovervågningen (GRUMO), der er planlagt for perioden 2017 til 2021, er det sikret, at 1,2,4-triazol hurtigt kan inddrages i analysepakken, såfremt det på baggrund af en screening vurderes at være nødvendigt.

Ophobning af azol-midlerne i rodzonen

I forbindelse med opsporing af eventuelle kilder til fundene af 1,2,4-triazol er der opmærksomhed på, at der kan være tale om mulighed for ophobning af moderstoffer og/eller nedbrydningsproduktet i de øverste jordlag. De igangværende undersøgelser og den kommende screening af udvalgte grundvandsboringer vil være med til at fastlægge årsagssammenhænge, der kan forklare fundene af 1,2,4-triazol i grundvand.