



Danmarks Miljøundersøgelser
Aarhus Universitet

Arbejdsrapport fra DMU nr. 244, 2008

Forekomst af herbicider i Nissum Fjord

[Tom side]



Danmarks Miljøundersøgelser
Aarhus Universitet

Arbejdsrapport fra DMU nr. 244, 2008

Forekomst af herbicider i Nissum Fjord

Ingela Dahllöf
Betty Bügel Mogensen
Rossana Bossi
Inga Jensen

Datablad

Serietitel og nummer:	Arbejdsrapport fra DMU nr. 244
Titel:	Forekomst af herbicider i Nisum Fjord
Forfattere	Ingela Dahllöf ¹⁾ , Betty Bügel Mogensen ²⁾ , Rossana Bossi ²⁾ , Inga Jensen ²⁾
Afdelinger:	¹⁾ Afdeling for Marin Økologi; ²⁾ Afdeling for Atmosfærisk Miljø
Udgiver:	Danmarks Miljøundersøgelser© Aarhus Universitet
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsesår:	Juli 2008
Redaktion afsluttet:	Juli 2008
Faglig kommentering:	Martin M. Larsen
Finansiell støtte:	Miljøcenter Ringkøbing
Bedes citeret:	Dahllöf, I., Mogensen, B.B., Bossi, R. & Jensen, I. 2008: Forekomst af herbicider i Nisum Fjord. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 21 s. – Arbejdsrapport fra DMU nr. 244. http://www.dmu.dk/Pub/AR244.pdf
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Sammenfatning:	Herbicider fra landbruget blev fundet i Nisum Fjord i efteråret 2007 ved brug af passive prøvetagere i et samarbejdsprojekt mellem Miljøcenter Ringkøbing og Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. I alt kunne 20 forskellige herbicider og nedbrydningsprodukter detekteres, hvoraf fx atrazin og isoproturon ikke længere må bruges i Danmark. Den indre del af fjorden var mere belastet, hvilket tyder på, at der sker en transport af herbicider fra Storå. Foreløbige beregninger af middelkoncentrationer for diuron viste, at dette herbicid kan forekomme i koncentrationer, som svarer til de niveauer, hvor man i forsøg har konstateret effekter på tilvækst af ålegræs. En endelig risikovurdering af landbrugsherbicider i det kystnære miljø kan først gennemføres, når målemetoden er kalibreret til marine forhold, og der foreligger yderligere effektstudier af herbicider på marine organismer.
Emneord:	Herbicider, passiv prøvetager, havmiljø, ålegræs
Layout:	Anne van Acker
Figurer:	Ingela Dahllöf/Anne van Acker
ISSN (elektronisk):	1399-9346
Sideantal:	21
Internetversion:	Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) på DMU's hjemmeside http://www.dmu.dk/Pub/AR244.pdf

Indhold

Forord 5

Sammenfatning 6

Summary 7

1 Introduktion 8

- 1.1 Formål og baggrund 8
- 1.2 Herbicider 8
- 1.3 Passive prøvetagere 8

2 Metoder 10

- 2.1 Prøveindsamling 10

3 Resultater 13

- 3.1 Herbicider 13
- 3.2 Temperaturforhold og saltholdighed 14
- 3.3 Forskel i tid og rum 15
- 3.4 Sammenligning af den totale pesticidforekomst 16
- 3.5 Vurdering af diuron- og isoproturonkoncentrationerne 17

4 Diskussion 18

- 4.1 Forekomst af landbrugsherbicider 18
- 4.2 Koncentrationer af landbrugspesticider 18
- 4.3 Potentielle effekter af herbicider for ålegræs 19
- 4.4 Fremtidigt arbejde 19

5 Referencer 21

Danmarks Miljøundersøgelser

[Tom side]

Forord

I forbindelse med den mindskede udledning af næringssalte i mange marine danske områder har der også været en forventning om, at udbredelsen af ålegræs skulle stige. Dette har ikke været tilfældet endnu, og der foregår en del forskningsaktiviteter for at finde andre faktorer, som kan påvirke ålegræs negativt. Et tidligere studie (*Nielsen & Dahllöf 2007*) har vist, at kombinationer af herbicider fra landbruget mindsker ålegræssets tilvækst væsentligt, men eftersom der indtil videre ikke har været analyseret for herbicider i det danske kystnære marine miljø, er det svært at trække miljørelevante konklusioner ud fra dette studie.

Et samarbejdsprojekt mellem Miljøcenter Ringkøbing og Danmarks Miljøundersøgelser blev derfor igangsat i efteråret 2007, med det formål at undersøge om landbrugsherbicider forekommer i Nisum Fjord.

Sammenfatning

Herbicer fra landbruget blev fundet i Nisum Fjord i efteråret 2007 ved brug af passive prøvetagere. I alt blev 20 forskellige herbicer og nedbrydningsprodukter detekteret, hvoraf fx atrazin og isoproturon ikke længere må bruges i Danmark.

Prøvetagningen foregik i to perioder a tre uger i oktober-december, og på to lokaliteter i Nisum Fjord: Felsted Kog længst inde i fjorden samt i Mellem Fjorden.

Felsted Kog havde de højeste niveauer af herbicer i begge perioder, hvilket tyder på, at der sker en transport af herbicer med vandet fra Storå. Der var også højere niveauer i den første periode end den anden på begge lokaliteter, hvilket tyder på, at der enten var et større forbrug i den periode og/eller større afstrømning.

Sammensætningen af herbicer varierede mellem Felsted Kog og Mellem Fjord, hvilket tyder på, at der kan være andre tilførselsveje end Storå, og/eller at der sker sedimentation eller nedbrydning undervejs.

For diuron og isoproturon blev der lavet et skøn af middelkoncentrationen baseret på optagelsesrater for ferskvand. Endelige koncentrationer kan først beregnes, når der er udført kalibreringer af metoden i marine forhold. Dog viser disse foreløbige beregninger, at middelkoncentrationen af diuron svarede til de niveauer, hvor man i forsøg har konstateret effekter på tilvækst af ålegræs.

Eftersom der nu er påvist forekomst af herbicer i kystnære områder, må vi konkludere, at der er brug for udvidede undersøgelser, hvor målemetoden kalibreres til marine forhold, samt at effektundersøgelser med de detekterede herbicer udføres, så en endelig risikovurdering af landbrugsherbicer i det marine miljø kan gennemføres.

Summary

Herbicides originating from farming activities were detected in Nisum Fjord during the autumn 2007 by the use of passive samplers. Altogether 20 herbicides were detected, including atrazine and isoproturon that can no longer be used in Denmark.

Sampling took place during two three-week periods in October-December, at two sites in Nisum Fjord: Felsted Kog at the inner part of the fjord, and at Mellem Fjord, a bit further out.

Felsted Kog had the highest levels of herbicides during both periods, which indicates that there is transport of herbicides via Storå. There were also higher levels during the first period, compared to the second, at both sites, indicating either a larger use of herbicides and/or a higher run-off due to precipitation.

The combination of herbicides differed between the two localities, suggesting either other transport pathways, and/or that there is degradation or sedimentation along the way.

Average concentrations for diuron and isoproturon were calculated based on uptake rates under freshwater conditions. True average concentrations can only be calculated when calibration under marine conditions has been performed. However, the preliminary average concentration of diuron was of the same magnitude as those where growth effects on eelgrass have been experimentally shown.

Since it has now been shown that herbicides also reach coastal areas, we conclude that there is a need for extended studies where the results from passive samplers are calibrated to marine conditions, and that further toxicity tests of eelgrass is conducted in order to facilitate a more conclusive risk assessment of herbicides in the marine environment.

1 Introduktion

1.1 Formål og baggrund

Formålet med projektet var at undersøge, hvorvidt herbicider, der bruges i landbruget, transporteres til Nisum Fjord fra oplandet, og i givet fald hvilke mængder som udledes.

Baggrunden for interessen for landbrugsherbicider er, at ålegræsset har svært ved at genetablere sig i Nisum Fjord, selv om der er nedgang i tilførsel af næringsstoffer som kvælstof og fosfor. I et publiceret studie er det vist, at vækst af ålegræs bliver kraftigt hæmmet af herbicidblandinger i lave koncentrationer (*Nielsen & Dahllöf 2007*).

Projektet foregik i efteråret 2007 med finansiering og hjælp fra Miljøcenter Ringkøbing.

1.2 Herbicider

Herbicider bruges til at bekæmpe ukrudt i landbruget og tilhører ofte de mere polære pesticider. I 2006 blev der solgt ca. 2 500 tons aktivt stof af herbicider, svarende til 77% af alle bekæmpelsesmidler i landbruget (*Miljøstyrelsen 2007*). Glyphosat er det mest brugte herbicid og udgør 42% af alle herbicider, efterfulgt af prosulfocarb (22%) og MCPA (12%).

1.3 Passive prøvetagere

For at vurdere forekomsten af herbicider kan passive prøvetagere bruges. Disse består af to membraner af polyethersulfon (0,1 µm porestørrelse), mellem hvilke der er placeret et absorberende materiale. Denne sandwich er spændt sammen i en ramme af rustfrit stål. Det absorberende materiale opsamler hydrofobe stoffer, og der bruges forskellige absorbenter, afhængigt af om stofferne er mere eller mindre polære. I den her rapport bruges oktanol-vandkoefficienten (log Kow) som et mål for polaritet. log Kow kan ligge mellem -4 for meget polære stoffer og op til 7 for meget upolære stoffer. Glyphosat forventes ikke at kunne optages med denne opsamler, da stoffet er meget polært (log Kow -3,4). I et studie af 25 lægemidler i vand er det påvist, at optagelsen er afhængig af såvel log Kow som ladning af stofferne (*MacLeod et al. 2007*).

Vurdering af koncentrationer kan også udføres ved hjælp af passive prøvetagere, men der kræves viden om bl.a. optagelsesrater, samt den tid hvor optagelsen er lineær for de enkelte stoffer. Disse parametre er også afhængige af saltholdighed og temperatur i det omgivende vand. Membranerne kan bruges til opsamling i vand i perioder på 28-56 dage uden at optagelsesraten forandres (*Alvarez 2004*).

På nuværende tidspunkt er der kun bestemt de nødvendige parametre for diuron og isoproturon. For disse stoffer er optagelsesraten bestemt i

ferskvand ved 23 °C, med og uden omrøring for den samme type af membraner som blev brugt i denne undersøgelse (*Alvarez 2004*). Disse rater er brugt som beregningsgrundlag i denne rapport til at lave et skøn af koncentrationen af diuron og isoproturon.

2 Metoder

2.1 Prøveindsamling

Til vurdering af forekomsten af herbicider i Nissum Fjord blev der anvendt passive opsamlere af typen POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) fra Exposemeter, Sverige. Den anvendte type er specielt anbefalet til opsamling af polære pesticider. POCIS blev sendt individuelt pakket i Rilsanposer til Miljøcenter Ringkøbing. Ved udsætning af POCIS blev opsamlerne monteret på en holder i rustfrit stål (*figur 2.1*) med to POCIS i hver beholder. På beholderen blev en logger monteret, som målte temperatur og lys hvert 20. minut. Ved hver udsætning blev også medtaget en "feltblind" POCIS, som i stedet for at blive hængt ud blev opbevaret i sin pose.

Figur 2.1 POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler). Tre passive opsamlere monteret i en rustfri stålurv (Exposemeter).



Efter hver udsætningsperiode blev beholderne med POCIS hentet ind og opsamlerne blev pakket enkeltvis i Rilsanposer og sendt sammen med feltblind membraner til DMU/ATMI til analyse.

2.1.1 Lokalteter og indsamlingsperiode

Passive prøvetagere blev hængt ud på to stationer i Nissum Fjord: Felsted Kog ved udløbet af Storå, og i Mellem Fjord (*figur 2.2*).

Den første indsamlingsperiode var 16. oktober - 12. november 2007 (27 dage), og den anden 12. november - 2. december 2007 (22 dage).

Figur 2.2 Kort over Nissum Fjord med prøvelokaliteter markeret med rød prik. Udløbet af Storå er markeret med brun firkant.



2.1.2 Analyse og koncentrationsberegninger

Stålrampen, der holder POCIS sammen, blev fjernet i laboratoriet, og det adsorberende materiale blev overført til små tomme plastkolonner fra IST. Der blev tilsat en række deuterium-mærkede standarder for beregning af genfinding for pesticiderne. Det adsorberende materiale blev elueret med 1-3 gange 15 ml acetonitril/methanol (1:1, v/v). Solventen blev inddampet og ekstraktet analyseret ved væskechromatografi koblet til dobbelt massespektrometri (LC-MS-MS) med electrospray ionisering (ESI). Indhold af stofferne blev kvantificeret ved ekstern kalibrering. Der blev korigeret for genfinding af de deuterium-mærkede standarder.

Til detektion og kvantificering blev anvendt DMU's standardmetode til analyse af pesticider og nitrophenoler i regnvand. Dette er afspejlet i listen over stoffer, der er analyseret for.

2.1.3 Analyse af forskel mellem sted, tid og mønster af herbicid forekomst

Forskellen i forekomst af alle herbicider og deres nedbrydningsprodukter mellem forsøgsområder og i tid blev vurderet ved en statistisk Z-test (Sokal & Rohlf 1981). Z for de forskellige sammenligninger blev beregnet ifølge nedenstående ligning:

$$Z = \frac{\text{middeldifference for alle stoffer mellem to områder/tidspunkter}}{(\sqrt{\text{Standardafvigelsen}^2/n-1})}$$

En signifikant forskel opnås ved $Z > 1,64$.

Multivariat analyse, Principal Component Analysis (PCA) (Wold 1995), blev anvendt til at vurdere forskel mellem prøver i sammensætning af stoffer i tid og rum. Derved vurderes i hvilken grad prøver ligner hinanden, når man ser på alle stoffer samtidigt, og ikke kun et stof ad gangen. For at kunne lave denne sammenligning normaliseres stofmængderne, så forskel i koncentrationsniveauer udlignes, men proportionerne mellem stofferne i hver prøve bibeholdes.

2.1.4 Vurdering af diuronkoncentration

Optagelsesrater, log Kow og vandopløselighed af diuron og isoproturon fremgår af tabel 2.1. Ved beregninger af koncentrationer i Nissum Fjord blev en halveret optagelsesrate af stoffer i forhold til Alvarez brugt, da temperaturforskellen mellem litteraturværdien og Nissum Fjord var 15-19 °C (Alvarez 2004). Der blev ikke korrigeret for saltholdighed, eftersom den sammenhæng ikke er kendt.

Tabel 2.1 Fysiske konstanter for diuron og isoproturon ved 23-25 °C. Rs er optagelsesraten i liter pr. dag (Alvarez 2004) og log Kow fordelingen mellem oktanol og vand.

	Rs stille vand l/d	Rs omrøring l/d	log Kow	Vandopløselighed mg/l
Diuron	0,005	0,045	2,85	36,4
Isoproturon	0,015	0,086	2,5	65,0

Koncentrationerne blev beregnet som et interval, da der ikke er data fra strømhastighed på målestationerne. Den laveste koncentration er for stillestående vand og den højeste for strømmende vand. Desuden har vi tilpasset optagelsesraterne til middeltemperaturerne i de to måleperioder.

Koncentration af stof = mængde i membran / (Rs x antal dage) = ng/l.

3 Resultater

3.1 Herbicider

I alt blev 25 stoffer og nedbrydningsprodukter af stoffer fundet i Nisum Fjord (tabel 3.1). Forekomsten af herbiciderne er vist som mængde opsamlet pr. membran. Da der mangler oplysninger om optagelseshastigheder under marine forhold, kan middelkoncentrationen ikke beregnes på nuværende tidspunkt.

Tabel 3.1 Forekomst af herbicider og deres nedbrydningsprodukter i Nisum Fjord. Stoffer og nedbrydningsprodukter, som er forbudt i Danmark, er angivet med fed skrift, og nedbrydningsprodukter er angivet med kursiv skrift i stofkolonnen. Stjerne markerer de stoffer, som også bliver målt i overvågningen af vandløb.

Stof	Mellem Fjord (MF)		Felsted Kog (FK)	
	Periode I	Periode II	Periode I	Periode II
ng/membran				
2,4-dinitrophenol	307	226	242	193
2,6-dimethyl-4-nitrophenol	60	47	49	35
2,6-dinitrophenol	28	18	45	26
3-methyl-4-nitrophenol	89	80	83	60
4-nitrophenol*	206	146	163	137
Atrazin*	5,7	3,2	5,6	3,6
BAM*	51	41,3	76	51
Bentazon	72	78	75	63
<i>Desethylatrazin*</i>	3,5	2,6	4,7	3,0
<i>Desethylterbutylazin</i>	5,9	3,7	5,4	3,7
<i>Desisopropylatrazin*</i>	9,5	7,1	13	9,3
Dichlorprop	1,3	1,6	4,2	3,2
Dinoseb	0,8	1,1	1,0	1,9
Diuron*	61	48	119	71
DNOC*	39	28	83	54
Hexazinon	4,8	3,3	7,5	4,1
<i>Hydroxyatrazin*</i>	8,6	5,8	8,3	5,8
<i>Hydroxysimazin*</i>	4,1	2,9	4,5	3,0
Isoproturon*	10	12	23	18
MCPA*	9,6	5,2	14	6,6
Mechlorprop*	3,8	6,5	10	13
Pendimethalin	0,9	0,7	0,8	1,5
Prosulfocarb	43	10	45	19
Simazin*	5,5	3,3	8,2	5,3
Terbutylazin*	7,2	4,2	4,9	4,8
Sum alle stoffer	1.036	784	1.092	794
Sum herbicider	347	268	511	343

Af de 25 stoffer, er 12 herbicider og 8 nedbrydningsprodukter af herbicider. Der blev fundet stoffer med meget varierende log Kow og vandopløselighed, hvor log Kow varierede mellem 0,1 og 5,18 (tabel 3.2). Også stoffer som er forbudt i Danmark, såsom atrazin og dets nedbrydningsprodukter, var til stede.

Fem af stofferne er nitrophenoler (2,4-dinitrophenol, 2,6-dimetyl-4-nitrophenol, 2,6-dinitrophenol, 3-methyl-4-nitrophenol, 4-nitrophenol). Nitro-

phenoler emitteres direkte fra biler eller dannes i atmosfæren ved foto-kemisk reaktion mellem NO_x og aromatiske hydrocarboner. Nitrophenoler er vandopløselige og bliver derfor fjernet fra atmosfæren med nedbør. Flere nitrophenoler har herbicidlignende toksisk effekt på planter, især 2,4-dinitrophenol. Tre af nitrophenolerne – DNOC (dinitro-orthocresol), Dinoseb og 4-nitrophenol – har tidligere været anvendt som herbicider, men er nu forbudt.

Den årlige deposition af nitrophenoler i Danmark er målt til 143 µg/m² på Anholt og 267 µg/m² i Sepstrup Sande (Ellerman *et al.* 2006).

Tabel 3.2 Oktanol-vand fordelingskoefficient (log K_{ow}) og vandopløselighed for 13 af de 25 stoffer i Nissum Fjord.

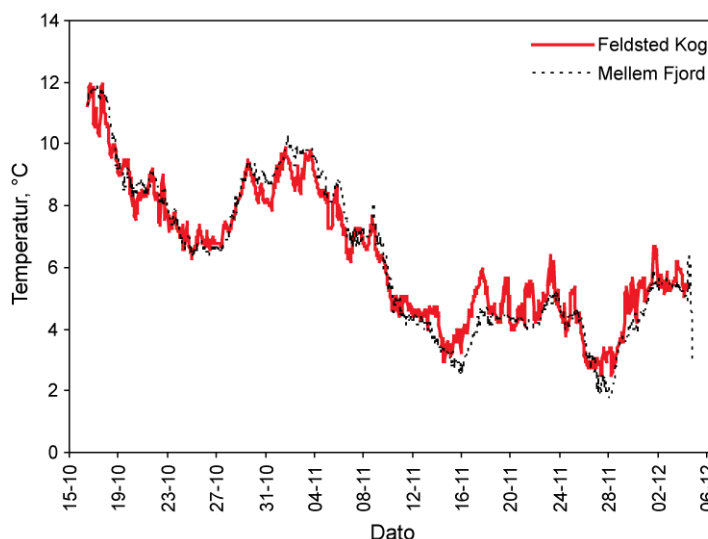
Stof	log K _{ow}	Opløselighed, mg/l
DNOC	0,08	69.400
Mechlorprop	0,1004	734
Bentazon	0,77	570
Hexazinon	1,2	33.000
Dichlorprop	1,77	350
Simazin	2,1	6,2
Atrazin	2,5	33,0
Isoproturon	2,5	65,0
MCPA	2,75	734,0
Diuron	2,85	36,4
Terbuthylazin	3,21	8,5
Prosulfocarb	4,65	13,2
Pendimethalin	5,18	0,3

3.2 Temperaturforhold og saltholdighed

Middeltemperaturen i periode I var 8,1 og 7,4 °C ved Felsted Kog og Mellem Fjord og tilsvarende var middeltemperaturen 4,5 og 4,2 °C i periode II. Nedgangen i temperatur var størst i periode I, hvorimod den i periode II varierede omkring middeltemperaturen (figur 3.1).

Saltholdighed i perioden var i gennemsnit 1,2‰ ved Felsted Kog og 4,8‰ i Mellem Fjord.

Figur 3.1 Temperatur i løbet af forsøgsperioden ved Felsted Kog og Mellem Fjord. De passive prøveopsamlere (POCIS) blev skiftet ud 12. november på begge stationer.



3.3 Forskel i tid og rum

Signifikant større mængder herbicider (Z-test, $p < 0,05$) blev fundet ved Felsted Kog end i Mellem Fjord i begge perioder (tabel 3.3, kolonne 1 og 2), hvorimod der ikke var forskel, hvis nitrophenolerne blev regnet med. Der blev også fundet signifikant mere herbicid til stede (Z-test, $p < 0,05$) i periode I end i periode II på begge stationer (tabel 3.3, kolonne 3 og 4).

Tabel 3.3 Forskel i herbicidforekomst mellem Felsted Kog og Mellem Fjord i periode I og II, samt forskel mellem periode I og II for de enkelte stationer. Signifikant forskel ($p < 0,05$) for sum difference af de enkelte stoffer er angivet med fed skrift. Nedbrydningsprodukter er angivet med kursiv skrift.

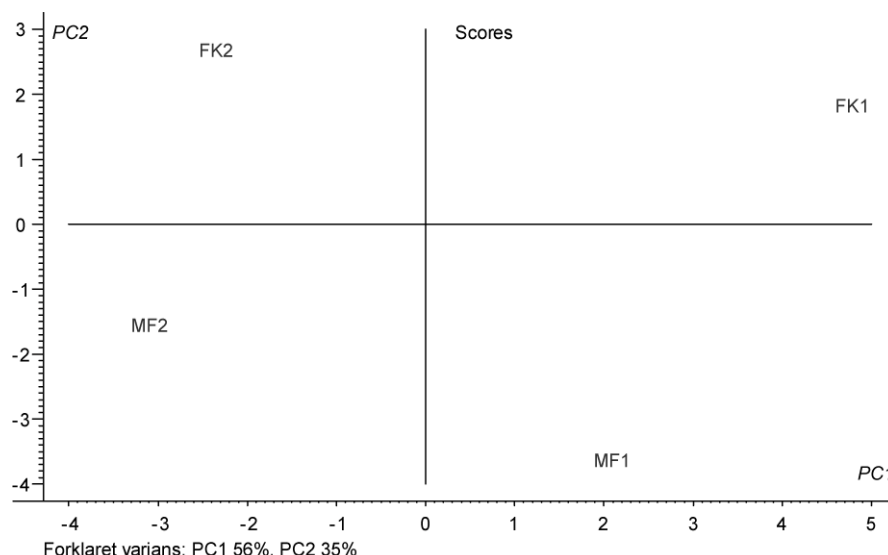
Stof	Difference ng/membran			
	FK-MF	FK-MF	FK P1-P2	MF P1-P2
	Periode I	Periode II	Periode I	Periode II
2,4-dinitrophenol	-65,0	-32,5	49,0	81,5
2,6-dimethyl-4-nitrophenol	-10,8	-11,9	13,4	12,2
2,6-dinitrophenol	17,0	7,6	19,4	10,0
3-methyl-4-nitrophenol	-6,5	-20,0	23,0	9,5
4-nitrophenol	-43,5	-8,5	25,5	60,5
Atrazin	-0,1	0,4	2,1	2,5
<i>BAM</i>	24,5	9,3	25,0	9,8
Bentazon	3,0	-15,0	12,0	-6,0
<i>Desethylatrazin</i>	1,2	0,5	1,7	1,0
<i>Desethylterbutylazin</i>	-0,6	-0,1	1,7	2,2
<i>Desisopropylatrazin</i>	3,4	2,2	3,6	2,4
Dichlorprop	3,0	1,6	1,1	-0,4
Dinoseb	0,2	0,8	-0,9	-0,4
Diuron	57,5	23,5	47,5	13,5
DNOC	44,4	25,1	29,5	10,3
Hexazinon	2,8	0,8	3,5	1,5
<i>Hydroxyatrazin</i>	-0,3	0,0	2,5	2,8
<i>Hydroxysimazin</i>	0,4	0,1	1,5	1,2
Isoproturon	12,5	6,1	4,6	-1,8
MCPA	4,0	1,4	7,0	4,4
Mechlorprop	6,7	7,0	-3,1	-2,8
Pendimethalin	-0,1	0,8	-0,7	0,2
Prosulfocarb	1,6	8,1	26,3	32,8
Simazin	2,7	2,1	2,9	2,3
<i>Terbutylazin</i>	-2,3	0,6	0,1	3,1
Difference alle stoffer	55,5	9,5	298,0	252,0
Difference herbicider	164,3	74,9	167,7	78,3

Sammenligninger mellem stationer og tidspunkter blev udført, under forudsætning af at optagelsesraterne kan antages kun at variere lidt mellem stationerne og mellem perioderne. Et temperaturskift på 20 grader forventes at give en halvering af optagelsesraten, og hvis den sammenhæng er lineær, falder optagelsesraten i gennemsnit med ca. 7% mellem periode I og II, hvor det største temperaturfald sker. Denne mindskning i optagelsesrate kan ikke forklare forskelle på ~ 46%, som der var mellem perioderne for begge stationer.

3.4 Sammenligning af den totale pesticidforekomst

Forskelle i fordeling af pesticider mellem prøver i tid og rum er beskrevet ved en PCA-analyse. I et såkaldt scoreplot vises, i hvilken grad prøverne adskiller sig (*figur 3.2*). Eftersom prøverne er placeret i hver sit hjørne af scoreplottet, viser det, at der er forskel i fordeling af pesticider mellem prøverne – såvel i tid som i rum. Forskellen mellem prøverne fra Felsted Kog og Mellem Fjord er mindre i periode II end i periode I (*figur 3.2*).

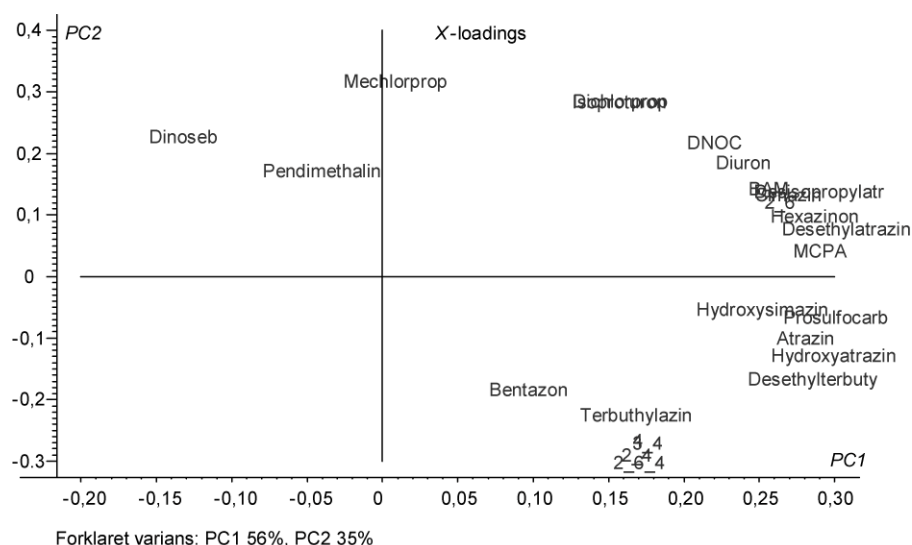
Figur 3.2 Scoreplot som viser forskel i sammensætning af stoffer mellem Felsted Kog (FK) og Mellem Fjord (MF) i perioderne I (PC1) og II (PC2).



Årsagen til forskellene i fordeling af pesticider mellem prøverne kan ses i en så kaldt loadingplot (*figur 3.3*), hvor de enkelte stoffers placering kan sammenlignes med prøvernes placering i scoreplottet. Forskelle i tid skyldes, at mechlorprop, pendimethalin og dinoseb forekommer forholdsvis mere i periode II (*figur 3.3*). Forskelle i fordelingen af stoffer mellem stationerne skyldes, at Mellem Fjord indeholdt forholdsvis mere af bl.a. bentazon, tertbuthylazin, desethylterbutyl, atrazin, hydroxyatrazin, prosulfocarb, hydroxysimazin samt nitrophenoler (*figur 3.3*).

Det kan også bemærkes, at 2-6-dinitrophenol grupperer sig sammen med andre pesticider og ikke med de øvrige nitrophenoler.

Figur 3.3 Loadingplot som viser sammenhæng mellem stof-fordeling og fordeling af stationer som i figur 3.2.



3.5 Vurdering af diuron- og isoproturonkoncentrationerne

Optagelsessrater bestemt ved 23 °C for stillestående vand og vand i bevægelse findes for diuron og isoproturon (Alvarez 2004). Ved beregning af vandkoncentrationer for Nisum Fjord har vi antaget, at optagelsesraten er halveret, eftersom temperaturen var mellem 15 og 19 grader lavere i Nisum Fjord.

Intervaller af gennemsnitskoncentrationen for diuron i perioden kan skønnes til mellem 96 og 1.756 ng/l, og for isoproturon til mellem 9 og 113 ng/l (tabel 3.4). Der er ikke kompenseret for forskel mellem ferskvand og fjordvand med hensyn til saltholdighed i disse beregninger, men eftersom saltholdigheden i begge områder var lav, forventes en eventuel indflydelse af salt at være af mindre betydning.

Tabel 3.4 Optagelsessrater og gennemsnitskoncentration i Mellem Fjord og Felsted Kog i periode I (P1) og periode II (P2) for stille vand og vand i bevægelse.

Stof	Rate Nisum Fjord l/dag		Mellem Fjord Koncentration ng/l				Felsted Kog Koncentration ng/l			
			P1	P2	P1	P2	P1	P2	P1	P2
	Stille	Bevæg.	Stille	Stille	Bevæg.	Bevæg.	Stille	Stille	Bevæg.	Bevæg.
Diuron	0,0025	0,0225	904	865	100	96	1.756	1.291	195	143
Isoproturon	0,0075	0,043	51	73	9	13	113	110	20	19

4 Diskussion

4.1 Forekomst af landbrugsherbicer

Ved hjælp af passive prøvetagere i Nissum Fjord blev det for første gang vist, at landbrugsherbicer også kan forekomme i kystnære områder om efteråret. Der er forekomst af både stoffer, som ikke længere må bruges i Danmark (atrazin, BAM og isoproturon), og stoffer der er i brug, samt visse nedbrydningsprodukter af herbiciderne. Forekomst af forbudte stoffer peger på, at der fortsat sker en udsivning fra jord også mere end ti år efter et forbud (atrazin), eller at stofferne til dels stadig bliver brugt.

Nogle af stofferne indgår i overvågningen af vandløb i det nationale overvågningsprogram NOVANA (*Bøgestrand 2007*), mens andre af stofferne ikke indgår. Dette fremgår af *tabel 3.1*. Prosulfocarb og bentazon, som er blandt de stoffer, der er fundet mest af i Nissum Fjord, indgår ikke i NOVANA. I NOVANA udtages vandløbsprøver som stikprøver. Det er derfor muligt, at man ikke vil observere en puls med højere pesticidindhold, som passerer ned gennem et vandløb. Ved at bruge passive opsamlere er det muligt at fange pesticidet, når det er der og at beregne en tidsintegreret koncentration i vandløbet. Ingen af metoderne kan derfor bruges for at bestemme pulskoncentrationer, men de passive samplere vil dog udsættes for den samme mængde, som skønnes at være relevant i forhold til ålegræs.

Selv om membranerne ikke er velegnede til stoffer med høj log Kow, kunne også den slags stoffer detekteres, herunder terbuthylazin, prosulfocarb og pendimethalin.

4.2 Koncentrationer af landbrugspesticider

Vandkoncentrationer af stofferne kan ikke umiddelbart udregnes fra koncentrationerne i membranerne, eftersom dette kræver viden om optagelsesrater ved de pågældende temperaturer og saltholdighed for hvert enkelt stof. Men eftersom optagelsesraten for et enkelt stof vil være omtrent den samme ved de to stationer og tidsperioder, viser resultaterne at

- der er højere koncentrationer af stofferne ved Felsted Kog, hvilket kan skyldes, at tilførslen for en stor del sker ved udstrømning fra Storå
- der er lavere koncentrationer i periode II, hvilket kan skyldes et lavere pesticidforbrug senere på året, men det kan også skyldes forskel i afstrømning mellem perioderne
- forskellen i herbicidsammensætning mellem lokaliteterne kan skyldes, at atmosfærisk deposition også er af betydning, og/eller forskelle i transport og nedbrydning af stoffer

- fem af nitrophenolerne, som stammer fra trafikemissioner, er mere forekommende i Mellem Fjord, hvilket kan skyldes, at atmosfærisk nedfald har en større påvirkning her end inde ved Felsted Kog
- 2,6-dinitrophenol viser en fordeling i tid og rum, som mere ligner herbiciderne end de andre nitrophenoler. Dette kan skyldes, at 2,6-dinitrophenol kan være et indtil videre ukendt nedbrydningsprodukt fra herbicider, eller at der er andre kilder og/eller transportveje for denne nitrophenol.

4.3 Potentielle effekter af herbicider for ålegræs

Der er publiceret meget få data, der kan bruges til at vurdere effekten af landbrugsherbicider på marine planter herunder ålegræs.

Det er vist, at påvirkning fra atrazin sker gennem bladene og ikke roden, og der er dødelighed ved koncentrationer højere end 1,9 mg/l (*Schwarzschild et al. 1994*). For diuron er det vist, at 1 µg/l nedsætter fotosynteseeffektiviteten, og at en 10-dages eksponering ved 3,2 µg/l nedsætter væksten med 50% (*Chesworth et al. 2004*). I det samme studie blev det vist, at der var synergistiske effekter, når diuron forekom sammen med irgarol ved lave koncentrationer. Koncentrationsinterval for diuron i Nisum Fjord er i denne rapport blevet beregnet til at være mellem 0,1 og 1,7 µg/l, hvilket tyder på, at diuron kan påvirke tilvæksten af ålegræs i Nisum Fjord. Det skal også tages i betragtning, at koncentrationsintervallet angiver gennemsnitskoncentrationer, dvs. såvel lavere som højere koncentrationer kan forekomme.

Toksicitet af en blanding af flere herbicider på ålegræs er kun undersøgt i et enkelt studie (*Nielsen et al. 2007*). Resultaterne fra dette studie viste, at en blanding af stofferne glyphosat, MCPA og bentazon i koncentrationer, hvor de enkelte stoffer ikke har effekt (henholdsvis 170 µg, 2 µg og 2,5 µg/l), giver en mindsket tilvækst på ~50%. Disse resultater kan ikke direkte sammenlignes med målingerne fra Nisum Fjord, idet glyphosat ikke kunne måles med POCIS, og at der endnu ikke findes optagelsesrater for MCPA og bentazon.

På trods af at sammenligning med nuværende toksicitetsdata er mangelfuld, må det kunne konkluderes, at forekomst af så mange stoffer samtidigt, i koncentrationsintervaller af ng-µg/l, kan have en påvirkning på tilvæksten af ålegræs.

4.4 Fremtidigt arbejde

En mere udtømmende vurdering af herbiciders effekt på ålegræs kan kun laves hvis

- optagelsesrater for aktuelle stoffer bliver bestemt under marine forhold
- strømhastighed og derved optagelsesrater kan vurderes ved hjælp af et internt referencemateriale ved hjælp af referencestoffer

- målinger også udføres i andre perioder af vækstsæsonen
- samt at undersøgelser af ålegræssets følsomhed for enkelte stoffer og blandinger bliver gennemført.

5 Referencer

Alvarez, D.A., Petty, J. D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P. & Manahan, S.E. 2004: Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. - *Environmental Toxicology and Chemistry* 23(7): 1640-1648.

Bøgestrand, J. (red.) 2007: Vandløb 2006. NOVANA. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 96 s. – Faglig rapport fra DMU nr. 642 [http:// www.dmu.dk/Pub/FR642.pdf](http://www.dmu.dk/Pub/FR642.pdf)

Chesworth, J. C., Donkin, M.E. & Brown, M.T. 2004: The interactive effects of the antifouling herbicides Irgarol 1051 and Diuron on the seagrass *Zostera marina* (L.). - *Aquatic Toxicology* 66: 293-305.

Ellermann, T., Andersen, H.V., Bossi, R., Christensen, J., Frohn, L.M., Geels, C., Kemp, K., Løfstrøm, P., Mogensen, B.B. & Monies, C. 2007: Atmosfærisk deposition 2006. NOVANA. Aarhus Universitet. Danmarks Miljøundersøgelser. 62 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 645. <http://www.dmu.dk/Pub/FR645.pdf>

MacLeod, S., McClure, E., Wong, C. 2007: Laboratory calibration and field deployment of the Polar Organic Chemical Integrative Sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. - *Environmental Toxicology and Chemistry* 26(12): 2517-2529.

Miljøstyrelsen 2007: Bekæmpelsesmiddelstatistik 2006. Orientering fra Miljøstyrelsen Nr. 5.

Nielsen, L.W. & Dahllof, I. 2007: Direct and indirect effects of the herbicides Glyphosate, Bentazone and MCPA on eelgrass (*Zostera marina*). - *Aquatic Toxicology* 82(1): 47-54.

Schwarzschild, A. C., Macintyre, W.G., Moore, K.A. & Libelo, E.L. 1994: *Zostera-marina* L growth-response to atrazine in root-rhizome and whole-plant exposure experiments. - *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 183: 77-89.

Sokal, R.R. & Rohlf, F.J. 1981: Biometry. Freeman.

Wold, S. 1995: Chemometrics; what do we mean with it and what do we want from it? - *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 30: 109-115.

DMU Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser er en del af Aarhus Universitet.	På DMU's hjemmeside www.dmu.dk finder du beskrivelser af DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter.
DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning inden for natur og miljø.	Her kan du også finde en database over alle publikationer som DMU's medarbejdere har publiceret, dvs. videnskabelige artikler, rapporter, conferencebidrag og populærfaglige artikler.

Yderligere information: www.dmu.dk

Danmarks Miljøundersøgelser Frederiksborgvej 399 Postboks 358 4000 Roskilde Tlf.: 4630 1200 Fax: 4630 1114	Direktion Personale- og Økonomisekretariat Forsknings-, Overvågnings- og Rådgivningssekretariat Afdeling for Systemanalyse Afdeling for Atmosfærisk Miljø Afdeling for Marin Økologi Afdeling for Miljøkemi og Mikrobiologi Afdeling for Arktisk Miljø
Danmarks Miljøundersøgelser Vejløsvej 25 Postboks 314 8600 Silkeborg Tlf.: 8920 1400 Fax: 8920 1414	Forsknings-, Overvågnings- og Rådgivningssekretariat Afdeling for Marin Økologi Afdeling for Terrestrisk Økologi Afdeling for Ferskvandsøkologi
Danmarks Miljøundersøgelser Grenåvej 14, Kalø 8410 Rønde Tlf.: 8920 1700 Fax: 8920 1514	Afdeling for Vildtbiologi og Biodiversitet

[Tom side]

Herbicider fra landbruget blev fundet i Nisum Fjord i efteråret 2007 ved brug af passive prøvetagere i et samarbejdsprojekt mellem Miljøcenter Ringkøbing og Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. I alt kunne 20 forskellige herbicider og nedbrydningsprodukter detekteres, hvoraf fx atrazin og isoproturon ikke længere må bruges i Danmark. Den indre del af fjorden var mere belastet, hvilket tyder på, at der sker en transport af herbicider fra Storå. Foreløbige beregninger af middelkoncentrationer for diuron viste, at dette herbicid kan forekomme i koncentrationer, som svarer til de niveauer, hvor man i forsøg har konstateret effekter på tilvækst af ålegræs. En endelig risikovurdering af landbrugsherbicider i det kystnære miljø kan først gennemføres, når målemetoden er kalibreret til marine forhold, og der foreligger yderligere effektstudier af herbicider på marine organismer.