

Kemikalie-cocktails i vandmiljøet

Nogle kemikalier, der i sig selv er uskadelige i små mængder, kan øge deres giftighed mange gange, hvis de optræder sammen med bestemte andre kemikalier. Det kan være et problem med pesticider i naturen.

Af Katrine Banke Nørgaard, Maj-Britt Andersen og Nina Cedergreen

■ Forestil dig at du blander en lækker drink med en lille smule vodka og gin, men blev så beruset, som havde du drukket 10 gange så meget. Effekten af din drink var altså 10 gange højere end forventet. Det lyder utroligt, men laver du en cocktail med bestemte pesticider, kan de påvirke hinanden, så de bliver mange gange mere giftige end forventet!

Sådanne pesticid-cocktails kan være et problem i naturen, hvor de enkelte pesticider hver for sig kan optræde i uskadelige mængder, men tilsammen have stor effekt på dyr, planter og i sidste ende mennesker.

Cocktails i vandmiljøet

Når pesticiderne bruges på marken, er der en risiko for, at de ender steder, hvor man ikke ønsker dem. Når kemikere undersøger vandmiljøet for rester af pesticider, finder de i langt de fleste tilfælde ikke bare et enkelt stof, men derimod en cocktail af mange forskellige pesticider og deres nedbrydningsprodukter. Data fra det danske overvågningsprogram for pesticider i overfladevand

viser, at der er over syv forskellige pesticider tilstede i halvdelen af de prøver, hvor der er pesticider. Hvad der måtte findes af andre kemikalier fra f.eks. spildevandsudledninger, ved man ikke. Men der er i de senere år blevet rettet stor opmærksomhed mod især hormonforstyrrende stoffer og

medicinrester, som ikke alle nedbrydes i vores rensningsanlæg.

Cocktails giftighed

Langt de fleste pesticider påvirker ikke virkningen af hinanden. For sådanne pesticid-cocktails kan man udregne den samlede giftighed ud fra

summen af pesticider, når man har taget højde for det enkelte stofs giftighed. Ligesom man ville gøre, hvis man skulle beregne styrken af en cocktail af alkoholiske drikke med forskellig styrke. Men ind imellem findes der pesticider, der påvirker hinanden. De kan påvirke hinanden, så deres samlede effekt bliver svagere end beregnet (hvilket kaldes *antagoni*), eller de kan påvirke hinanden, så den samlede effekt bliver kraftigere end beregnet (*synergi*).

For øjeblikket tager man kun sjældent højde for blandingseffekter af kemikalier i lovgivningen. Der er dog et stigende pres for, at dette skal gøres. En simpel måde at vurdere giftigheden af kemikalie-cocktails ud fra den viden, man har omkring giftigheden af enkeltstoffer, er at opfatte de enkelte stoffer som fortyndinger af hinanden. Derudfra kan man veksle alle stofferne til en "giftighedsvaluta" (kaldet TU = toxic units), som lægges sammen. Men hvis man vil undgå at undervurdere giftigheden af en cocktail i lovgivningen, er

Hvad måler vi i vandmiljøet?

I hvilket omfang den kemikaliecocktail, vi har undersøgt i vores projekt, er et problem i naturen, er svært at sige, da der ikke undersøges for disse midler i det nationale overvågningsprogram. Og hvad man ikke leder efter, finder man ikke! Vi har derfor ingen data på fund af *alpha-cypermethrin*. Til gengæld er *esfenvalerat*, som er et middel af samme type (dvs. pyrethroider) fundet i en koncentration på 0,66 µg/L i Danmark. Det måles dog mest i sedimenter, hvor pyrethroiderne kan findes i koncentrationer mellem 20 og 1000 µg/kg. Hvad angår de ergosterolhæmmende svampemidler, har et forskningsprojekt fundet propiconazol og fenpropimorph i koncentrationerne 0,06-1,3 µg/L. I udlandet har man fundet langt højere koncentrationer af svampemidler i bække i forbindelse med regnskyl. Her har man målt helt op til 175 µg/L tebuconazol. Også i forbindelse med træimprægneringsindustrien har man målt høje svampemiddelkoncentrationer sammen med insektmidler, ligesom man kan måle de synergistiske svampemidler stammende fra lægemidler i byspildevand.

det vigtigt at vide, hvilke stoffer, der kan øge virkningen af andre stoffer.

Pesticid-cocktails med synergi

På det Biovidenskabelige Fakultet ved Københavns Universitet har vi arbejdet med blandinger af insektmidler og svampemidler, som er mistænkte for at kunne udløse synergi. Insektmidlerne er af en type, der kaldes *pyrethroider*, der virker som en nervegift og som bruges på omkring 80 % af det areal, der sprøjtes med insekticider i Danmark. Pyrethroiderne er kendt for at være meget giftige overfor vandlevende organismer. Svampemidlerne er en type, der hæmmer dannelsen af *ergosterol*, som er et sterol, der findes i cellemembranerne hos svampe. Nogle af disse svampemidler er kendt for også at kunne nedsætte aktiviteten af de enzymer, der nedbryder fremmedstoffer i bl.a. mennesker. Hvis en organisme ikke kan nedbryde de fremmedstoffer, den får ind i kroppen, bliver de der i længere tid. Derved bliver deres giftighed øget. En blanding af et svampemiddel og et giftstof, hvor svampemidlet hæmmer nedbrydningen af giftstoffet, vil derfor kunne udløse synergi.

Vi har undersøgt, hvor mange af den pågældende type af svampemidler, der bliver anvendt i dansk landbrug, som kan øge giftigheden af et pyrethroid insektmiddel. Ved at blande et sådant insektmiddel med seks forskellige ergosterolhæmmende svampemidler fandt vi, at tre af disse svampemidler faktisk øgede giftigheden af insektmidlet med op til 12 gange (se boks). Giftigheden blev målt ved at teste blandingerne på dafnier, der er en standard testorganisme til risikovurdering af kemikalier.

Fra laboratorium til virkelighed

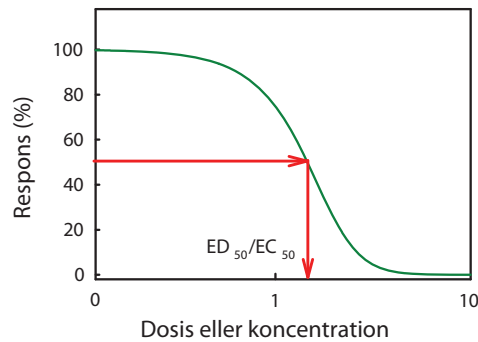
Men én ting er laboratorieforsøg i glasbægre og med høje pesticidkoncentrationer, en anden ting er virkeligheden. For at undersøge dette tog specialestuderende i Miljøkemi



De akvatiske mikrokosmer i Guelph, Canada, består af en lang række kunstige søer, som man kan behandle med forskellige doser af kemikalier. Derefter kan man følge effekterne på et natur-nært vandmiljø.

Hvordan måles giftighed og cocktail-effekter?

»Alt er gift, og intet er gift. Det er dosen alene, der afgør, hvad der er gift«, sagde den schweiziske læge Paracelsus i 1500-tallet. Og det gælder stadig! Figuren viser det typiske forløb af giftighed målt som nedsættelsen af en respons, som kunne være vækst, optimal opførsel, overlevelse el.lign., som funktion af dosen eller koncentrationen af et kemikalie. Giftigheden angives som den dosis eller koncentration, som udløser en bestemt virkning. Ofte bruger man 50 % effekt-dosen/koncentrationen, som kaldes ED₅₀ eller EC₅₀ afhængigt af, om giften er givet som en dosis eller en koncentration (se figur). Cocktail-effekter kan beregnes på mange måder. Den mest simple måde, som viser sig at beskrive mange blan-

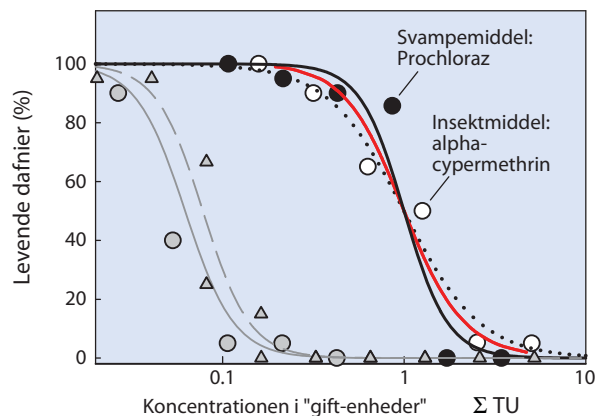


dinger rigtig godt, er at antage, at alle giftstofferne virker, som var de en fortynding af hinanden. Under denne antagelse kan man "veksle" alle giftstofferne til den samme enhed og lægge dem sammen. Enheden kaldes Toxic Units (TU) og er baseret på det

enkelte stofs giftighed givet f.eks. ved EC₅₀. Summen af giftenheder bruger man så til at beregne blandingens samlede virkning ud fra kendskab til formen på dosis-responskurven i det testsystem, man arbejder med.

Synergi mellem svampemiddel og insektmiddel

Figuren viser et eksempel på synergi. Overlevelsen af dafnier er vist for blandinger af insektmidlet *alphacypermethrin* med svampemidlet i et forhold, sådan at halvdelen af effekten kommer fra insektmidlet og den anden halvdel fra svampemidlet. Koncentrationen af pesticiderne er givet som summen af toksiske enheder (TU) (se boks). Den virkning, man havde forventet ud fra kendskab til enkeltstoffernes giftighed, er givet med den røde kurve. Den faktiske giftighed af blandingerne er givet med grå symboler. Trekkanterne og cirklerne angiver to uafhængige forsøg.

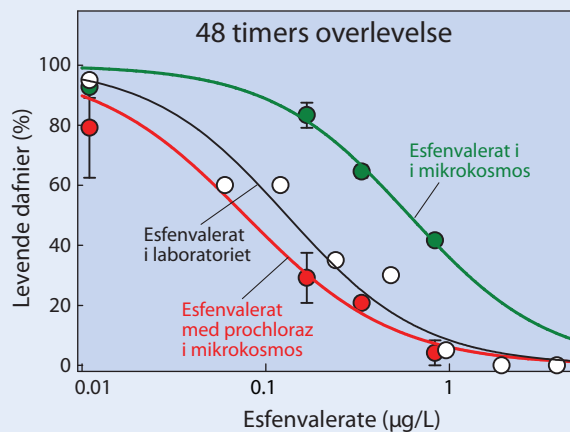




Maj-Britt Andersen sier smådyr, som er fanget i fælder over natten.



Maj-Britt havde udsat "bure" med et kendt antal dafnier, som hun kunne tælle for at se, hvor mange, der døde og hvor mange unger de overlevede fik. Her ses de flydende "bure" samt nærbillede af en dafnie.



Overlevelsen af dafnier efter to dage, når de er udsat for insektmidlet esfenvalerat i laboratoriet eller i de små bure i mikrokosmerne. Man kan se, at giftigheden falder i mikrokosmerne, fordi en stor del af insektmidlet bindes til planter, alger og sediment i mikrokosmerne. Man kan dog også se, at giftigheden i mikrokosmerne igen stiger kraftigt ved tilsætning af 90 µg/l af svampemidlet prochloraz.

Maj-Britt Andersen, i sommeren 2008 til Canada for at undersøge problemstillingen i et mikrokosmos-forsøg. Mikrokosmerne på samarbejdsuniversitetet i Canada består af en række små kunstige "søer", som er 1,2 meter dybe og har

en diameter på 4 meter. Maj-Britt behandlede 18 søer med forskellige kombinationer af insektgift og et svampemiddel, som har den før omtalte forstærkende effekt. Koncentrationerne af giftene er valgt, så de ligger inden for de områ-

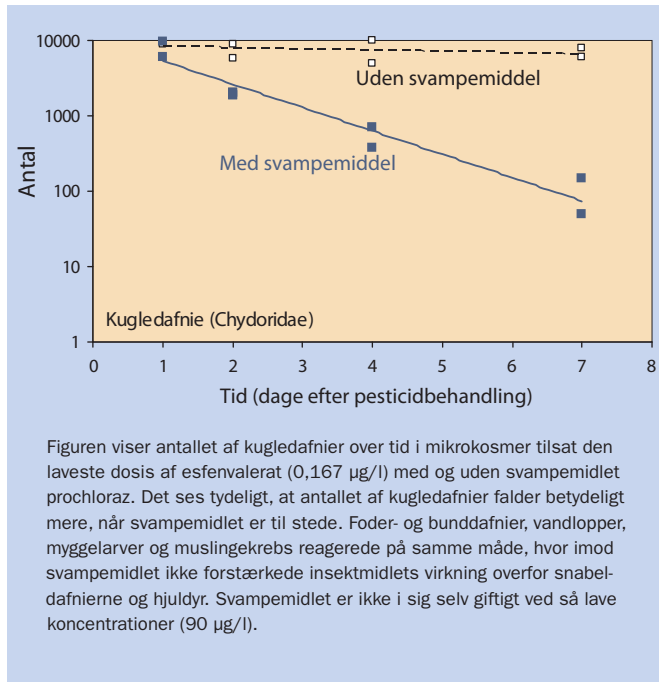
der, der er målt i Europa for tilsvarende stoffer. Forsøgene viste, at svampemidlet også under naturlige forhold forstærkede effekten af insektmidlet både overfor dafnier udsat i bure og overfor en lang række andre smådyr, der lever i små

søer. Ud over at det var overraskende at finde synergi-effekter også ved så lave koncentrationer af svampemidlet, at det ikke i sig selv havde nogen virkning på dyrene, viste forsøget, at pesticiderne kunne måles i vandfasen i længere tid

end forventet ud fra kendskabet til stoffernes binding til planter og sedimentpartikler. Selv om stofferne bindes til planter, alger og sediment, kan de muligvis stadig være giftige for de dyr, der spiser planter og alger eller lever i sedimentet. Forsøget i mikrokosmerne viste, at svampemidlet prochloraz virkede synergistisk helt ned til en startkoncentration på 90 µg/L. Men hvor langt skal man egentlig ned i koncentration, før den synergistiske virkning forsvinder? Det ved vi ikke meget om endnu, men det er blandt nogle af de ting, vi gerne vil arbejde videre med.

Er synergi et problem?

Synergi som sådan er ikke noget problem. I mange tilfælde kan synergien udnyttes, så man bruger mindre af de aktive kemikalier til at opnå den samme effekt på skadedynderne. Men det kan være et problem, hvis lovgivningen omkring farligheden af kemikalier baseres på viden om enkeltstoffernes virkning. Lovgivningen omkring blandinger af kemikalier er endnu ikke særlig fremskreden. Men i en erkendelse af, at vi og miljøet i højere og højere grad udsættes for cocktails af mange kemikalier, som enkeltvis ikke har nogen effekt, er der tiltag på området både i USA og inden for EU. Specielt i USA er de langt fremme med at vurdere effekten af pesticid-cocktails i fødevarer. Indførelsen af EU's vandrammedirektiv, der kræver "god økologisk tilstand" i vandmiljøet, vil også betyde, at vi i længden ikke kan nøjes med kun at vurdere virkningen af enkeltstoffer på miljøets tilstand. Dette direktiv kunne være begyndelsen til, at man gik fra at vurdere kemiske stoffer enkeltvis, til i stedet at vurdere den samlede kemikaliebelastnings virkning på udvalgte miljøer. For at få den bedst mulige videnskabelige baggrund at basere lovgivningen på, er det derfor vigtigt at kunne specificere hvilke kemikalier, der udgør undtagelsen fra reglen og optræder som synergister. ■



Figuren viser antallet af kugledafnier over tid i mikrokosmer tilsat den laveste dosis af esfenvalerat (0,167 µg/l) med og uden svampemidlet prochloraz. Det ses tydeligt, at antallet af kugledafnier falder betydeligt mere, når svampemidlet er til stede. Foder- og bunddafnier, vandlopper, myggelarver og muslingekrebs reagerede på samme måde, hvor imod svampemidlet ikke forstærkede insektmidlets virkning overfor snabeldafnierne og hjuldyr. Svampemidlet er ikke i sig selv giftigt ved så lave koncentrationer (90 µg/l).

Lovgivning omkring pesticider og andre kemikalier

Godkendelsen og anvendelsen af pesticider er reguleret via en fælles EU-lovgivning. Først skal pesticiderne godkendes til brug i EU, hvorefter firmaerne kan søge om godkendelse af deres produkter i de enkelte medlemslande. Her er det de enkelte landes miljøstyrelser, der tager stilling til godkendelsen. Godkendelsesproceduren er lang og omfattende, og der findes nok få kemikalier hvis virkning i miljøet, man ved mere om end pesticider. En sådan godkendelse holder i ca. 10 år, hvorefter stoffet bliver revurderet.

På trods af den stramme lovgivning finder vi alligevel pesticider i naturen. Dette kan enten skyldes:

- 1) fortidens brug af pesticider, som ikke var så reguleret,
- 2) at pesticiderne ikke anvendes efter hensigten, eller
- 3) at der er situationer, man ikke har taget højde for under godkendelsesproceduren.

Lovgivningen omkring alle andre kemikalier, vi omgiver os med, så som cremer, hårfarve, rengøringsprodukter, imprægneringsprodukter etc., har indtil for nylig været meget mindre restriktivt reguleret. Det ændrer den nye europæiske kemikalielovgivning fra 2006 dog på, idet alle firmaer, som producerer eller importerer kemikalier, nu skal redegøre for kemikalierne anvendelse, giftighed og risiko for at slippe ud og påvirke mennesker og miljø.

Det sidste tiltag af betydning for vandmiljøet er det nye vandrammedirektiv. Ifølge dette direktiv skal alle vandmiljøer leve op til et krav om "god økologisk tilstand" i 2015. Dette betyder, at man nu også er nødt til at vurdere et vandmiljøes samlede kemikaliebelastning og ikke længere kan nøjes med at fastsætte grænseværdier for de enkelte kemikalier. Vandrammedirektivet kan dermed blive startskuddet til, at man begynder at tage højde for kemikalie-cocktails i vandmiljøet.

Om forfatterne



Katrine Banke Nørgaard er agronom



Maj-Britt Andersen er videnskabelig assistent



Nina Cedergreen er lektor
Tlf.: 3533 3397
E-mail: ncf@life.ku.dk

Alle ved Institut for Grundvidenskab og Miljø, Det Biovidenskabelige Fakultet, Københavns Universitet

Videre læsning:

Nørgaard, K.B. and Cedergreen, N. (2009) Pesticide cocktails can interact synergistically on aquatic crustaceans. *Environmental Science and Pollution Research*, DOI: 10.1007/s11356-009-0284-4. (In Press).