

Afslutning af vurderingen af det oprindelige KUPA Sand koncept mht. sorptionens afhængighed af jordparametre

Per Rosenberg, Kim Esbensen & René K. Juhler

DE NATIONALE GEOLOGISKE UNDERSØGELSER
FOR DANMARK OG GRØNLAND,
KLIMA-, ENERGI- OG BYGNINGSMINISTERIET



GEUS

Afslutning af vurderingen af det oprindelige KUPA Sand koncept mht. sorptionens afhængighed af jordparametre

Per Rosenberg, Kim Esbensen & René K. Juhler

Opgave og introduktion	4
Data grundlag for analysen	5
Princip for den udførte analyse	6
Resultat af PLSR	6
Similaritet af afhængighed til iboende jordartsegenskaber	8
Forbehold vedr. pilotanalyse	12
Analyse af <i>afvigende</i> stoffer.....	14
”Usikre” stoffer	16
”Ikke modellerbare” stoffer.....	17
Vurdering	20
Forkortelser mm	22
Oversigt over stoffer	23
Modelgruppe ”Primær”	23
Modelgruppe ”Usikre”	26
Gruppe ”Udenfor”	27
Referencer	28

Opgave og introduktion

I forbindelse med gennemførelsen af ”Vandmiljøplan II” og ”Drikkevandsudvalgets betænkning fra 1997” fik de daværende amter til opgave at udpege de områder, som er særligt følsomme for bestemte typer af forurening, samt at prioritere den indsats der skal gennemføres i disse områder for at beskytte vandressourcen. Dette skulle ske på baggrund af en detailkortlægning, som amterne skulle gennemføre.

I årene 2000-2003 udførtes et projekt ”KUPA Sand”, der havde til formål at etablere det nødvendige vidensgrundlag vedrørende risikoen for udvaskning af pesticider på sandede jorde og muligheden for at zonere på dette grundlag. Projektet og resultaterne er beskrevet i slutrapporten, som kan hentes på internettet (Nygaard 2004)

Til evaluering af det udviklede koncept ønskede Miljøstyrelsen og Naturstyrelsen en vurdering af, hvorvidt det oprindelige KUPA Sand koncept dækker de pesticider, der anvendes i landbruget i dag.

Miljøstyrelsen har i marts 2012 anmodet GEUS om at besvare følgende spørgsmål på baggrund af en database over godkendte stoffer og en række af deres metabolitter:

”På baggrund af resultatet for den samlede gennemgang af alle stofferne ønskes følgende vurderet:

- I hvilket omfang de i dag godkendte pesticider er dækket af konceptet i KUPA Sand.
- En angivelse af de stoffer, der ikke er omfattet af konceptet, så der kan foretages en separat vurdering af udvaskningsrisikoen for disse stoffer. I den forbindelse bedes GEUS bedes tilkendegive, hvorvidt og i hvilket omfang GEUS kan bidrage til en vurdering af de stoffer, der falder udenfor konceptet.
- Er spændvidden i den potentielle mobilitet den samme for de i dag godkendte pesticider som for de stoffer, der lå bag konceptet? Dette spørgsmål lægger op til en beskrivelse af, om konceptet alene beskriver hvorvidt stoffernes mobilitet er afhængig af jordparametre, eller om der også opnås en kvantitativ beskrivelse af stoffernes potentielle mobilitet. I denne sammenhæng rejses endnu et spørgsmål: Kan konceptet anvendes til at afgøre, hvorvidt en større eller mindre andel af sandjordsarealerne er særligt sårbare for de i dag godkendte pesticider sammenlignet med de pesticider, der dannede grundlag for udviklingen af konceptet?

Det sidste punkt omkring spændvidden og deraf afledte spørgsmål skal ses i lyset af, at den endelige vurdering forventes at medføre en række afklarende spørgsmål for at opnå en bedre forståelse af metode og koncept. Det vil derfor være praktisk at få dette beskrevet sammen med vurderingen”.

Data grundlag for analysen

Miljøstyrelsen har fået fremstillet et unikt datasæt, hvor der for en række stoffer, der repræsenterer de godkendte pesticider i Danmark samt en række nedbrydningsprodukter, er opstillet sammenhørende værdier af Kf eller Kd og de i KUPA Sand projektet velkendte parametre pH, ler, sand, ler+silt, silt og ”organic carbon”. Disse parametre er de samme som tjente til verifikation af generaliseringen i KUPA Sand projektets litteratur studie. Forskellen er, at datasættet her repræsenterer de i dag godkendte stoffer og nedbrydningsprodukter – 143 stoffer i alt, idet en række af de oprindelige stoffer i dag er forbudte og taget ud af markedet.

Om end datasættet er helt unikt er det ikke robust, idet det for alle stoffer gælder, at der er meget få observationer. Dette gør data analyser og modelleringer usikre, og er klart tilkendegivet overfor miljøstyrelsen, inden arbejdet blev påbegyndt.

Grundlaget for denne del af analysen skal ses i lyset af et arbejde udført af Per Rosenberg på ca. halvdelen af stofferne, der umiddelbart gav nogle gunstige resultater.

Her beskrives kort det datasæt, som GEUS har modtaget: Data analysen er udført på et ”råt” datasæt, d.v.s. der har ikke været mulighed for at gå i detaljer med de enkelte stoffer/data kombinationer. Som et eksempel kan stofferne trinexapac og trinexapac-ethyl betragtes (indgår i gruppen ”Udenfor”, se senere). I de oplyste data indgår både stoffet trinexapac (CAS RN 104273-73-6) og trinexapac-ethyl (CAS RN 95266-40-3), hvor ethyl formen er et derivat, der hyppigt anvendes i formuleringer. I jordmiljøet omdannes trinexapac-ethyl meget hurtigt til trinexapac ($DT_{50} < 1$ dag), og da der ikke er detaljerede oplysninger om forsøgsbetingelserne, der er anvendt i forsøgene, kan det ikke entydigt afklares hvilke fysisk/kemiske data, der er relevante for de to modelleringer. I princippet kan trinexapac-ethyl vise sig at være omdannet til trinexapac i forsøget som følge af den hurtige omdannelse i jordmiljøet. I undersøgelsen af konceptet er den givne dataopdeling dog opretholdt, da der ikke er kendskab til de bagved liggende forsøgsbetingelser. Dette eksempel illustrerer de forbehold, som det ”rå” datasæt giver anledning til. Analysens resultat giver derfor ikke basis for en streng fortolkning af de enkelte stoffers potentielle skæbne og miljøeffekt, men skal ses som elementer i en samlet evaluering af KUPA Sand konceptet, hvor der kun kan lægges vægt på de generelle relationer, der udvises af et flertal af stoffer.

Princip for den udførte analyse

For hver enkelt stof er der ved hjælp af ”Partial Least Squares Regression” (PLS-R, Esbensen 2002) opstillet en regressionsmodel for sammenhængen mellem primært Kf (Y-variable) og de såkaldt *iboende egenskaber*, pH, ler, sand, ler+silt, silt og organic carbon (OC). I de tilfælde hvor der ikke findes data for Kf, er i stedet Kd anvendt. Til den efterfølgende vurdering af modellerne er der udført en principal component analyse (PCA, Esbensen 2002), af resultatet fra PLS-R samt en clusteranalyse af såvel resultat fra PLSR og PCA. Til data analysearbejdet er anvendt Matlab med værktøjskassen ”PLS-toolbox” fra firmaet Eigenvector.

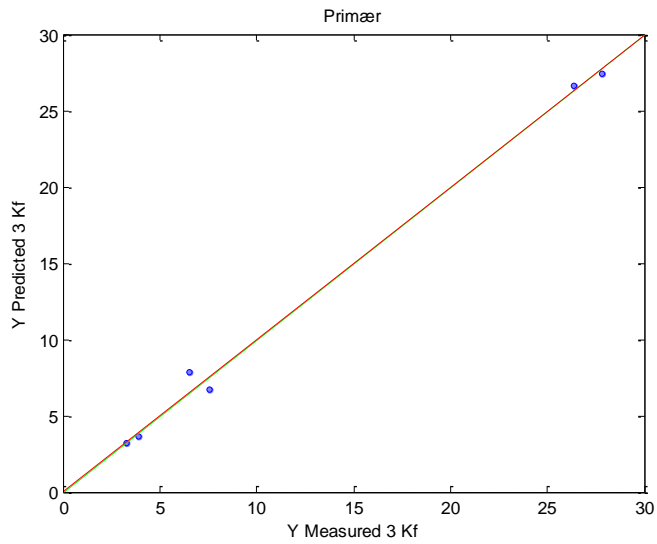
Resultat af PLSR

I PLS-R har kriteriet for at acceptere modellen dels været en vurdering af sammenhængsgraden mellem predikteret Kf(Kd) og målt Kf(Kd), dels at størstedelen af variationen i Kf(Kd) bør være forklaret (minimering af prediktionsvarians og modelresidualer).

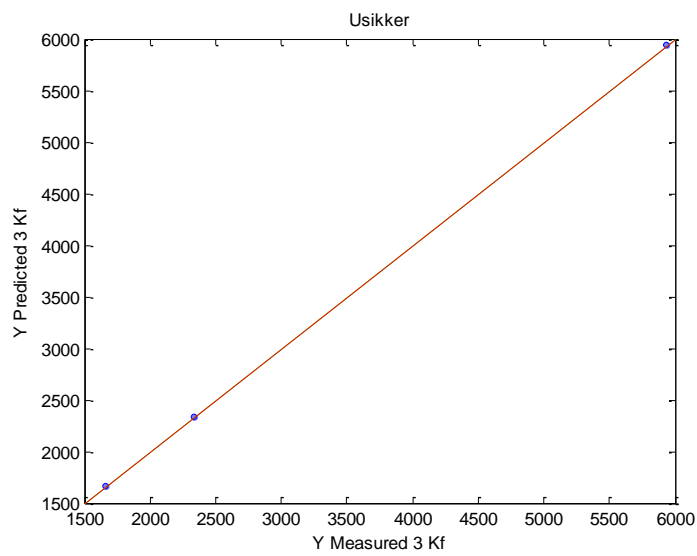
På baggrund af regressionsanalysen er datasættet i herværende arbejde delt op i følgende grupper:

- En gruppe, der karakteriseres som relativ ”sikker”. Det er modeller, hvor der er rimelig god forklaring af variationen i Kf(Kd), og hvor der er mere end tre observationer. Disse modeller indgår i gruppen der betegnes den ”primære parametergruppe”
- En gruppe der karakteriseres ”usikker”. Her har det været muligt at lave en god model med god forklaring af variationen i Kf(Kd), men hvor der f.eks. kun har været tre observationer. Denne parametergruppe behandles særskilt senere
- Den sidste gruppe er stoffer, for hvilke det ikke er lykkedes at opstille en model som med rimelighed kan forklare variationen i Kf(Kd). Denne parametergruppe betegnes som ”ikke-modellerbare”

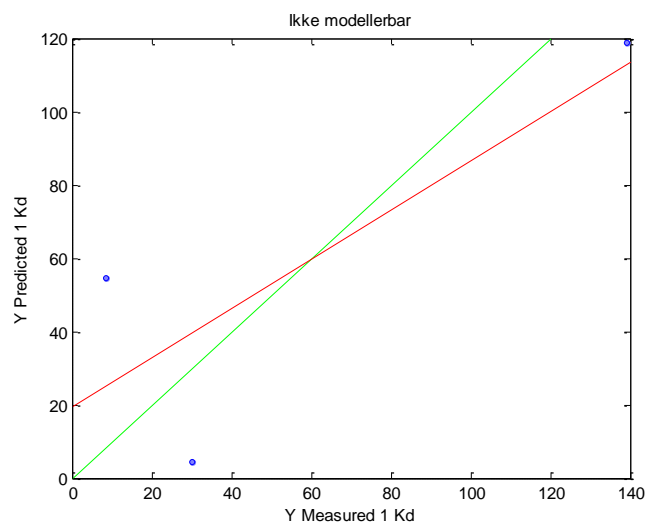
Nedenstående figurer viser tre typiske resultater på henholdsvis et primær stof, et usikkert stof og et ikke-modellerbart stof.



Regressionsmodel af et "sikkert" stof

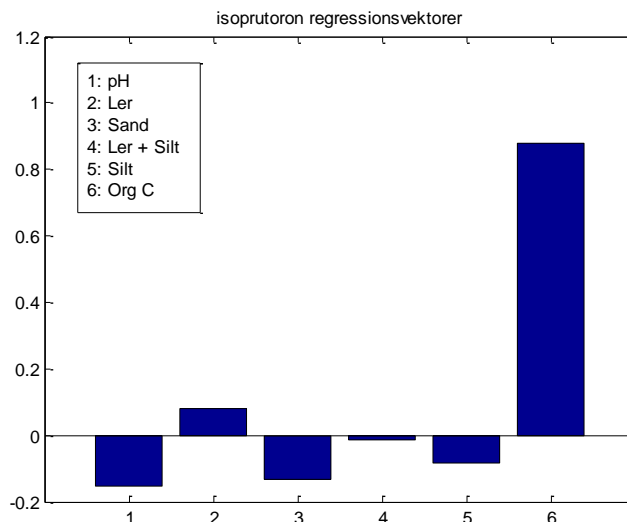


Regressionsmodel af et "usikkert" stof.



Regressionsmodel af et "ikke-modellerbart" stof.

Resultatet af de individuelle PLS-R modeller kan sammenfattes v.h.a. modellens seks regression koefficienter for henholdsvis pH, ler, sand, ler+silt, silt og organic carbon. For hver af de tre parametergrupper kan disse resultater sammenføres til en matrice bestående af et sådant sæt regressionsvektorer, én for hvert stof. Et eksempel på denne regressions koefficient signatur for et enkelt stof vises nedenfor:



For at etablere en forbindelse til den oprindelige analyse i KUPA Sand projektet er der nedenstående medtaget tre af de originale stoffer: Isoprutoron (IPU) som repræsenterer hovedgruppen, pendimethalin (PEN) som ligeledes var med i denne gruppe, og endelig methyltriazinamin (MTA) som var ”udenfor” i den oprindelige analyse udført i KUPA Sand.

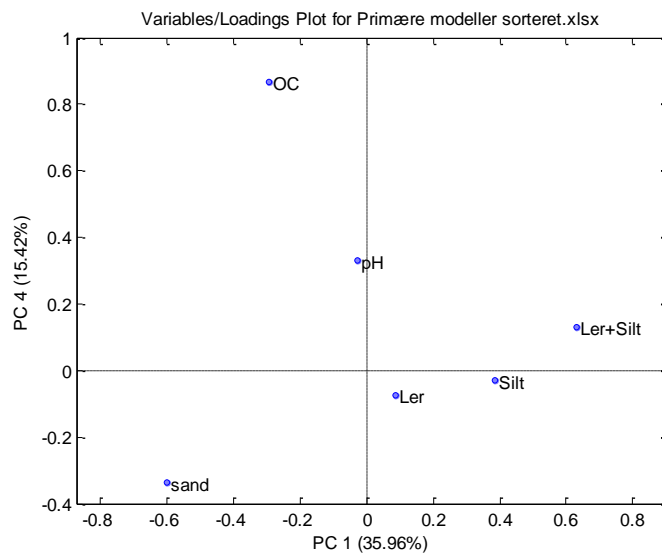
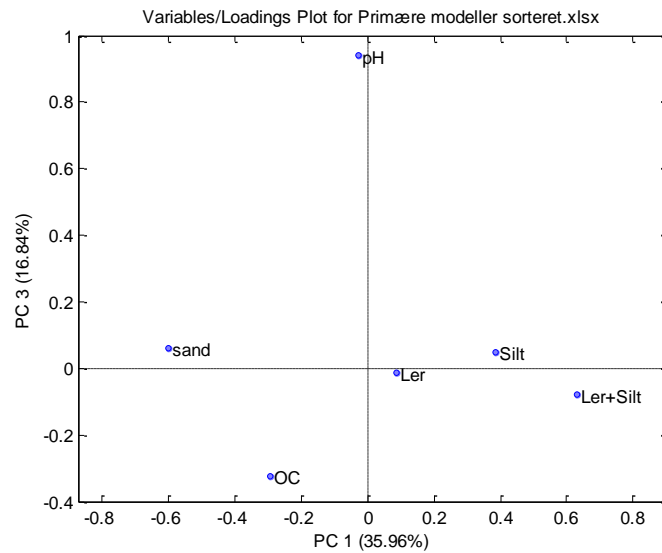
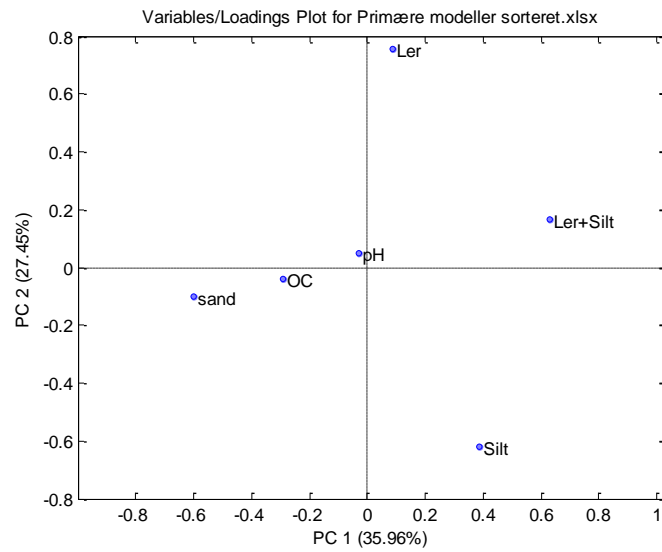
Den indledende data analyse af alle 143 stoffer, der er inkluderet i herværende vurdering (data analyse i forskellige trin hvoraf kun nogle refereres nedenstående), førte til dannelsen af tre parametergrupper:

1. **Primære** stoffer – 100 stoffer, der udviser acceptable primære modeller, og hvor der er god overensstemmelse med det udviklede koncept i KUPA Sand
2. **Usikre** stoffer – 31 stoffer, hvor der måske kan genereres modeller på basis af KUPA Sand konceptet, men hvor det aktuelle datagrundlag er utilstrækkeligt for end ikke en indikativ modellering, eller andre forhold har medført usikkerhed i modellerne
3. **Ikke-modellerbare stoffer** – 12 stoffer, hvor data ikke muliggør en modellering efter KUPA konceptet

Similaritet af afhængighed til iboende jordartsegenskaber

For at vurdere i hvilken grad stofferne ligner hinanden med hensyn til afhængighed til pH, ler, sand, ler+silt, silt og organic carbon er regressionsvektoreren for den primære gruppe undersøgt ved PCA. I PCA kunne udtrækkes fire principal komponenter tilsam-

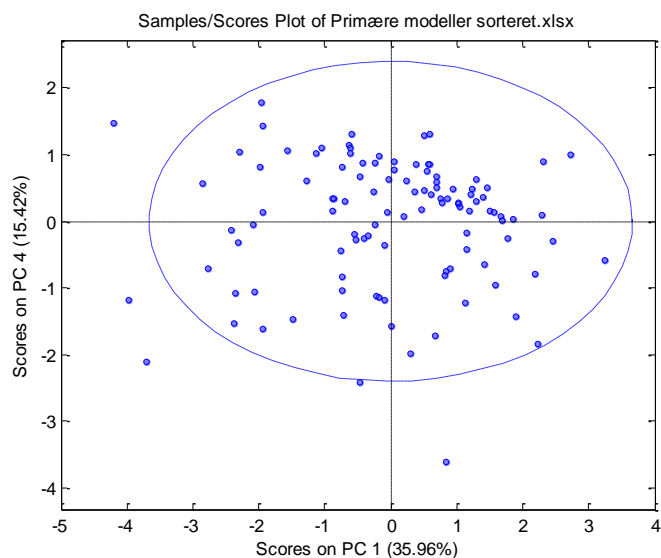
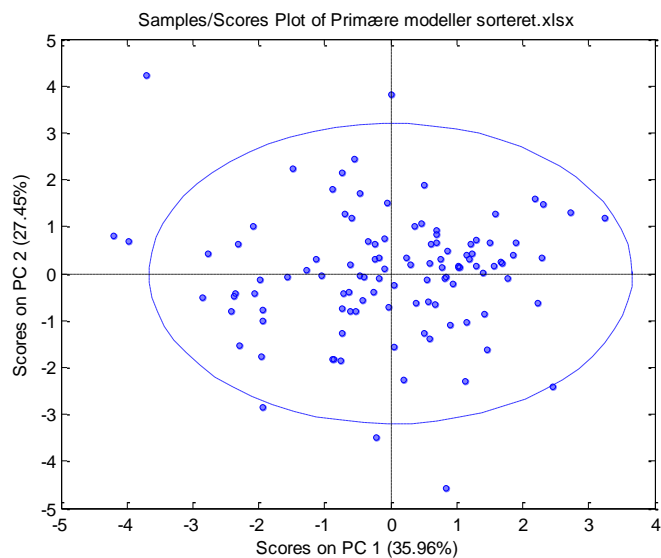
men dækkende mere end 90 % af variationen i datasættet. For at fortolke principalkomponenter er det primært vurderet på informationen, der kan fortolkes fra *loading plots*:



Loading relationer reflekterer de gensidige korrelationskoefficienter mellem de enkelte stoffer, som en projektion på principalkomponenterne. De tre første principale komponenter i denne samlede analyse modellerer 36, 27 og 17 % af den totale varians i datasættet, altså 80 % - fuldt ud tilstrækkeligt til at fortolke de mest generelle relationer mellem de seks regressions koefficient variable. Som det fremgår af ovenstående bærer principal component 1 (PC1) og 2 (PC2) hovedsageligt informationer om variationen i partikelstørrelses fraktioner, mens PC3 bærer information om pH og endeligt PC4 der hovedsageligt bærer information om organic carbon (OC).

Det er heldigt, at PC'erne kan fortolkes så præcist, og at pH hovedsageligt er forklaret af en PC. Da pH ikke i gængs forstand er en iboende egenskab ved jordarterne selv - pH varierer hovedsageligt følgende landbrugsdriften - vil vi i det følgende se bort fra regressionskoefficienter for pH og følgelig også for PC3.

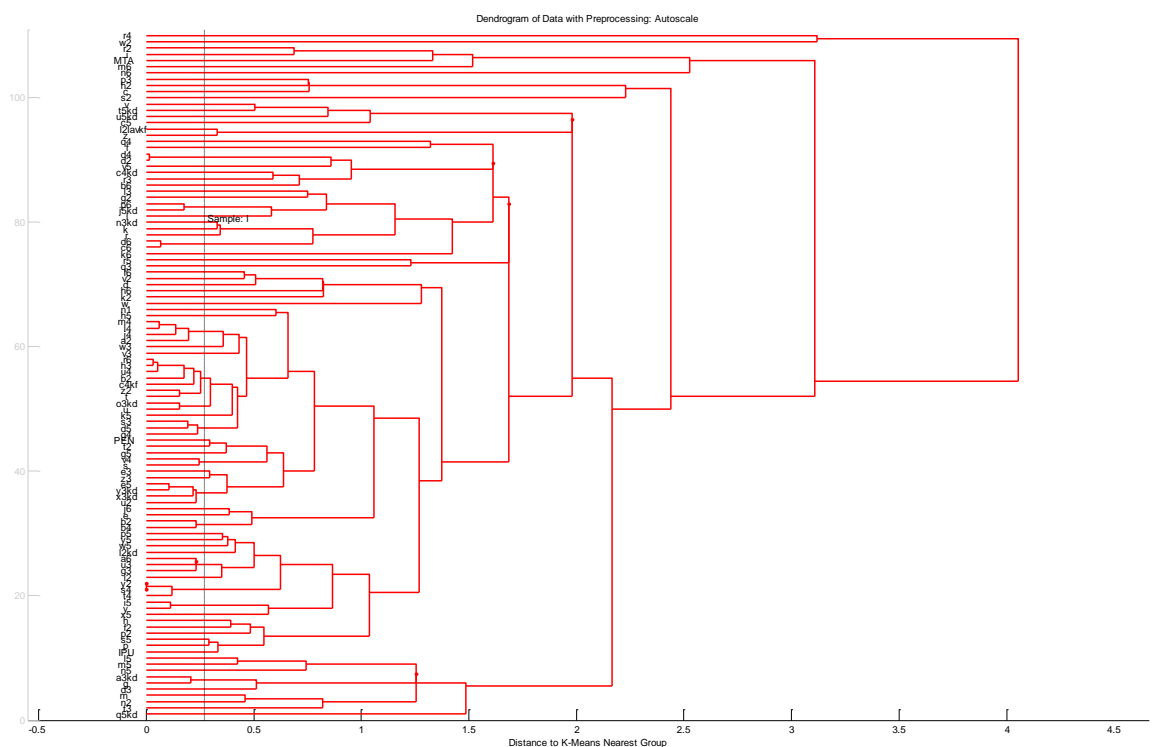
Stoffernes interne grupperings fordeling i PC1, PC2 og PC4 er vist i nedenstående figurer.



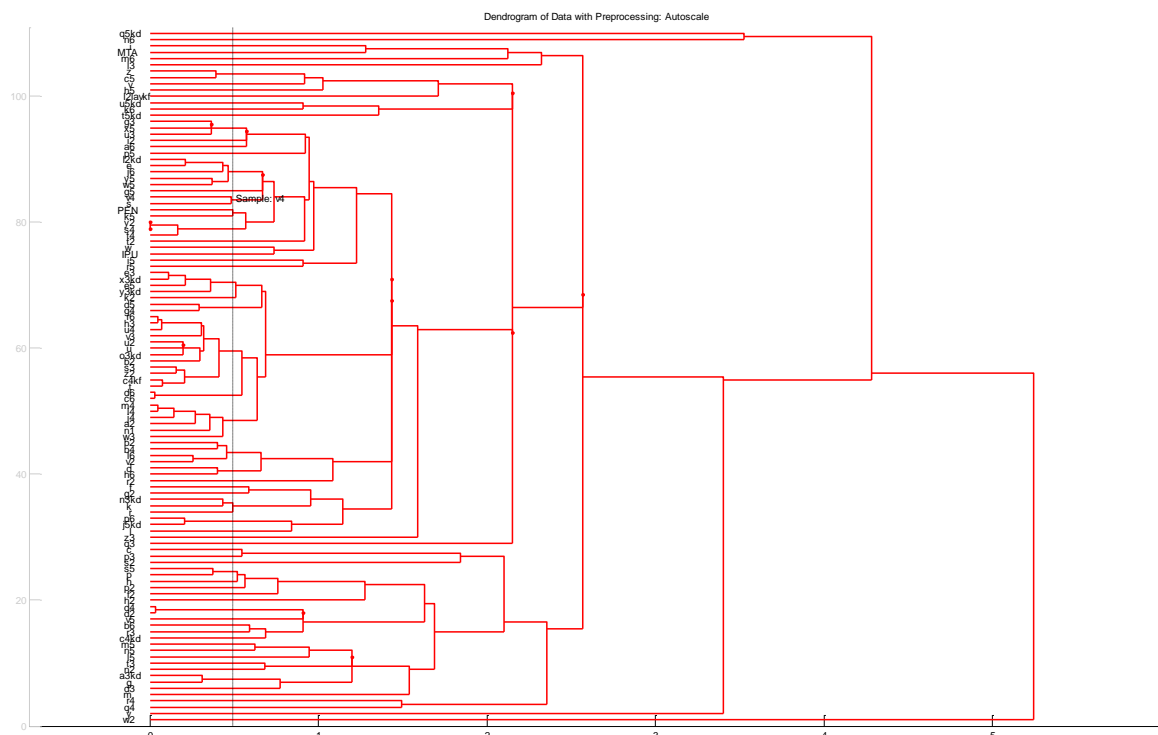
Det ses, at stofferne grupperer sig jævnt indenfor et 95% konfidensinterval, angivet med ellipsen (Hotellings T^2 afstand), med enkelte "outliers", d.v.s. stoffer som i modellen afviger lidt/noget i forhold til hovedparten af de "sikre stoffer".

For at bistå med fortolkningen af similariteten af stofferne er der også lavet en cluster analyse af stoffernes projektion på PC1, PC2 og PC4 (stoffernes såkaldte "scores"). Metoden er omhyggeligt beskrevet i KUPA Sand rapporten og kan opfattes som en $1\frac{1}{2}$ dimensionel fortolkning af punkternes indbyrdes euklidiske afstand i rummet. Desuden er der lavet en clusteranalyse, efter samme metode, med basis i regressionsvektorerne (undtaget regressionskoefficienterne for pH).

Nedenstående vurderinger og konklusioner baseres sig på en sammenligning mellem de i PCA analysens fremtagne plot og clusteranalysens stof grupperinger.



Clusteranalyse på PC1, PC2 og PC4 "scores" ovenfor viser, ikke overraskende, at der er en stor gruppe, der ligner hinanden meget, og at der er i den øverste del af dendogrammet findes smågrupper, der adskiller sig markant fra de øvrige.



Billedet er nogenlunde det samme når man kigger på clusteranalysen af regressionsvektorerne, minus regressionskoefficienter for pH, ovenfor. Her findes de stoffer, der adskiller sig markant, både forneden og foroven i dendrogrammet.

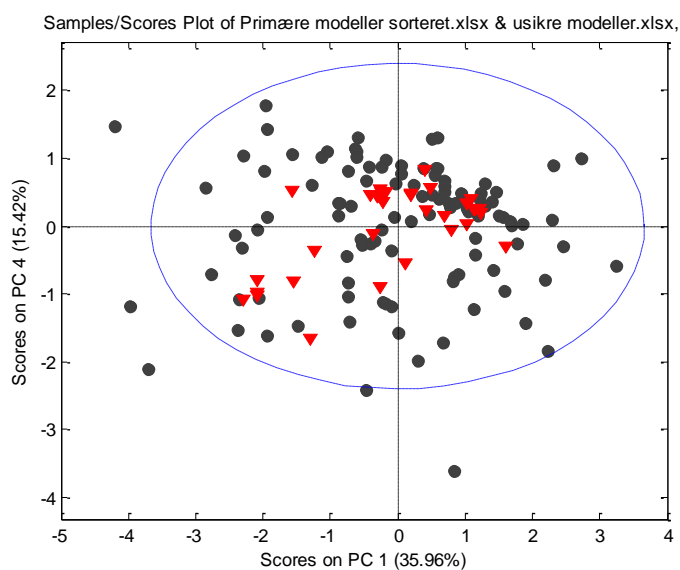
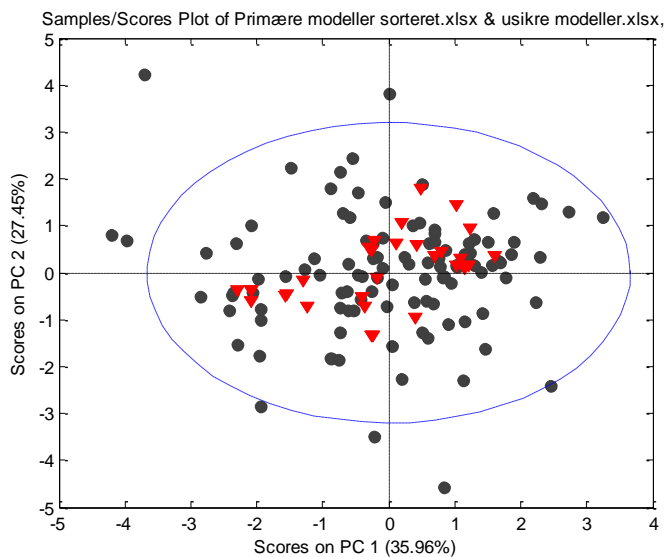
I begge tilfælde opfører de tre reference stoffer fra det gamle KUPA Sand som forventet, MTA falder udenfor, mens såvel PEN som IPU falder i hovedgruppen. Det er relevant at vurdere, hvordan similariteten af stofferne hænger sammen med KUPA Sand projektets resultat, der viste, at grundvandet er beskyttet i arealer med højt organisk indhold eller med fine partikler i form af silt og ler.

I den primære gruppe udviser 79 % af stofferne positive regressionskoefficienter m.h.t. organic carbon (OC), 64 % har positive regressionskoefficienter m.h.t. ler, mens 70 % har positiv regressionskoefficienter m.h.t. ler+silt. Bemærkelsesværdigt er det imidlertid, at 95 % af stofferne har positive regressionskoefficienter enten for organic carbon (OC), for ler eller m.h.t. ler+silt. Dette betyder, at 95 % af stofferne vil blive tilbageholdt efter de retningslinjer, der blev konkluderet i KUPA Sand projektet.

Forbehold vedr. pilotanalyse

Fortolkning af modeller baseret på regressionsvektorer er naturligt nok begrænset af det forhold, at modellerne er baseret på, hvad der må karakteriseres som meget få observationer. "Sikre modeller" er her modelleret med kun 4-5-6-7+ værdier, hvilket isoleret set ikke kan betegnes som et tilfredsstillende datagrundlag. Det viste sig imidlertid, at hovedparten af modellerne udviser stærke fællestræk, jf. den (meget) høje proportion af den totale data varians, der kan indfanges af PC1, PC2 og PC4. Der er i dette pilot projekt lagt afgørende vægt på denne markante sammenlignelighed mellem hovedparten af stofferne.

For at se på hvorledes de primære stoffer karakteriserer sig i forhold til de usikre stoffer, er disse sidste projiceret ind i rummet, der er defineret og udspændt, af PC1, PC2 og PC4 i ovennævnte analyse. Resultatet ses nedenfor, hvor de røde trekanter repræsenterer usikre stoffer:



Det ses klart, at de usikre stoffer (røde trekanter) grupperer sig nogenlunde jævnt blandt i den primære gruppe. Selv om vurderingen må tages med store forbehold, forstærkes vurderingen dog af at alle usikre stoffer tilsyneladende ligger indenfor den primære model.

Analyse af afvigende stoffer

På baggrund af de to dendogrammer kan et delsæt af stoffer identificeres, som alle er del af gruppen ”primære stoffer”, men karakteriseret af stor afstand til hovedgruppen:

Id	Stof	aq sol	log P	DT50	pka	gus
q4	2-(3,5-dichlorophenyl)-4,4-dimethyl-5-methylene-oxazoline	0.34	5.50	33.5	.	1.10
p3	3-(4-cyclopropyl-6-methylpyrimidin-2-ylamino)phenol	.	.	0.60	.	-0.11
r4	N-(1,1-dimethylacetyl)-3,5-dichlorobenzamid	.	.	13.7	.	2.06
c1	Asulam sodium	962000	0.15	4.0	1.29	1.57
i3	Bifenox acid	1000	4.55	56	.	3.22
i1	Chlormequat chlorid	886000	-3.47	10	.	1.77
m1	Cycloxydim	53	1.36	0.65	4.17	-0.42
n6	Diquat dibromid	718000	-4.60	1000	.	-2.68
v1	Epoxiconazol	7.1	3.30	354	.	2.47
t3	Fenoxaprop-P	61000	1.83	10	.	1.55
h2	Kresoxim-methyl	2.00	3.40	16	.	1.82
q5	Mancozeb	6.20	1.33	0.10	10.3	-1.00
n2	Metconazol	30	3.85	84	11.4	1.83
r2	Pencycuron	0.3	4.68	64	.	0.56
m6	Pirimicarb	3100	1.70	86	4.4	2.73
w2	Propyzamid	9.0	3.30	47	.	1.80
d3	Tribenuron-methyl	2040	0.78	14	4.7	2.88

Disse 17 stoffer er på basis af én eller anden kombination af egenskaber adskilt fra hovedgruppen af stoffer. Dermed er det relevant at vurdere, til hvilken grad disse afvigende stoffer har fælles karakteristika, eller hvilke karakteristika som adskiller dem fra de øvrige. I tabellen ovenfor er der angivet en række parametre, som ofte avendes ved evaluering af pesticiders skæbne i miljøet: vandopløselighed, Fordelingskoefficienten mellem oktanol og vand (log P), forsvindingstid (DT50), GUS (’ Groundwater ubiquity score) er et udvasknings potentiale indeks, der beregnes som en kombination af forsvindingstid og fordelingsegenskaber (Gustafson 1989):

$$GUS = (\log DT50) \times (4 - \log Koc)$$

GUS afhænger af betingelserne hvor under DT50 og Koc er bestemt og kan derfor ikke opfattes som et entydigt bestemt index. Som ’tommefingerregel’ kan værdierne anvendes til at indikere (Bottoni 1992): Lavt udvaskningspotentiale ($GUS < 1,8$), et gråzone område ($1,8 < GUS < 2,8$) og potentiel udvaskning ($GUS > 2,8$). Af tabellen ovenfor ses at bifenox acid og tribenuron-methyl har GUS værdi over 2,8

Blandt de 17 stoffer er der hyppigt forekommende høje værdier af log P (P er fordelingskoefficienten for et stof mellem oktanol og vand, se i øvrigt liste over forkortelser sidst i rapporten). Der findes dog også stoffer med meget lave log P værdier, samt høj vandopløselighed, eksempelvis chlormequat chlorid.

Netop den høje vandopløselighed for chlormequat chlorid har tidligere givet anledning til overvejelser om mulig transport af stoffet til grundvandsmagsiner. I samarbejde med Københavns Energi har GEUS udført en screeningsundersøgelse af netop dette stof, hvor dog ingen spor af chlormequat blev påvist i prøver fra 66 vandforsyningsboringer udtaget fra landdistrikter behandlet med chlormequat (Henriksen, 2009). Dette friken-der ikke stærkt vandopløselige forbindelser i forhold til potentiel udvaskning, men un-derbygger, at stoffer med ekstremt høje eller lave vandopløseligheder kræver særlig opmærksomhed i forbindelse med godkendelse.

Generelt er ekstreme værdier for vandopløselighed og Log P er et fællestræk ved stof-ferne, som findes i gruppen. Betydningen diskuteres herunder i gennemgangen af grup-pen for ikke modellerbare stoffer.

”Usikre” stoffer

I datamaterialet var der stoffer, hvor KUPA Sand konceptet kunne anvendes til modellering, men hvor selve modelleringen var langt fra robust, her kaldet ”usikker”. Det kan eksempelvis begrundes i begrænset datamateriale. På baggrund af analysen vurderes disse stoffer til potentielt at være dækket af konceptet, men der mangler tilstrækkeligt datamateriale til en egentlig konklusion. Som et særligt eksempel kan stoffet cypermethrin (kode o1) betragtes. Cypermethrin med kode o1 er et såkaldt racemisk blandingprodukt, der indeholder flere isomerer. Blandt disse isomerer indgår alpha-cypermethrin, hvor der foreligger selvstændige data (kode b1). I analysen falder cypermethrin i gruppen ”Ikke modellerbare” mens alpha-cypermethrin grupperes blandt ”usikre”. Dette illustrerer at datamaterialet har været afgørende for analysen, det forventes således ikke, at alpha-cypermethrin og cypermethrin vil have væsentligt forskellige fundamentale egenskaber i miljøet, men forskelle i det underliggende datamateriales dækning har medført at de to stoffer grupperes forskelligt. Flere observationer er nødvendige før en acceptabel konklusion kan trækkes for stoffer listet her under.

Id	Stof
j3	1,2,4-triazole
e4	1H-benzimidazole-2-carboxylic acid
i6	2,4-D
a5	2-amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine
k4	2-dimethylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-ol
k3	2-hydroxy-3-fluoro-5-chloro-pyridine
o6	3,5-di-bromo-4-hydroxybenzamide
a4	3-carbamoyl-2-cyano-3-(2,2-difluoro-benzo[1,3]dioxol-4-yl)-oxirane-2-carbocyclic acid
f6	4,6-dimethoxy-pyrimidine-2-yl-urea
h4	N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(methoxyacetyl)alanine
z4	N-methyl triazine amine
y4	O-(2,6-dichloro-4-methylphenyl) O-methyl O-hydrogen phosphorothioate
a1	Aclonifen
b1	alpha-cypermethrin
w4	anilino acid
i3	bifenox acid
j1	clodinafop-propargyl
m3	cycloxydim sulfone
p4	dihydroxy quinoxaline
x1	Ethofumesate
o5	Glyphosate
x4	Haloaniline
o4	hydroxy quizalofop
e6	lambda-cyhalothrin
z5	maleic hydrazide
j2	mepiquat chloride
g6	Mesosulfuron
m2	Metconazole
b5	methyl saccharine
x2	Prosulfocarb
c3	tolclofos-methyl
N= 31	

”Ikke modellerbare” stoffer

Blandt de undersøgte stoffer var der 12 forbindelser, hvor det ikke var muligt at lave en model. Disse stoffer omfatter:

Id	Stof	Pesticid type / relateret
f4	(E)-methoxyamino(alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl)acetic acid	Metabolit / kresoxim-methyl
q6	(S)-5-methyl-2-methylthio-5-phenyl-3,5-dihydroimidazol-4-one	Metabolit / fenamidone
s6	2-(3-trifluoromethylphenoxy)nicotinic acid	Metabolit / diflufenican
o1	Cypermethrin	Insecticide
i4	desamino-metamitron	Metabolit / metamitron
q1	Desmedipham	Herbicide
c2	Fludioxonil	Fungicid
e2	fosetyl-aluminium	Fungicid
n4	Quizalofop	Metabolit, / propaquizafop, quizalofop-P-ethyl mfl
b3	Tebuconazole	Fungicid
f5	Trinexapac	Vækstregulerende
f3	trinexapac-ethyl	Vækstregulerende
N = 12		

For disse stoffer er en række supplerende data indhentet:

Id	Stof	aq sol	log P	DT50	henry	pka	gus
f4	(E)-methoxyamino(alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl)acetic acid	90.1	0.15	37.4	1.360E-09	.	3.96
q6	(S)-5-methyl-2-methylthio-5-phenyl-3,5-dihydroimidazol-4-one	.	.	98	.	.	4.89
s6	2-(3-trifluoro-methylphenoxy)nicotinic acid	410	1.00	10.3	.	.	2.94
o1	Cypermethrin	0.01	5.30	60	3.700E-06	.	-2.12
i4	desamino-metamitron	399.9	.	31	.	.	2.96
q1	Desmedipham	7.00	3.39	8.0	5.380E-09	.	.
c2	Fludioxonil	1.80	4.12	164	2.150E-08	0.00	-2.48
e2	fosetyl-aluminium	110000	-2.10	0.1	1.550E-11	4.70	-0.65
n4	Quizalofop	1000	3.06	24.3	1.230E-04	3.10	2.01
b3	Tebuconazole	36.0	3.70	62	5.140E-09	.	2.00
f5	Trinexapac
f3	trinexapac-ethyl	10200	-0.29	0.33	2.000E-07	4.57	-0.75

Som ved de afvigende stoffer er ekstreme log P værdier et fælles karakteristisk træk for de ikke-modellerbare stoffer.

Sammenholdt med analysen af dendogrammerne i primærgruppen tegner der sig et billede af, at log P kan have en betydning for om et stof vil være dækket af det oprindelige KUPS Sand koncept eller ikke. Således vil stoffer med enten ekstrem høj eller lav log P vise tendens til enten at ligge yderligt i gruppen af modelstoffer, eller helt uden for mo-

delkonceptet. KUPA Sand konceptet blev etableret med henblik på at give et *generelt* værktøj til sårbarhedskarakterisering af sandjorde, baseret på jordenes iboende egenskaber, altså et generelt, ikke-stof specifikt kortlægningsprincip. De stoffer, som her er identificeret som liggende udenfor konceptet må karakteriseres som ekstreme i forhold til vand- og fedtopløselighed. Som en tommelfingerregel er der grund til særlig opmærksomhed overfor potentiel bioakkumulerbarhed hvis stoffer har log P værdier over ~3 til 3,5, og der er derfor grund til at antage, at stoffer som de her identificerede vil få særlig opmærksomhed i den generelle godkendelsesordning for bekæmpelsesmidler.

I en general vurdering vil en høj log P også give anledning til større tilbageholdelse i humus og andre apolære komponenter i relevante jordarter, og afvigelsen fra modelkonceptet kan dermed skyldes, at sorptionskarakteristika for stofferne med høj log P afviger fra konceptet ved at vise større tilbøjelighed til tilbageholdelse i jord.

En mulig generalisering vil dermed være, at for sådanne stoffer med høj log P giver afvigelsen fra konceptet ikke anledning til øget sårbarhed. Omvendt er der blandt "udenfor" stofferne også eksempler på høj vandopløselighed og lave log P værdier (eksempelvis fosetyl-aluminium og trinexapac-ethyl). I en generel fortolkning er der mulighed for, at særligt vandopløselige og potentielt mobile forbindelser kræver en øget opmærksomhed i forbindelse med anvendelsen af konceptet. Da konceptet i væsentlig grad er koblet til sorptionsegenskaber er det ikke uventet at stoffer, der ikke eller kun i ringe grad sorberer, vanskeligt kan modelleres efter konceptet. Hvis godkendelsesprocedurer tillader en større og mere udbredt anvendelse af sådanne stoffer, kan der være behov for at supplere konceptet med et ikke-sorptions relateret mål eller lave en stofspecifik vurdering af anvendelsen af sådanne midler.

Skæbnen i miljøet skal også tages i betragtning i en sådan sammenhæng. For de ekstremt vandopløselige forbindelser i denne gruppe er der sammenfald med meget lave DT50 værdier, og dermed reduceret risiko for at stofferne når frem til grundvandsmagasinerne. Metabolitter er imidlertid ikke i væsentligt omfang medtaget i denne analyse.

Forekomsten af cypermethrin indikerer, at grupper som pyrethroider kan kræve særlig opmærksomhed ved anvendelsen af konceptet. Anvendelsen af stoffer på åbne arealer har tidligere givet anledning til diskussion. De høje Log P værdier, som er karakteristisk for cypermethrin og andre pyrethroider, kan med rimelighed antages at medføre transport og skæbne i jorden, som adskiller sig fra den brede stofgruppe, konceptet er rettet imod. Dette afspejles også i de risikoformuleringer, der er knyttet til stoffet. Baseret på databasen fra EU projektet "Footprint" (Footprint, 2009) er der indhentet supplerende oplysninger om "udenfor" stofferne, og de EC risikosætninger, og amerikanske screeningsværdier (sci-grow), der er tilknyttet, vises i tabellen her under.

Id	Stof	sci-grow	EC_risk
f4	(E)-methoxyamino(alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl)acetic acid	9.340E-01	-
q6	(S)-5-methyl-2-methylthio-5-phenyl-3,5-dihydroimidazol-4-one	3.880E+00	-
s6	2-(3-trifluoromethylphenoxy)-nicotinic acid	8.460E-02	-
o1	Cypermethrin	5.350E-03	[T - Toxic: R22], [Xn - Harmful: R48/22], [Xi - Irritant: R37], [N - Dangerous for the environment: R50, R53]
i4	desamino-metamitron	2.550E-01	-
q1	Desmedipham	.	[N - Dangerous for the environment: R50, R53]
c2	Fludioxonil	5.350E-03	-
e2	fosetyl-aluminium	1.200E-06	[Xi - Irritant: R41]
n4	Quizalofop	6.930E-02	-
b3	Tebuconazole	7.940E-02	[Reproduction risk category 3: R63], [Xn - Harmful: R22], [N - Dangerous for the environment: R51, R53]
f5	Trinexapac	.	
f3	trinexapac-ethyl	6.660E-05	[N - Dangerous for the environment: R50, R53]

Generelt for gruppen “udenfor” kan der således identificeres særlige egenskaber, som adskiller de enkelte forbindelser fra hovedgruppen af pesticider, som falder i de to øvrige grupper “usikre” og “primære”.

Vurdering

Generelt tages der et vigtigt forbehold, idet der for de enkelte stoffer kun foreligger meget få observationer. Desuden indeholder datasættet ikke oplysninger om de betingelser, under hvilke data er blevet etableret (f.eks. oplysninger om usikkerhed, koncentrationsniveauer, klimaforhold under forsøget). Miljøstyrelsen har oplyst, at de til grund liggende undersøgelser er vurderet ved EU's godkendelse af de enkelte stoffer og fundet acceptable i forhold gældende internationale guidelines.

En styrkelse af vurderingen er imidlertid at stofferne i det store hele udviser *samme* egenskaber og egenskaber der ikke adskiller fra dem, der blev fundet i det oprindelige KUPA Sand projekt. I dette var datagrundlaget langt større og konklusionerne derfor mere sikre.

Identifikationen af 12 stoffer i gruppen ”ikke-modelerbare”, der ikke umiddelbart kan modelleres efter konceptet, er i overensstemmelse med den konklusion, der blev fremlagt i det oprindelige koncept (citater fra slutrapporten):

”Det er grundlæggende de samme hydrauliske og bindingsmæssige forhold i jorden, der bestemmer de fleste pesticiders udvaskelighed indenfor forskellige sandjorde. Det er derfor for de fleste pesticider overvejende de samme arealer, der er særligt følsomme med henblik på pesticidbelastning af grundvandet (baseret på resultater for de 34 undersøgte pesticider). *Der vil dog være en lille gruppe pesticider, der har helt andre bindingsmæssige egenskaber, og som derfor skal vurderes separat ud fra deres individuelle egenskaber*”

Som svar på Miljøstyrelsens kompletterende spørgsmål (2012) gives nedenfor GEUS vurdering:

- *I hvilket omfang de i dag godkendte pesticider er dækket af konceptet i KUPA Sand.*

Med de forbehold der er angivet ovenstående, vurderes det at langt størstedelen af de stoffer, hvor GEUS har modtaget nye data, synes dækket af konceptet i KUPA Sand. Det vil være af kritisk betydning at et udvalgt datamateriale testes videre med henblik på vurdering af prediktionsevne m.v. af de tentativt opstillede regressionsmodeller. Det er ikke muligt at foretage en korrekt, og nødvendig, validering af modellernes evne til på fuldt sikker vis at predikere K_f (K_d) på et så begrænset data grundlag som det fremsendte. For et mindre antal specielt udvalgte stoffer, anslagsvist begrænset til 15, vil dette forbehold kunne testes til bunds.

- *En angivelse af de stoffer, der ikke er omfattet af konceptet, så der kan foretages en separat vurdering af udvaskningsrisikoen for disse stoffer. I den forbindelse bedes GEUS bedes tilkendegive, hvorvidt og i hvilket omfang GEUS kan bidrage til en vurdering af de stoffer, der falder udenfor konceptet.*

Som det fremgår af teksten har GEUS givet en vurdering af udvaskningsrisikoen for stoffer der falder udenfor konceptet. Imidlertid er det Miljøstyrelsen, der besidder den

mest relevante kompetence vedrørende grundlæggende data, erfaring i risikoanalyse og myndighed til at vurdere stofferne.

- *Er spændvidden i den potentielle mobilitet den samme for de i dag godkendte pesticider som for de stoffer, der lå bag konceptet? Dette spørgsmål lægger op til en beskrivelse af, om konceptet alene beskriver hvorvidt stoffernes mobilitet er afhængig af jordparametre, eller om der også opnås en kvantitativ beskrivelse af stoffernes potentielle mobilitet. I denne sammenhæng rejses endnu et spørgsmål: Kan konceptet anvendes til at afgøre, hvorvidt en større eller mindre andel af sandjordsarealerne er særligt sårbare for de i dag godkendte pesticider sammenlignet med de pesticider, der dannede grundlag for udviklingen af konceptet?*

KUPA konceptet adskiller sig fra godkendelsesordningen ved at være rettet mod jordegenskaber, hvor den generelle godkendelsesordning er rettet mod egenskaber ved det enkelte aktivstof og de relaterede metabolitter. Spørgsmålet om spændvidde og en kvantitativ beskrivelse af stoffernes mobilitet er ikke relevant i forhold til en beskyttelsesstrategi iværksat som KUPA, idet KUPA alene udpeger sårbarhed baseret på jordegenskaber og ikke på stofegenskaber. Det er alene en afskæringsværdi i jordegenskaberne der er relevant ved en risikovurdering. Det der har været afgørende, og det der er undersøgt i herværende undersøgelse, er stoffernes udvaskningsrisiko eller tilbageholdelse som funktion af nogle af jordens iboende egenskaber. Undersøgelsen viser at den funktion eller mekanisme, som var fremherskende på hovedparten af stofferne undersøgt i det oprindelige koncept, er uændret, når nutidens nye stoffer undersøges, altså at stofferne udvaskes på de samme jordtyper som oprindeligt udpeget.

Analysen peger dermed på, at det oprindelige ”KUPA Sand” koncept stadig er gældende, hvilket betyder, at de samme arealer vil blive udpeget som særligt sårbare i dag. KUPA sand konceptet skal alene udpege arealer, der ikke er beskyttet gennem godkendelsesordningen og varslingsystemet for pesticider. Testkørslen af de nye pesticider viser, at de mekanismer, der dannede grundlag for konceptet, også med de nye pesticider er gældende.

En vurdering af om nogle godkendte stoffer med lav mobilitet vil kunne anvendes uden risiko på jorde, der er udpeget som særligt pesticidfølsomme, kan godt foretages med det datagrundlag der her er til stede, omend datamaterialet er noget tyndt.

Forkortelser mm

aq sol	Vandopløselighed, 20°C (mg/l)
DT50	Halveringstid for forsvinding i jord under aerobe forhold (dage)
gus	GUS udvasknings potentiale index
henry	Henry's law konstant, 20°C
Kd	Fordelingskoefficient
Kf	Freundlich adsorptionskoefficient
log P	Logaritmeret oktanol vand fordelingskoefficient
pka	Dissociation konstant ved 25 °C
sci-grow	SCI-GROW grundvandsindex (µg/l) for en 1 kg /ha eller 1 l/ ha application, US EPA

Oversigt over stoffer

Modelgruppe "Primær"

Id	Modelgruppe "Primær"	CAS RN
a2	Florasulam	145701-23-1
a3	tau-fluvalinate	102851-06-9
a6	Bromoxynil	1689-84-5
b2	fluazifop-P-butyl	79241-46-6
b4	(2,2-difluoro-benzo(1,3)dioxol-4-carbocyclic acid	-
b6	3,5-di-bromo-4-hydroxybenzoic acid	-
c1	asulam sodium	2302-17-2
c4	4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pyridinol	94133-62-7
c5	N,N-dimethyl-6-(2,2,2-trifluoroethoxy)-1,3,5-triazine-2,4-diamine	-
c6	loxynil	1689-83-4
d1	Azoxystrobin	131860-33-8
d2	Fluroxypyr	69377-81-7
d3	tribenuron-methyl	101200-48-0
d4	4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pirydynil-2-methoxypyridine	-
d5	N-desmethyl triazine amine	-
d6	3,5-di-iodo-4-hydroxybenzamide	-
e1	Bentazone	25057-89-0
e3	triflusulfuron-methyl	126535-15-7
e5	N,N-bis-desmethyl triazine amine	-
f1	bifenox	42576-02-3
f2	fuberidazole	3878-19-1
g1	bitertanol	55179-31-2
g2	imidaclopid	138261-41-3
g3	3-phenoxybenzoic acid	3739-38-6
g4	2-(4-chlorophenyl)-2-hydroxy-N-[2-(3-methoxy-4-prop-2-ynyloxy-phenyl)-ethyl]-acetamide	-
g5	picoxystrobin	117428-22-5
h1	boscalid	
h2	kresoxim-methyl	143390-89-0
h3	sulfanilamide	63-74-1
h5	iodosulfuron-methyl-sodium	144550-36-7
h6	flupyr-sulfuron-methyl	144740-54-5
i1	chlormequat chloride	999-81-5
i2	mandipropamid	374726-62-2
i5	foramsulfuron	173159-57-4
j4	N-((4-chlorophenyl)-methyl)-N-cyclopentylamide	-
j5	sulfosulfuron	141776-32-1
j6	metsulfuron-methyl	74223-64-6
k1	clomazone	81777-89-1
k2	metalaxyl-M	70630-17-0
k5	cyazofamid	120116-88-3
k6	dicamba	1918-00-9
l1	clopyralid	1702-17-6
l2	metamitron	41394-05-2
l3	cycloxydim sulfoxide	-
l4	5,6-dimethyl-2-(methylamino)pyrimidin-4-ol	1300-71-6
l5	fenamidone	161326-34-7
m1	cycloxydim	101205-02-1
m4	5,6-dimethyl-2-(methylformamido)pyrimidin-4-yl dimethylcarbamate	-
m5	(S)-5-methyl-5-phenylimidazolidine-2,4-dione	-

Id	Modelgruppe "Primær"	CAS RN
m6	pirimicarb	23103-98-2
n1	cymoxanil	57966-95-7
n3	2-cyano-2-methoxyiminoacetic acid	-
n5	(S)-5-methyl-2-methylthio-3-(2-nitrophenylamino)-5-phenyl-3,5-dihydroimidazol-4-one	-
n6	diquat dibromide	85-00-7
o3	3-ethyl-4-(methoxyamino)-2,5-dioximidazolidine-4-carbonitrile	-
p1	cyprodinil	121552-61-2
p2	metrafenone	220899-03-6
p3	3-(4-cyclopropyl-6-methylpyrimidin-2-ylamino)phenol	-
p5	aminomethylphosphonic acid	1066-51-9
p6	3,5-di-iodo-4-hydroxybenzoic acid	618-76-8
q3	3,6-dichlorosalicylic acid	3401-80-7
q4	2-(3,5-dichlorophenyl)-4,4-dimethyl-5-methylene-oxazoline	-
q5	mancozeb	8018-01-7
r2	pencycuron	66063-05-6
r3	1-[2-[2-chloro-4-(4-chloro-phenoxy)-phenyl]-2-1H-[1,2,4]triazol-yl]-ethanol	-
r4	N-(1,1-dimethylacetyl)-3,5-dichlorobenzamide	-
r5	ethylenethiourea	96-45-7
r6	4-cyclopropyl-6-methyl-pyrimidine-2-ylamine	-
s1	difenoconazole	119446-68-3
s3	2-(3-trifluoromethylphenoxy)nicotinamide	-
s4	alpha-(1,1-dimethylethyl)-beta-(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol	-
s5	pyraclostrobin	175013-18-0
t1	diflufenican	83164-33-4
t2	propamocarb hydrochloride	25606-41-1
t3	fenoxaprop-P	113158-40-0
t4	alpha-(1-chlorocyclopropyl)-alpha-o(2-chlorophenyl)methyl-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol	-
t5	1-(4-chlorophenyl)-3-({2 [(methoxy carbonyl)amino] benzyl} oxy)-1H-pyrazol-3-yl]glucopyranosiduronic acid	-
u1	dimethomorph	110488-70-5
u2	propaquizafop	111479-05-1
u3	chlorobenzoxazolone	95-25-0
u4	N-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-N-(3-(ethylsulfonyl)-2-pyridinyl)urea	-
u5	methyl N-(2{[1-(4-chlorophenyl)-1H-pyrazol-3-yl] oxymethyl} phenyl)carbamate	-
v1	epoxiconazole	133855-98-8/106325-0
v2	propiconazole	60207-90-1
v3	2-methyl-2-(4-(2-methyl-3-piperidin-1-yl-propyl)-phenyl)-propionic acid	-
v4	N-[3-(ethylsulfonyl)-2-pyridinyl]-4,6-dimethoxy-2-pyrimidinamine	-
v5	tepraloxymid	149979-41-9
w1	ethephon	16672-87-0
w2	propyzamide	23950-58-5
w3	N-(2,6-difluorophenyl)-8-fluoro-5-hydroxy[1,2,4]triazolo[1,5-c]pyrimidine-2-sulfonamide	-
w5	3-hydroxy-2-(1-iminopropyl)-5-(tetrahydropyran-4-yl)cyclohex-2-en-1-one	-
x3	N-(2,6-difluorophenyl)-5-aminosulfonyl-1H-1,2,4-triazole-3-carboxylic acid	-
x5	2-ethyl-6-(tetrahydropyran-4-yl)-4,5,6,7-tetrahydrobenzoxazol-4-one	-
y1	fenoxaprop-P-ethyl	71283-80-2
y2	prothioconazole	178928-70-6

Id	Modelgruppe "Primær"	CAS RN
y3	5-(aminosulfonyl)-1H-1,2,4-triazole-3-carboxylic acid	-
y5	MCPA	94-74-6
z1	fenpropidin	67306-00-7
z2	rimsulfuron	122931-48-0
z3	fluazifop-P	83066-88-0
N = 100		

Modelgruppe "Usikre"

Id	Modelgruppe "Usikre"	CAS RN
a1	aclonifen	74070-46-5
a4	3-carbamoyl-2-cyano-3-(2,2-difluoro-benzo[1,3]dioxol-4-yl)-oxirane-2-carbocyclic acid	
a5	2-amino-4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine	1668-54-8
b1	alpha-cypermethrin	67375-30-8
b5	methyl saccharine	15448-99-4
c3	tolclofos-methyl	57018-04-9
e4	1H-benzimidazole-2-carboxylic acid	-
e6	lambda-cyhalothrin	91465-08-6
f6	4,6-dimethoxypyrimidine-2-yl-urea	-
g6	mesosulfuron	400852-66-6
h4	N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(methoxyacetyl)alanine	-
i3	bifenox acid	53774-07-5
i6	2,4-D	94-75-7
j1	clodinafop-propargyl	105512-06-9
j2	mepiquat chloride	24307-26-4
j3	1,2,4-triazole	288-88-0
k3	2-hydroxy-3-fluoro-5-chloro-pyridine	-
k4	2-dimethylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-ol	-
m2	metconazole	125116-23-6
m3	cycloxydim sulfone	-
o4	hydroxy quizalofop	-
o5	glyphosate	1071-83-6
o6	3,5-di-bromo-4-hydroxybenzamide	-
p4	dihydroxy quinoxaline	-
w4	anilino acid	-
x1	ethofumesate	26225-79-6
x2	prosulfocarb	52888-80-9
x4	haloaniline	39885-50-2
y4	O-(2,6-dichloro-4-methylphenyl) O-methyl O-hydrogen phosphorothioate	-
z4	N-methyl triazine amine	-
z5	maleic hydrazide	123-33-1/10071-13-3
N = 31		

Gruppe "Udenfor"

Id	Gruppe "Udenfor"	CAS RN
b3	tebuconazole	107534-96-3
c2	fludioxonil	131341-86-1
e2	fosetyl-aluminium	39148-24-8
f3	trinexapac-ethyl	95266-40-3
f4	(E)-methoxyamino(alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl)acetic acid	-
f5	trinexapac	
i4	desamino-metamitron	-
n4	quizalofop	76578-12-6
o1	cypermethrin	52315-07-8
q1	desmedipham	13684-56-5
q6	(S)-5-methyl-2-methylthio-5-phenyl-3,5-dihydroimidazol-4-one	-
s6	2-(3-trifluoromethylphenoxy)nicotinic acid	36701-89-0
N = 12		

Referencer

- Bottoni, P & Funari, E (1992) criteria for evaluating the impact of pesticides on groundwater quality; *Sci. Total Environ.* (123) 581-590
- Esbensen, K. (2002) *Multivariate data analysis - in practise: an introduction to multivariate data analysis and experimental design*;
- Footprint (2009) FOOTPRINT - Functional TOOLS for Pesticide Risk assessment and management, <http://www.eu-footprint.org/>
- Gustafson, DI (1989) Groundwater Ubiquity Score - A Simple Method for Assessing Pesticide Leachability; *Environ. Toxicol. Chem.* (8) 339-357
- Henriksen, Trine, Juhler, R. K., Brandt, G, & and Kjaer, J. (2009) Analysis of the plant-growth regulator chlormequat in soil and water using liquid chromatography tandem mass-spectrometry (LC-MS/MS), pressurised liquid extraction, and solid phase extraction; *J. Chromatogr. A* (1216) 2504-2510
- Nygaard, E et al. (2004) Særligt pesticidfølsomme sandområder: Forudsætninger og metoder for zonerings; Koncept for Udpegning af Pesticidfølsomme Arealer, KUPA. Miljøministeriet, Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse, GEUS, Øster Voldgade 10, København http://kupa.dk/xpdf/KUPA_sand_slutrapport.pdf