

NOTAT



Miljøministeriet
Departementet

Rent drikkevand og sikker
kemi
J.nr. 2022-2384
Ref. ANLOG, KARKR, LALOR
Den 8. marts 2022

Fund over kravværdien i massescreeningen 2021

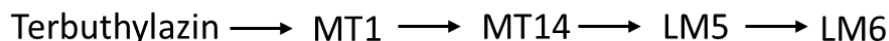
Der er i massescreeningen 2021 fundet 3 nedbrydningsprodukter fra sprøjtemidler over kravværdien på 0,1 mikrogram/liter ($\mu\text{g/L}$). Der er derfor udarbejdet en sundhedsvurdering af stofferne af Danmarks Tekniske Universitet (DTU). Nedenfor er der en kort gennemgang af hver af de 3 stoffer: LM6, LM5 og R471811.

Nedbrydningsprodukter af ukrudtsmidlet terbuthylazin, LM6 og LM5

Terbuthylazin er registreret solgt i Danmark i perioden fra 1973-2008 og har været godkendt til bekæmpelse af ukrudt i majs og ærter, skovkulturer, frugttræer, læhegn og buske samt planteskolekulturer. Terbuthylazin er stadig godkendt i EU. Miljøstyrelsen har ikke kendskab til, at terbuthylazin har været anvendt som biocid i Danmark, og stoffet er ikke godkendt som biocid i EU.

De to nedbrydningsprodukter LM6 (SYN545666) og LM5 (CGA324007) er to af de stoffer, der er omtalt i Rigsrevisionens beretning om sikring af grundvandet mod pesticider, og som Statsrevisorerne i januar 2022 har påtalt, at der ikke var monitoreret for. LM5 og LM6 har også været udbudt som en del af massescreeningerne i 2019 og 2020, men ingen analyselaboratorier tilbød at analysere for de to stoffer. Stofferne var med i Rigsrevisionens beretning, fordi GEUS i 2011 foreslog at overvåge for LM6 og LM5 i grundvandet via en screeningsundersøgelse, fordi de var fundet i grundvand i Italien og Tyskland.

LM6 og LM5 dannes ved følgende nedbrydningsvej:



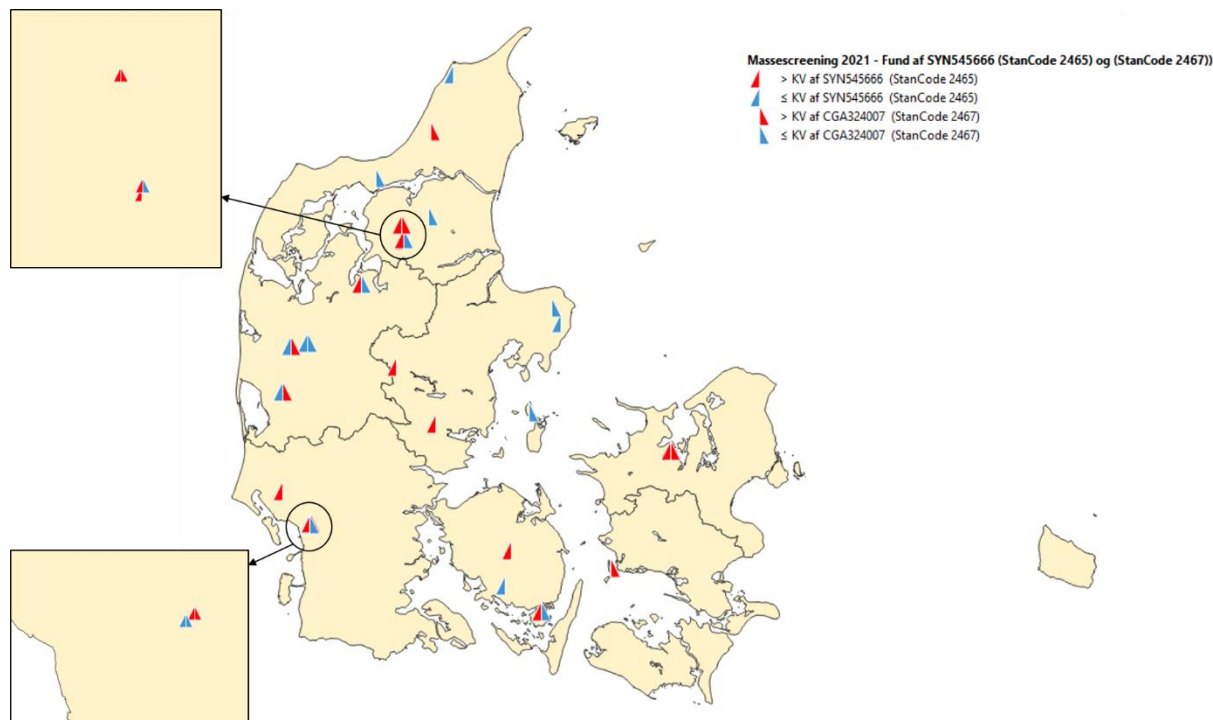
MT1 er desethyl-terbuthylazin, og MT14 er desethyl-hydroxyterbuthylazin. LM6 har det kemiske navn 4-(tert-butylamino)-6-hydroxy-1-methyl-1,3,5-triazin-2(1H)-on og kaldes også SYN545666, og LM5 har det kemiske navn 6-(tert-butylamino)-1,3,5-triazine-2,4-diol og kaldes også CGA324007.

LM6 er påvist i 18 indtag ud af 250 undersøgte. Heraf er 11 af fundene i koncentrationer over kravværdien for pesticider og 7 under kravværdien. De 11 fund over kravværdien er: 0,12; 0,14; 0,14; 0,15; 0,16; 0,17; 0,20; 0,29; 0,39; 0,61 og 0,76. To af fundene overskrider det fastsatte sundhedsmæssige acceptable niveau for børn på 0,50 $\mu\text{g/L}$ for indhold af LM6 i drikkevand, se afsnittet om sundhedsmæssig vurdering af LM6 nedenfor.

LM5 er påvist i 16 indtag ud af 250 undersøgte. Heraf er 7 af fundene i koncentrationer over kravværdien for pesticider og 9 under kravværdien. De 7 fund over kravværdien i $\mu\text{g/L}$ er: 0,12; 0,13; 0,13; 0,14; 0,15; 0,16 og 0,31. Ingen af fundene overskrider det fastsatte sundhedsmæssige acceptable

niveau på 4 µg/L for børn og 24 µg/L for voksne for indhold af LM5 i drikkevand, se afsnittet om sundhedsmæssig vurdering af LM5 nedenfor.

Kortet nedenfor viser, hvor LM6 (SYN545666) og LM5 (CGA324007) er fundet. KV er forkortelse for kravværdi (0,1 µg/L):



Miljøstyrelsen oplyser, at det fremgår i dataudtrækket for en 10-årig periode fra GRUMO, at der er analyseret for 7 nedbrydningsprodukter¹, der kan stamme fra terbuthylazin i mere end 1.000 indtag, mens der kun er målt for moderstoffet terbuthylazin i 249 indtag. Miljøstyrelsen har gennemgået GRUMO-data for fund af de 7 andre nedbrydningsprodukter i de 24 indtag, hvor LM5 og/eller LM6 er fundet i screeningen. Denne gennemgang viser, at de 7 andre nedbrydningsprodukter slet ikke er fundet i otte af de indtag, hvor LM5 og/eller LM6 er fundet over kravværdien. Det er derfor svært at vurdere, hvor ofte LM5 og LM6 må forventes at findes i boringskontrollen ud fra sammenligning med fundandele i boringskontrollen for de andre nedbrydningsprodukter af terbuthylazin.

Sundhedsmæssig vurdering af LM6

DTU har foretaget en sundhedsvurdering af nedbrydningsproduktet LM6. DTU bemærker, at LM6 ikke påvirker arveanlæggene jf. EU-vurderingen af stoffet. Der er ikke tilgængelige undersøgelser af nedbrydningsproduktets generelle toksicitet. I EFSA's videnskabelige vurdering fra 2019 konkluderes det, at der ingen evidens er for, at LM6 er af højere, samme eller lavere toksicitet end moderstoffet terbuthylazin. Der kan derfor ikke drages en pålidelig konklusion vedrørende en referenceværdi for LM6. Af vurderingen fremgår det dog, at hvis det kan påvises med tilstrækkelig sikkerhed, at nedbrydningen af terbuthylazin i jord er eneste kilde til udsættelse for LM6 i drikkevand, så kan den

¹ I GRUMO rapporten fra 2021 er følgende stoffer listet som nedbrydningsprodukter af terbuthylazin: desethyl-terbuthylazin, desisopropylhydroxyatrazin, desethyl-desisopropylatrazin (DEIA), desisopropylatrazin, didesalkylhydroxyatrazin. Desuden er der i 2019 screenet for terbutylazin, hydroxy og 2-Hydroxy-desethyl-terbuthylazin.

såkalde Threshold of Toxicological Concern (TTC)-tilgang anvendes. DTU bemærker, at de ikke har forholdt sig til eventuelt andre kilder til udsættelse for LM6 via drikkevand. Anvendelsen af TTC-tilgangen er under antagelse af, at der ikke er nogen anden samtidig oral udsættelse for LM6 fra andre kilder. I vurderingen regnes der med at kun 20% af indtagelsen sker gennem drikkevand, og der kan komme 80% fra andre kilder. LM6 er vurderet ikke at være et relevant stof i fødevarer.

Af DTU's sundhedsvurdering fremgår det, at de har vurderet, at LM6 er et ikke-relevant nedbrydningsprodukt med henvisning til EU-vurdering fra 2021.

DTU har fastsat en sundhedsmæssig øvre grænse for indhold af LM6 i drikkevand på baggrund af TTC-tilgangen. Ud fra fastsatte TTC-værdier for børn og voksne og med en typisk maximal udsættelse for nedbrydningsproduktet fra drikkevand på 20% er det beregnet, at det sundhedsmæssige acceptable niveau for børn er på 0,50 µg/L (5 kg legemsvægt og indtag af 1 L/dag), mens den for voksne er på 9 µg/L (60 kg legemsvægt og indtag af 2 L/dag). DTU tager dog det forbehold, at potentielt hormonforstyrrende effekter af stofferne ikke kan udelukkes, og at dette er der ikke taget højde for i risikovurderingen.

Sundhedsmæssig vurdering af LM5

DTU har foretaget en sundhedsvurdering af nedbrydningsproduktet LM5. DTU bemærker, at LM5 ikke påvirker arveanlæggene jf. EU-vurderingen af nedbrydningsproduktet. Dette konkluderes på baggrund af forsøg med stoffet samt ud fra sammenligning ("read-across") med nedbrydningsproduktet MT14, der udviser den største strukturmæssige lighed med LM5. Der er desuden ikke undersøgelser af nedbrydningsproduktets generelle toksicitet. I EU-vurderingen er det vurderet, at den Acceptable Daglige Indtagelse, ADI, for moderstoffet terbuthylazin (0,004 milligram per kg legemsvægt per dag) også kan anvendes for MT14 og desuden også for nedbrydningsproduktet LM5. LM5 er vurderet ikke at være et relevant stof i fødevarer.

Af DTU's sundhedsvurdering fremgår det, at de har vurderet, at LM5 er et ikke-relevant nedbrydningsprodukt med henvisning til EU-vurdering fra 2021.

DTU har foretaget en risikovurdering af LM5 for at fastsætte en sundhedsmæssig øvre grænse for indhold af stoffet i drikkevand. Risikovurderingen er foretaget med udgangspunkt i en ADI på 0,004 milligram per kg legemsvægt per dag. Ud fra denne værdi og med en typisk maximal udsættelse for nedbrydningsproduktet fra drikkevand på 20% er det beregnet, at det sundhedsmæssige acceptable niveau for børn er på 4 µg/L (5 kg legemsvægt og indtag af 1 L/dag), mens den for voksne er på 24 µg/L (60 kg legemsvægt og indtag af 2 L/dag). Det bemærkes, at da nedbrydningsprodukterne LM5 samt MT1 er vurderet at kunne anvende samme ADI som for moderstoffet terbuthylazin, så må de tre stoffer tilsammen ikke overstige de beregnede sundhedsmæssige acceptable niveauer for drikkevand. DTU tager dog det forbehold, at potentielt hormonforstyrrende effekter af stofferne ikke kan udelukkes, og at dette er der ikke taget højde for i risikovurderingen.

DTU er desuden blevet bedt af Miljøstyrelsen om at foretage en vurdering af, hvad det sundhedsmæssigt acceptable niveau er ved indtag af drikkevand indeholdende flere nedbrydningsprodukter fra terbuthylazin. DTU oplyser, at en samlet summering af indtag via drikkevand for nedbrydningsprodukterne og aktivstoffet må afvente specifikke fund i drikkevandet vedrørende de respektive nedbrydningsprodukter for derefter at kunne beregnes. På baggrund af ovenstående er det ikke muligt på nuværende tidspunkt at vurdere, om der er vandforsyninger, der i dag leverer vand ud til forbrugeren med et indhold af nedbrydningsprodukter fra terbuthylazin over et sundhedsmæssigt acceptabelt niveau.

Da der ikke er undersøgelse for hormonforstyrrende virkninger af de konkrete stoffer, ligesom den samlede udsættelse for flere lignende nedbrydningsprodukter ikke er vurderet, så skal der tages højde for dette i forhold til de konkrete målinger af drikkevandet på det enkelte vandværk.

Nedbrydningsprodukt fra chlorothalonil, R471811

Chlorothalonil er registreret solgt i Danmark i perioden fra 1982 til 2000. Chlorothalonil har været godkendt til brug som svampemiddel i hvede, kartofler, ærter, løg, porre, solbær, ribs og jordbær på friland, samt agurker og pryddplanter på friland og i væksthuse. Mht. eventuelle biocidanvendelser har chlorothalonil ikke været godkendt til træbeskyttelse i Danmark, men har været anvendt som biocid i træmaling og bundmaling, der ikke tidligere var godkendelsespligtige anvendelser. Aktivstoffet er ikke ansøgt inden for fristen efter biocidreglerne i EU, og de sidste biocidanvendelser er forbudt i 2011.

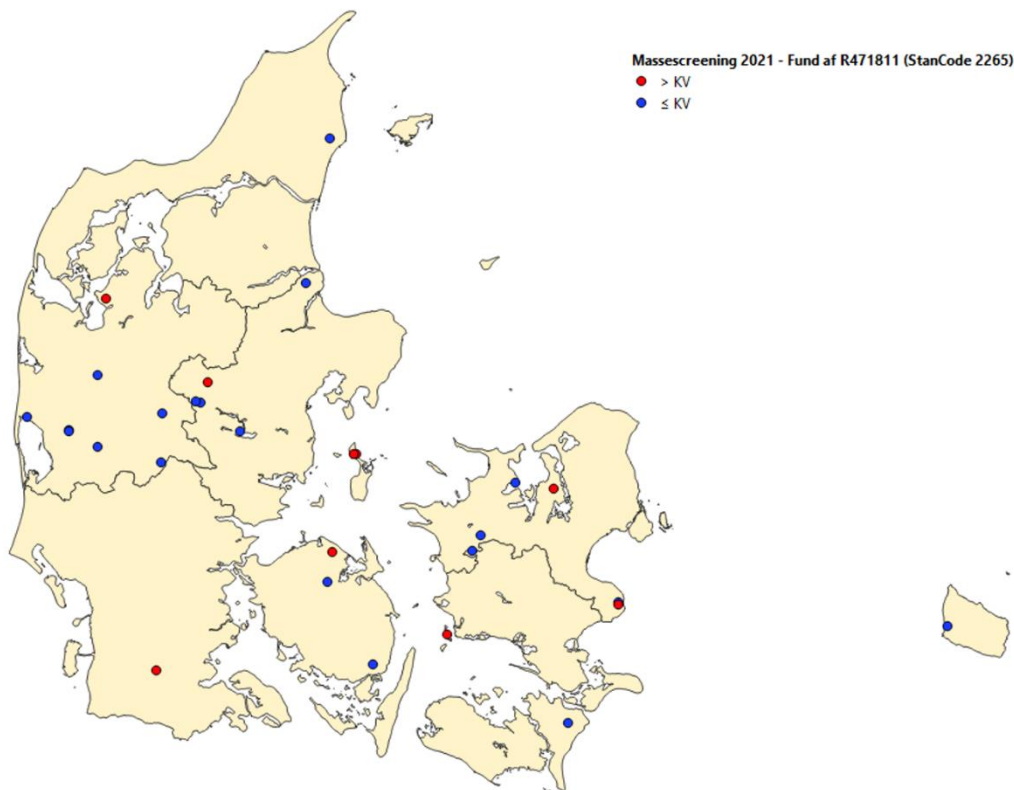
R471811 dannes ved nedbrydning af chlorothalonil ved følgende nedbrydningsvej:



CTAS er en forkortelse for chlorothalonil-amidsulfonsyre. CTAS blev tilføjet på drikkevandsbekendtgørelsens bilag 2 (pesticidlisten) i 2019 og indgår dermed i vandforsyningernes drikkevands- og boringskontrol. R471811 har det kemiske navn 4-bis-amido-3,5,6-trichlorobenzensulfonat. Af EFSA's vurdering angives det også, at der er yderligere en nedbrydningsvej for chlorothalonil, der fører til dannelse af R471811.

Der er gjort 29 fund af R471811 i de 250 indtag der er med i massescreeningen; 9 af disse fund var over kravværdien. Koncentrationen i µg/L for de 9 fund over kravværdien er: 0,16; 0,17; 0,25; 0,31; 0,45; 0,88; 1,0; 6,2 og 10. Ingen af fundene overskrider det fastsatte sundhedsmæssige acceptable niveau på 96 µg/L for børn og 576 µg/L for voksne for indhold af R471811 i drikkevand, se afsnittet om sundhedsmæssig vurdering af R471811 nedenfor.

Kortet nedenfor viser placeringen af de borer, hvor R471811 er fundet. KV er forkortelse for kravværdi (0,1 µg/L):



Der er ikke tidligere monitoreret for R471811 i Danmark, men der er i nogle år monitoreret for CTAS. GEUS har i GRUMO-rapporten fra 2021 (omfattende resultater til og med 2020) skrevet følgende: ”Overvågningsresultater fra Schweiz (FOEN, 2020, Kiefer mfl., 2020) har vist, at et andet nedbrydningsprodukt R471811 (4-bis-amido-3,5,6-trichlorobenzenesulfonat) er mere udbredt end CTAS, og at det forekommer i højere koncentrationer. Det vides ikke, i hvor høj grad R471811 forekommer i dansk grundvand, men stoffet indgår i grundvandsovervågningsens screeningsprogram for 2021.”

Miljøstyrelsen vurderer, at konklusionen angående de schweiziske fund, hvor R471811 er mere udbredt end CTAS, og at det forekommer i højere koncentrationer, umiddelbart understøttes af massescreening 2021 ved en gennemgang af GRUMO-data for fund af CTAS i de indtag, hvor R471811 er fundet.

Miljøstyrelsen vurderer baseret på data fra GRUMO og boringskontrollen for CTAS, at disse data indikerer, at R471811 aktuelt vil findes sjældnere og i lavere koncentrationer i boringskontrollen end i massescreening 2021, idet CTAS er fundet sjældnere og i lavere koncentrationer i boringskontrollen end i GRUMO.

Sundhedsmæssig vurdering af R471811

DTU har foretaget en sundhedsvurdering af nedbrydningsproduktet R471811. DTU vurderer, at R471811 ikke påvirker arveanlæggene på baggrund af forsøg med stoffet samt ud fra sammenligning ("read-across") med det strukturmæssige tætte nedbrydningsprodukt CTAS. DTU vurderer videre, at R471811 ikke skader forplantningsevnen eller det ufødte barn ud fra en sammenligning med moderstoffet chlorothalonil, der er testet negativ for disse effekter. Moderstoffet er klassificeret som

kræftfremkaldende, men DTU vurderer, at der er ikke er et stærk signal for kræftfremkaldende egenskaber for nedbrydningsprodukterne CTAS og R471811 ud fra både modelkørsler og mekanistiske forsøg udført med begge stoffer. Endelig vurderer DTU, at R471811 er af lav akut giftighed på baggrund af modelforudsigelser samt ved sammenligning med nedbrydningsproduktet CTAS, der i et forsøg har vist at være af lav akut giftighed. Udsættelsen for både R471811 og CTAS fra fødevarer vurderes at være ubetydelig.

DTU konkluderer på baggrund af ovenstående, at R471811 er et ikke-relevant nedbrydningsprodukt.

DTU har foretaget en risikovurdering af R471811 for at fastsætte en sundhedsmæssig øvre grænse for indhold af stoffet i drikkevand. Risikovurderingen er foretaget med udgangspunkt i referenceværdien for CTAS, hvor der er fastsat en ADI på 0,096 milligram per kg legemsvægt per dag. Ud fra denne værdi og med en typisk maximal udsættelse for nedbrydningsproduktet fra drikkevand på 20% er det beregnet, at det sundhedsmæssige acceptable niveau for børn er på 96 µg/L (5 kg legemsvægt og indtag af 1 L/dag), mens det for voksne er på 576 µg/L (60 kg legemsvægt og indtag af 2 L/dag). Det bemærkes, at da nedbrydningsprodukterne R471811 og CTAS er vurderet at kunne anvende samme ADI, så må de to stoffer tilsammen ikke overstige de beregnede drikkevandsgrænser. DTU tager dog det forbehold, at potentielt hormonforstyrrende effekter af R471811 ikke kan udelukkes, og at dette er der ikke taget højde for i risikovurderingen.

Da der ikke er undersøgelse for hormonforstyrrende virkninger af det konkret stof, ligesom den samlede udsættelse for R471811 og CTAS ikke er vurderet, så skal der tages højde for dette i forhold til de konkrete målinger af drikkevandet på det enkelte vandværk.