



Mulige kilder til 1,2,4-triazol

1. Problemstilling

I Varslingssystemet for udvaskning af pesticider til grundvand (VAP) er vandprøver fra fire marker blevet analyseret for 1,2,4-triazol, som er et nedbrydningsprodukt af flere af de azol-fungicider, der hyppigst anvendes i landbruget.

Nye værdier for 1,2,4-triazols nedbrydning i jord i 2011 betød, at grundvandsmodellerne viste, at udvaskningen var tæt på grænseværdien på 0,1 µg/L. Miljøstyrelsen inddrog de nye oplysninger i den fornyede vurdering af midler med moderstoffet tebuconazol i 2012-14 og indstillede 1,2,4-triazol til test i VAP ved at udbringe godkendte moderstoffer i VAP. I 2014 blev der startet test på fire VAP marker. På tre af de fire marker er der målt så høje baggrundsværdier af stoffet, at der har været behov for at vurdere, om der er andre kilder til 1,2,4-triazol end fra anvendelsen af fungicider.

Stoffet 1,2,4-triazol er et relevant nedbrydningsprodukt efter reglerne i EU, og derfor er andre lande i EU også interesserede i at måle for det i grundvand, da det i alle lande i EU skal overholde grænseværdien på 0,1 µg/L. I Tyskland er der foretaget en række målinger i højtliggende grundvand i områder, hvor der er anvendelse af azol-fungicider. Disse målinger viser hyppige fund, dog alle under grænseværdien.

Forekomst af 1,2,4-triazol i miljøet kan skyldes andre kilder end dannelsen fra azol-fungicider. Dette notat redegør for de kendte kilder til 1,2,4-triazol i miljøet særligt med henblik på mulig nedsivning til grundvandet. Ikke alle er relevante for VAP markerne, men de kan spille en rolle for grundvandet generelt. I afsnit 3 er det angivet, hvilke af kilderne, der er relevante for de fire VAP-marker med fund af 1,2,4-triazol.

Notatet giver i afsnit 2 et kvalitativt bud på de generelle kilder til 1,2,4-triazol, men afholder sig fra at forsøge at kvantificere bidrag til udvaskning fra disse kilder, da der ikke er data til at kunne gøre dette.

2. Mulige generelle kilder

Nedbrydningsprodukt af pesticider

Flere af de azol-fungicider, der anvendes i landbruget, danner nedbrydningsproduktet 1,2,4-triazol. I Danmark er der til anvendelse på friland pt. godkendt fire azol aktivstoffer, der danner 1,2,4-triazol i jord. Det drejer sig om epoxiconazol, propiconazol, tebuconazol og difenoconazol. Tidligere har amitrol (1980-1989) og bitertanol (1989-2011), triadimenol (1980-1995) og penconazol (før 1980) været godkendt i Danmark i de angivne tidsperioder.

Desuden er paclobutrazol godkendt til anvendelse i væksthuse. Prothioconazol, der nedbrydes til 1,2,4-triazol i vandmiljøet, og ifølge EU-vurderingen af stoffet i ubetydelig mængde i jord, er også godkendt i Danmark.

Udover disse pesticider, er der påvist dannelse af 1,2,4-triazol ved nedbrydning af en række pesticider¹, som ikke er og aldrig har været godkendte i Danmark. Disse pesticider er:

Cyproconazole	Myclobutanil	Tetraconazole	Fenbuconazole
Metconazole	Fluquinconazol	Triticonazole	Hexaconazol
Ipconazol			

Af hensyn til beskyttelsen af grundvandet mod forurening med 1,2,4-triazol blev det i 2014 besluttet at alle pesticider, der danner 1,2,4-triazol i jord og anvendes på friland, skal have følgende sætning på etiketten:

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

¹ Kilde footprint databasen: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/708.htm>

Azol fungicider anvendes både som sprøjtemidler og som bejdsemidler.

Biocid

Azol-fungicider anvendes også som biocider. I ECHA's database er tebuconazol, propiconazol og cyproconazol registreret som biocider.

Tebuconazol er godkendt som aktivstof til produkter i grupperne PT7, 8 og 10 mens propiconazol er godkendt som aktivstof til PT7, 8 og 9 og cyproconazole i PT8. Disse produkt grupper er:

PT7 er film konservering – malinger, indendørsfuge o.lign.

PT8 er træbeskyttelsesmidler

PT9 er beskyttelse af polymeriserede materiale, tekstiler og lign

PT10 er beskyttelse af byggematerialer

Der er træbeskyttelsesmidler (PT8) godkendt med tebuconazol og propiconazol i Danmark, men der er endnu ingen midler godkendt til PT7, 9 og 10 med propiconazol og tebuconazol i Danmark.

Der er endnu ingen midler godkendt med cyproconazole i Danmark.

Stofferne kan nå jorden og vandmiljøet ved selve påføringen af træbeskyttelsesmidlet samt ved udvaskning af det behandlede træ, når det udsættes for regn.

Lægemidler

En række lægemidler til mennesker indeholder stoffer, der potentielt kan nedbrydes til 1,2,4-triazol. Følgende azoler, der indeholder en 1,2,4-triazol gruppe, anvendes ifølge pro.medicin.dk mod forskellige svampelidelser hos mennesker: Isavuconazol, fluconazol, itraconazol, voriconazol og posaconazol. Anvendelsen kan både være ved indtagelse, i form af tabletter eller mikstur, eller udvortes anvendelse som creme. Ud over anvendelse mod

svampelidelser anvendes stoffer med 1,2,4-triazol også som anti-virus medicin, kemoterapi (mod brystkræft), antidepressiv, mod astma mm. (Maddila et al., 2013).

En kinesisk artikel (Peng et al., 2012) nævner også andre azoler, der anvendes til mennesker, men disse indeholder ikke en 1,2,4-triazol gruppe. Disse stoffer er ketoconazol, clotrimazol, econazol og micoconazol.

Peng et. Al (2012) og Kahle et al. (2008) har analyseret for forskellige azoler i rensningsanlæg i henholdsvis Kina og Schweiz. I begge studier blev der fundet azoler fra lægemidler, og i studiet fra Schweiz også azoler fra biocider, i spildevandet. Begge studier viser at stoffet fluconazol ikke nedbrydes i rensningsanlægget og dermed vil det være tilstede i spildevandsslammet. I Danmark udbringes ca. 60 % af spildevandsslammet på landbrugsjorden som gødning. Azoler med en 1,2,4-triazol gruppe anvendt som lægemidler kan derfor ende på landbrugsjord.

Det er vigtigt at bemærke, at bare fordi azol-fungiciderne indeholder en 1,2,4-triazol gruppe, er det ikke ensbetydende med, at der vil dannes 1,2,4-triazol ved nedbrydningen.

Nitrifikationshæmmer

1,2,4-triazol kan bruges som nitrifikationshæmmer. Nitrifikation er en naturlig proces i jord, hvor ammonium omdannes til nitrat af mikroorganismer. Fordelen ved at anvende en nitrifikationshæmmer er, at man hæmmer oxidation af ammonium, som tilbageholdes i jord. Man opnår således at nedsætte udvaskning af nitrat til vandmiljøet. Desuden omdannes nitrat i visse tilfælde i jord til lattergas, som er en meget potent drivhusgas. Nye studier viser dog at nitrifikationshæmmere ikke i længden reducerer emissionen af lattergas fra markerne (Scheer et al., 2017). Der kan således være flere grunde til at hæmme nitrifikationen i jord.

Produktet Piadin indeholder 1,2,4-triazol som nitrifikationshæmmer, og det kan købes til udbringning sammen med gødning. Der findes desuden gødning, hvor 1,2,4-triazol er iblandet. Piadin er også blevet solgt i Danmark, men tilsyneladende kun i små mængder.

Industrikemikalier

1,2,4-triazol er et industrikemikalie registreret hos ECHA med en tonnage på 1000 – 10.000 ton pr år. Stoffet er under vurdering under REACH, hvor der fremgår følgende om anvendelsen:

Industriell anvendelse:

- Anvendes som mellemprodukt til syntese, laboratoriekemikalie, til lægemidler, gødning, vaske og rengøringsmidler og halvledere.

Professionel anvendelse:

- Håndtering og anvendelse af landmænd i fast og flydende gødning

Det ser således ud til, at 1,2,4-triazol har mange anvendelser, og det kan ikke udelukkes, at disse kan føre til eksponering af jord og vandmiljø.

Naturlig dannelse

Industriens taskforce om 1,2,4-triazol har præsenteret et studie med målinger fra tyske skove, som tilsyneladende viser en naturlig dannelse af 1,2,4-triazol. Der skal dog flere studier til, før dette kan fastslås med sikkerhed.

3. Mulige kilder til fund i VAP

På alle VAP markerne er der anvendt pesticider, som kan nedbrydes til 1,2,4-triazol. Propiconazol, epoxiconazol og tebuconazol, som alle med sikkerhed nedbrydes til 1,2,4-triazol i jord, er anvendt flere gange på alle marker. Analyse for 1,2,4-triazol begyndte i 2014; men der har været anvendt azol-fungicider før 2014, hvor der blev analyseret for aktivstofferne. Prothioconazol, som ifølge EFSA's konklusion kun danner ubetydelige mængder af 1,2,4-triazol i jord, har også været anvendt flere gange i VAP.

Ud over anvendelsen af azoler som sprøjtemidler kan der også have været anvendt azol-fungicider til bejdsning af frø, som er sået på markerne. En registrering af, hvilke aktivstoffer udsæd anvendt i VAP har været bejdsset med, blev foretaget fra 2016, hvor det blev klart, at dette også kunne udgøre en kilde til 1,2,4-triazol.

I nogle tilfælde anvendes der desuden nitrifikationshæmmere ved udbringning af gylle. Al udbragt gylle er købt hos lokale landmænd. Her foreligger ingen informationer om, hvilke nitrifikationshæmmere gyllen eventuelt måtte have været tilført i stald/gyllekanaler eller ved udbringningen. Ved Estrup er sket udbringning af 61 t/ha kvæggylle i 2003. Svinegylle er udbragt i 2005 (53 t/ha), 2009 (55 + 17 t/ha), 2011 (42 t/ha), 2015 (28 t/ha) og 2016 (21 t/ha). Ved Jydevad er der alene udbragt kvæggylle i 2001 (49 t/ha).

Der har på intet tidspunkt været anvendt spildevandsslam på VAP-markerne, så tilførsel af azoler med slam er ikke en mulig kilde til 1,2,4-triazol.

Ud over anvendelsen af 1,2,4-triazol-kilder på selve VAP-markerne er der med stor sandsynlighed også blevet anvendt disse på markerne opstrøms for VAP-markerne. På Jydevads nabomarker er der med sikkerhed anvendt azol-fungicider. Sådanne opstrøms kilder kan bidrage til 1,2,4-triazol-indeholdet i grundvandet under VAP-markerne, hvorfor anvendelsen (kilde, mængde og udbringningstidspunkt) heraf er ved at blive undersøgt for de VAP-marker, hvor der bliver fundet 1,2,4-triazol i vandet fra opstrøms borer.

Referencer

- Kahle, M; Buerge, I.J.; Hauser, A.; Müller, M.D. and Poiger, T. (2008). Azol fungicides: occurrence and fate in wastewater and surfacewaters. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 7193-7200.
- Maddila, S.; Pagadala, R. and Jonnalagadda, S.B. (2013) 1,2,4-Triazoles: A Review of Synthetic Approaches and the Biological Activity. *Letters in Organic Chemistry*, 10, 693-714.
- Peng, X.; Huang, Q; Zhang, K.; Yu, Y.; Wang, Z. and Wang, C. (2010). Distribution, behavior and fate of azole antifungals during mechanical, biological, and chemical treatments in sewage treatment plants in China. *Sci. Tot. Environ.*, 426, 311-317.
- Scheer, C.; Rowlings, D.; Firrell, M.; Deuter, P.; Morris, S.; Riches, D.; Porter, I. and Grace, P. (2017). Nitrification inhibitors can increase post-harvest nitrous oxide emissions in an intensive vegetable production system. Published online 2017 Mar 7. doi: 10.1038/srep43677