

Afværgemuligheder for pesticider



Kirsten Rügge, COWI

De mest almindelige typer af pesticider

> Herbicider



> Fungicider



> Insekticider



> Vækstregulerende midler



Pesticider er **ikke** en homogen stofgruppe, men en betegnelse for stoffer med meget forskellige egenskaber

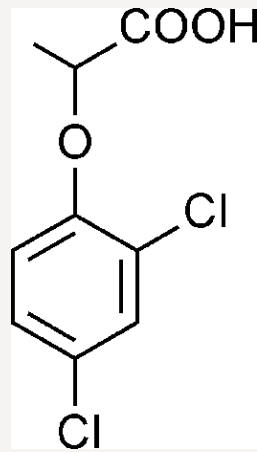
1. generationspesticider (1800 tallet til 1945)

- > Arzen
- > Kobber
- > Kviksølv
- > Svovlforbindelser
- > Nikotin (natskyggefamilien og tobaksplanter)
- > Pyrethrum (chrysantemum)



2. generationspesticider (1945 til 70-erne)

- › Chlorerede hydrocarboner (DDT, lindan)
- › Organiske phosphorsyreester (parathion)
- › Phenoxysyrer (MCPA, MCPP, 2,4-D og dichlorprop)
- › Triaziner (atrazin)
- › Ethylenbisdithiocarbamater (mancozeb, maneb, zineb)



Dichlorprop

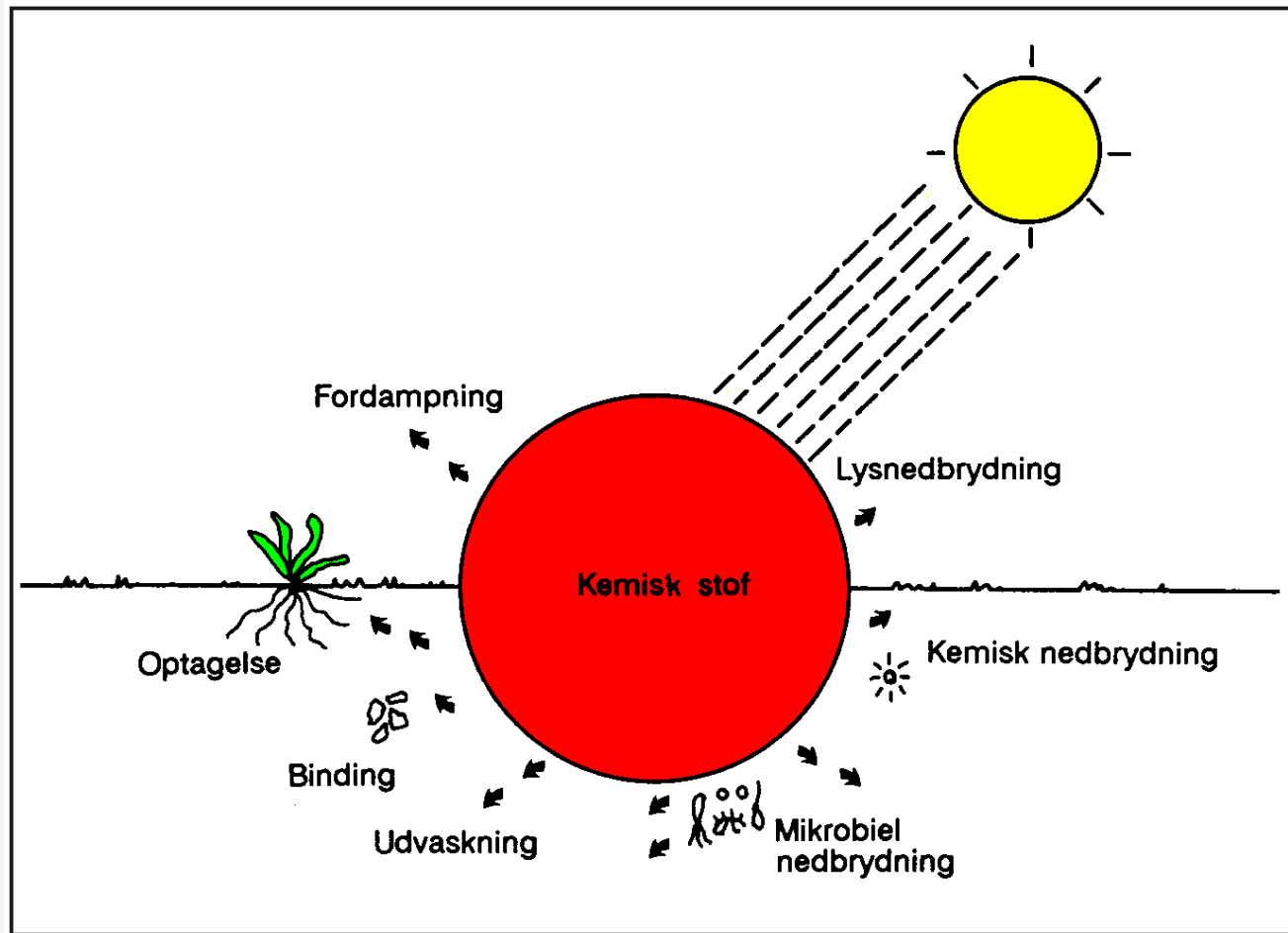


3. generationspesticider (70-erne og frem)

- > Syntetiske pyrethroider (permethrin)
- > Sulfunyl urea (chlorsulfuron, metsulfuron-methyl)
- > Organofosfater (glyphosat)



Hvad kan der ske med et kemisk stof, som tilføres jorden?



MST-projekt 1387

Formål

- > At belyse hvilke metoder der i dag findes til oprensning af pesticidpunktkilder, der truer grundvandet

Kriterier

- > Anvendt i Danmark
- > Påvist i grundvandet

Fokusstoffer

- > Phenoxy-syrer
- > Triaziner
- > Nitroforbindelser
- > ~~BAM~~
- > Phenylurea pesticider
- > Bentazon
- > Glyphosat



Pesticider i grundvand, litteraturstudium vedr. mulige afværgeteknikker

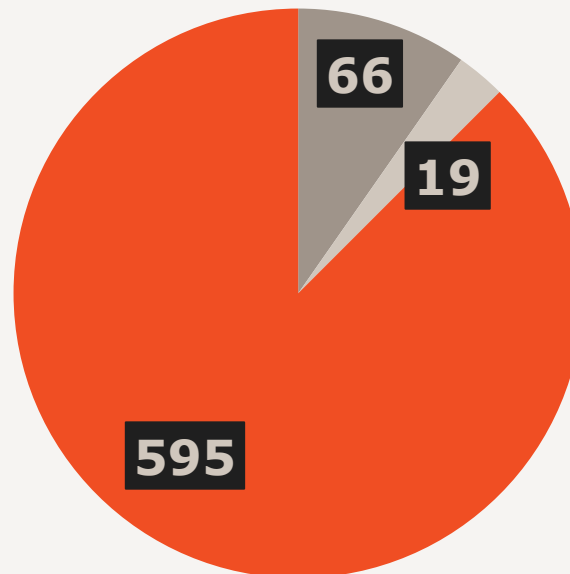
Kirsten Rügge, Cowi
Katerina Tsitonaki, Orbicon
Nina Tuxen, Orbicon

Miljøprojekt Nr. 1387 2011

Resultat af søgning



**Begrænset international
interesse**
"Stille" forskningsområde



- Artikler om pesticidafværg fra laboratorieforsøg
- Artikler om pesticidafværg fra feltforsøg
- Artikler der omtaler pesticider og afværg

Hvilken metode til et specifikt stof?

Feltforsøg:

Stofgruppe	Stof	Teknologi	Antal studier (positive*)	Antal studier (negative**)
Phenoxy syrer	MCPP/2,4-D/dichlorprop	Naturlig nedbrydning	5	2
	2,4-D	Kemisk oxidation (Fentons)	1	
Triaziner	atrazin	Naturlig nedbrydning		2
	atrazin	Bioaugmentering	1	
	atrazin	Stimuleret biologisk nedbrydning (anaerob)	1	
	atrazin, simazin og BAM	Kemisk oxidation (ozon)	1	
	atrazin/cyanazin	ZVI kemisk/biologisk nedbr.	1	
	atrazin/phendimethalin	ZVI + CH ₃ COOH + AL ₂ (SO ₄) ₃	1	
	atrazin, simazin og BAM	Phytoremediering	1	
Nitroforbindelser	RDX	Stimuleret biologisk nedbrydning (anaerob)	2	
	dinoseb	Stimuleret biologisk nedbrydning (anaerob)	3	
	DNOC	Naturlig nedbrydning	1	
	TNT, DNT	Bioaugmentering	1	
	TNT, DNT	Kompost	3	
	TNT, DNT	Stimuleret biologisk nedbrydning (anaerob)	2	
Phenylurea	TNT, RDX	ZVI reaktiv væg	1	
	Isoproturon	Naturlig nedbrydning		1
Bezothiazin	bentazon	Naturlig nedbrydning		1
	bentazon	Phytoremediering	?	
Andre	metalachlor/alachlor	ZVI + CH ₃ COOH	1	
	parathion, methylparathion, malathion, sulfotep	Basisk hydrolyse/biologisk nedbr.	1	

Hvilken metode til et specifikt stof? (fortsat)

Laboratorie-
forsøg:

Stofgruppe	Stof	Teknologi	Antal studier (positive*)	Antal studier (negative**)
Phenoxysyrer	MCPA/MCPP/2,4-D/ dichlorprop	Naturlig nedbrydning	1	2
	MCPP	Stimuleret biologisk nedbrydning. (aerob)	1	1
	MCPP/MCPA	Kemisk oxidation (ozon)	2	
	MCPP	Kemisk oxidation (H ₂ O ₂ + metalporpyriner)	1	
	2,4-D	Stimuleret biologisk nedbrydning (anaerob)	1	
	2,4-D	Kemisk oxidation (elektrokemisk oxidation)	1	
	2,4-D	Kemisk oxidation (fentons)	1	
	2,4-D	Phytoremediering	1	
Triaziner	atrazin	Flushing (+ surfactant)	2	
	atrazin	Flushing + Kemisk oxidation (Fentons)	1	
	atrazin	Kemisk oxidation (fentons)	2	
	atrazin	Kemisk oxidation (H ₂ O ₂ + metalporpyriner)	1	
	atrazin	Metoder til denitrifikation		
	atrazin/simazin	Naturlig nedbrydning	2	2
	atrazin	Stimuleret biologisk nedbrydning (aerob)	1	
	atrazin	Stimuleret biologisk nedbrydning (anaerob)	1	
	atrazin	ZVI	1	
	atrazin	ZVnZVI	3	
	atrazin, propazin, simazin	ZVI	1	
	atrazin/simazin	Bioaugmentering	3	
	atrazin	Phytoremediering	2	
	atrazin	Stimuleret biologisk nedbrydning	1	
	atrazin/cyanazin/simazin	Kemisk oxidation, Ozon	4	
	atrazin/cyanazin/simazin	Kemisk oxidation, Fentons	2	
	atrazin/RDX	ZVI	5	
	cyanazin	Kemisk oxidation (ozon, UV-radiation, H ₂ O ₂)	1	
	S-triaziner, atrazin, cyanazin, alachlor, metolachlor	Kemisk oxidation (fenton + specifikke bakterier)	1	
	RDX	Stimuleret biologisk nedbrydning (anaerob)	2	

Uddrag af tabel

Hvilke metoder kan anvendes på hvilke stoffer?

Teknologi	Stofgruppe	Medie	Antal studier	Afprøvet i felten	Stoffer i felterfaringer
FASEOVERFØRSEL					
Flushing	triaziner, phenylurea herbicider	jord (grundvand)	3	nej	
Afværgepumpning	Nitroforbindelser, Chlorophenoxyr	Grundvand	1 (+1)	ja	Dinoseb, MCP, dichlorprop
Aktiv kul i reaktiv væg	Triaziner, organophosphorus, andre	Grundvand	(1)	ja	Atrazin, DDT, Chlordane, lindane, methylparathion, endosulfan
KEMISKE METODER					
ZVI	triaziner, nitroforbindelser, alachlor, parathion, malathion	grundvand, spildevand	10 (+10)	ja	metolachlor, alachlor triaziner (atrazin, RDX), nitroforbindelser (TNT)
Basisk hydrolyse	organophosphorus, phenylurea	grundvand	2	ja	parathion mv.
Avanceret kemisk oxidation (photo/UUV+ oxidanter) eller elektrokemisk	triaziner, phenylurea, organophosphorus, chlorophenoxyr	spildevand, drikkevand,	8	nej	
Kemisk oxidation, Fentons	triaziner, phenylurea, organophosphorus, chlorophenoxyr, nitroforbindelser	spildevand, drikkevand, jord/grundvand	8 (+9)	ja	2,4-D
Kemisk oxidation, Ozon	triaziner, phenylurea, organophosphorus, chlorophenoxyr	spildevand, drikkevand, jord	5 (+7)	Ja (umættet zone)	Atrazin, simazin, BAM

Hvilke metoder kan anvendes på hvilke stoffer?

Teknologi	Stofgruppe	Medie	Antal studier	Afprøvet i felten	Stoffer i felterfaringer
BIOLOGISKE METODER					
Naturlig nedbrydning	triaziner, phenylurea herbicider , organophosphorus, nitroforbindelser, chlorophenoxyrer, bentazon	grundvand	13 (+3)	ja	DNOC, MCP, 2,4-D *atrazin, *bentazon, *dichlorprop
Stimuleret biologisk nedbrydning (aerob)	triaziner, chlorophenoxyrer, organophosphorus, nitroforbindelser	grundvand	3(+2)	nej	
Stimuleret biologisk nedbrydning (anaerob)	triaziner, nitroforbindelser, chlorophenoxyrer	jord, grundvand, drikkevand og spildevand	6	ja	atrazin, dinoseb
Bioaugmentering	triaziner, nitroforbindelser, organophosphorus	jord, grundvand, drikkevand og spildevand	5(+4)	ja	atrazin, nitroforbindelser (TNT, DNT)
Phytoremediering	triaziner, nitroforbindelser, chlorophenoxyrer, bentazon	jord og grundvand	3 (+2)	ja	atrazin, simazin, BAM, bentazon

Sammenfatning i forhold til stoffer

For **phenoxysyrer** (MCPA, MCPP, dichlorprop og 2,4-D)

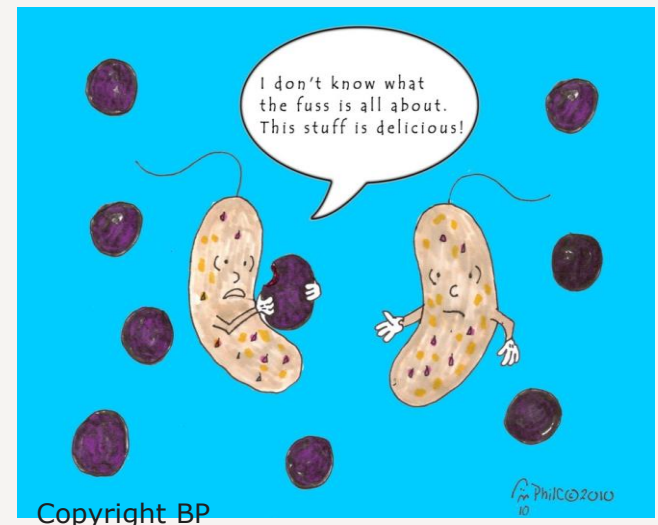
- > monitoreret naturlig nedbrydning
- > stimuleret nedbrydning, f.eks. ved tilsætning af ekstra ilt og næringsstoffer og/eller specifikke stofnedbrydere
- > kemisk oxidation

For **triaziner** (atrazin, simazin, cyanazin, terbutylazin)

- > en oprensningsteknik, hvor en kombination af organisk materiale og ZVI anvendes, OBS nedbrydningsprodukter

For **nitroforbindelserne** (DNOC og dinoseb)

- > stimuleret naturlig nedbrydning,
- > bioaugmentering og ZVI



Sammenfatning i forhold til stoffer, fortsat

For **phenylurea** herbiciderne isoproturon og diuron

- > kemisk oxidation med f.eks. Fentons reagens evt. i kombination med pumpning

For **glyphosat**

- > kemisk oxidation med f.eks. Fentons reagens, ozon eller H_2O_2

For **bentazon**

- > ingen oplagte teknikker

Sammenfatning i forhold til stoffer, fortsat

For **blandingsforureninger**

- > bredspektrede teknikker som kemisk oxidation eller anvendelse af ZVI
- > kombination af teknikker, målrettet de enkelte stoffer
- > ønskes MNA anvendt skal det kunne godtgøres ved en risikovurdering, at de stoffer, som ikke umiddelbart forventes at blive nedbrudt, ikke udgør en risiko for grundvandsressourcen

Sammenfatning i forhold til stoffer, fortsat

Det skal dog til enhver tid anbefales

- > at der inden valg af metode udføres en omfattende risikovurdering, hvor det fastlægges, hvilke stoffer, der ønskes oprenset og til hvilket koncentrationsniveau
- > at originallitteraturen for de overvejede metoder konsulteres med henblik på at få et mere omfattende kendskab til detaljer og specifikke forhold ved de udførte forsøg



Krav til valg af metode



- > Metoden er anvendelig over for de dominerende pesticider i den aktuelle punktkildeforurening og inhiberes ikke af de øvrige tilstedeværende stoffer
- > Metoden er dokumenteret anvendelig under forhold svarende til de aktuelle feltforhold
- > Metoden er anvendelig i jord/grundvand
- > Der dannes ikke uønskede og persistente nedbrydningsprodukter ved metoden
- > Der skal ikke anvendes kemikalier, som i sig selv kan udgøre et problem på den givne lokalitet

Grundet det **begrænsede vidensniveau** på de forskellige metoder vil det ikke være muligt at få opfyldt alle de stillede krav,

og oprensning af pesticidpunktkilder må derfor i dag stadig opfattes som værende af **forsøgsmæssig karakter** (på nær afværgepumpning, som er velafprøvet)

Forhold omkring valg af metode

Såfremt der ikke foreligger undersøgelser, der dækker de aktuelle dominerende stoffer, kan der skeles til

> stofmæssigt **lignende stoffer**

Såfremt der ikke foreligger undersøgelser gennemført på feltskala, må der skeles til

> undersøgelser foretaget på **laboratoriebasis**

Såfremt der ikke foreligger undersøgelser for stofferne i jord/grundvand, kan der skeles til

> undersøgelser udført i kunstigt **vand og/eller i spildevand**



Hvad kan vi i Danmark?

- > Skelstofte: Pilotforsøg med oprensning af phenoxysyrer
- > Stengårdens losseplads: MNA på phenoxysyrer
- > Høfde 42: Pilotforsøg med basisk hydrolyse af parathion m.fl.
- > Afværgepupning + AOP, phenoxysyrer
- > Afværgepumpning og rensning i bioreaktor, phenoxysyrer

Er der ikke noget ny siden 2011?

??????

**Begrænset international
interesse**
"Stille" forskningsområde

Konklusion

- > Forskellige afværgeløsninger til forskellige pesticider
 - > Det dominerende pesticid dikterer valg
- > Få danske erfaringer (bortset fra afværgepumpning)
- > Ingen færdige teknikker at hente i udlandet
- > Stort potentiale i at arbejde videre med teknikker vi anvender til oprensning af andre organiske stoffer
 - > Kemisk oxidation eller reduktion vil kunne anvendes i kildeområdet for forureninger med flere forskellige pesticider
 - > Vær opmærksom på uønskede nedbrydningsprodukter
- > Pilotforsøg nødvendige
- > In situ aerob bioremediering kan anvendes for phenoxysyrer
- > MNA kan anvendes for phenoxysyrer
- > Afværgepumpning kan anvendes med forskellige former for vandbehandling
- > Realistisk at oprense punktkilder?

