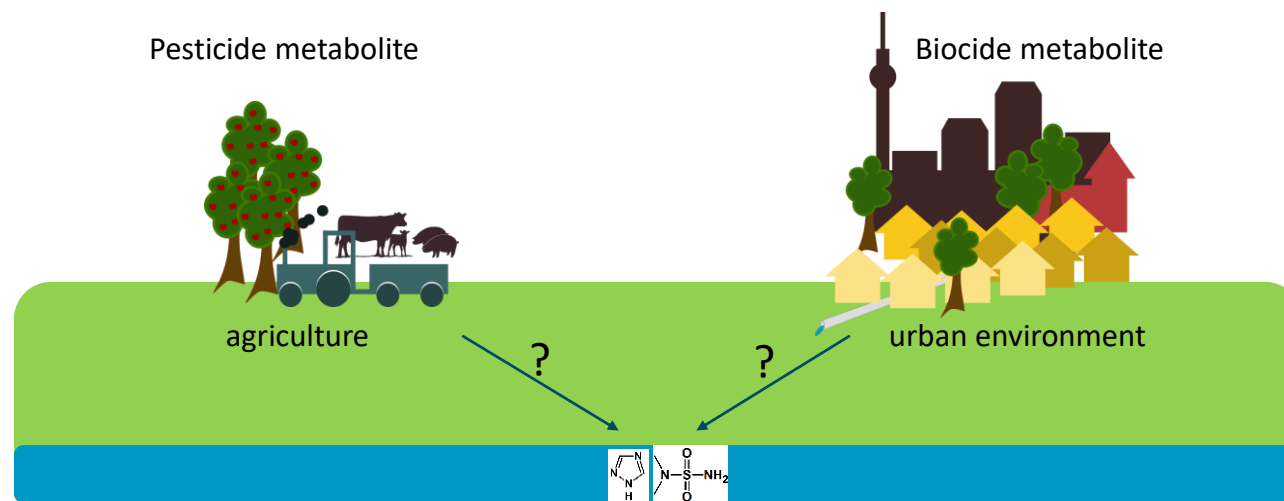


Biocid versus pesticid som kilde til DMS-forurening

Christian Nyrop Albers



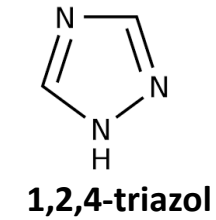
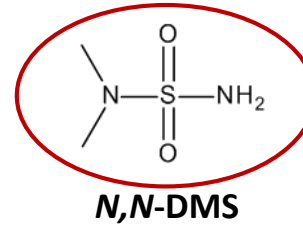
FUNGISOURCE-projektet finansieret af MSTs program for Bekæmpelsesmiddelforskning (2019-2022)

GEUS: Christian N. Albers (PL), Ulla E. Bollmann, Anders R. Johnsen, m.fl.

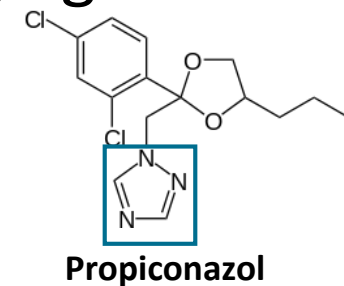
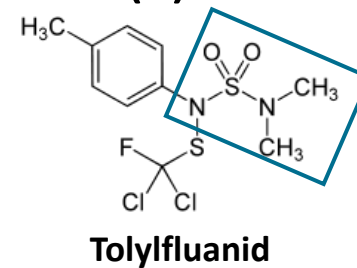
HOFOR: Liselotte Clausen, Gustav S. Schøller, Kristian Bitsch

Formål med FUNGISOURCE-projektet

- To fungicidnedbrydningsprodukter (*N,N*-DMS og 1,2,4-triazol) findes udbredt i grundvandet



- Moderstofferne til begge stoffer anvend(t)es i landbrug og som biocid (f.eks. maling og træbeskyttelse)



1. *Bidrager biocidanvendelse til den udbredte grundvandsforurening?*
2. *Hvor længe efter anvendelse er nedbrydningsprodukterne et problem?*

Arbejdspakker

1. Kildestyrkeberegning.

2. Vand- og jordprøver

3. Nedbryd. og sorp.

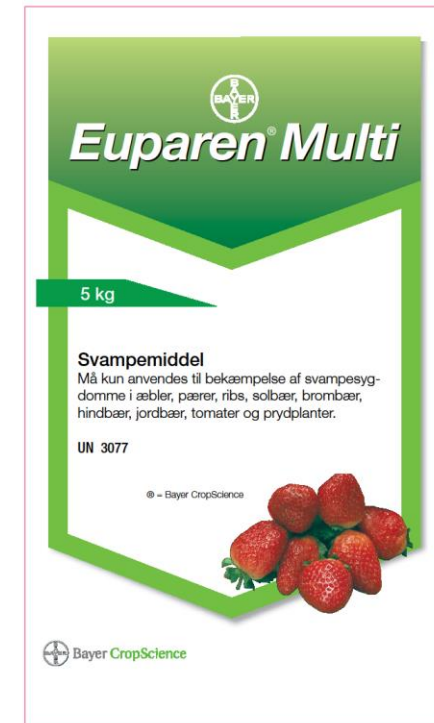
4. Modellering



GORI Dækkende Træbeskyttelse 605

- Holdbarhed op til 8 år
- Trænger ind i træet og hæmmer skimmelvækst
- Giver en robust og holdbar beskyttelse af nyt og gammelt træværk
- Oliebaseret
- Nyt navn og design. Tidligere: GORI 88 Dækkende

Aktive stoffer (0,8% tolyluanid. Baser: (0,5% propiconazol.

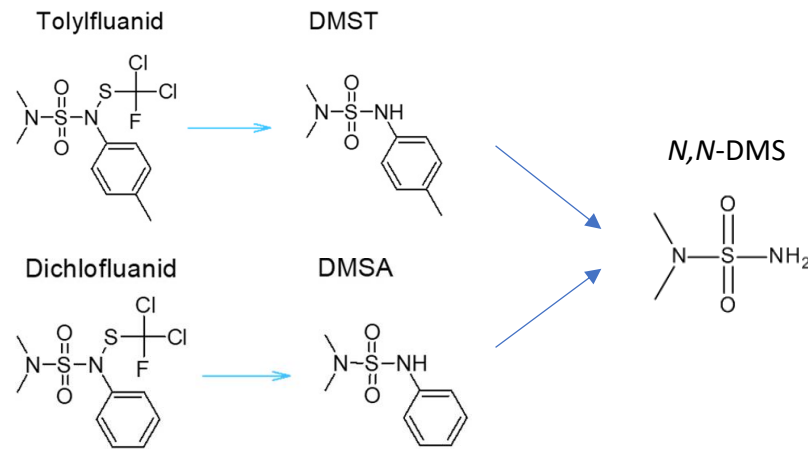


Salgsstatistikker m.m.

Kort fortalt: Det er lidt en jungle og ikke let at lave en udførlig opgørelse, men...

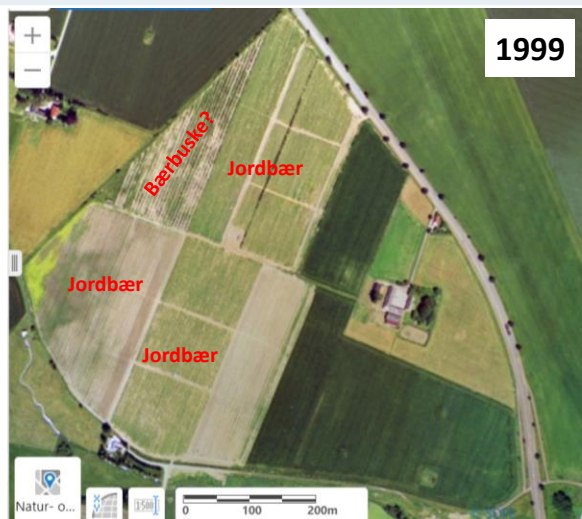
...for DMS ser biocidanvendelsen ud til at have været langt den største og at være ophørt i 2015 (2007 i landbrug)

Tolyfluuanid er siden år 2000 vigtigste moderstof til DMS, dichlofluuanid dog også i anvendelse som biocid indtil 2015



Er anvendelse i frugt/bær så uden betydning?

	Frekvens og årlig dosis (Euparen Multi brugsanvisning)	Frekvens og årlig dosis (HortiAdvice)	Årlig dosis (Herrmann og Sur)
Solbær	2 sprøjtninger =3 kg/ha	1 sprøjtning =1,5 kg/ha	5 kg/ha
Jordbær	4–5 sprøjtninger =6–7,5 kg/ha	2–3 sprøjtninger =3–4,5 kg/ha	6 kg/ha



Eksempel: DMS fra jordbær-dyrkning, worst case (ingen fordampning/planteoptag, 100% omdannelse til DMS, ingen nedbrydning/sorption/planteoptag af DMS)

Forudsætninger: 4 sprøjtninger i høstår; 5 års sædskifte (=sprøjtning 1/3 af årene); Nettonedbør 300 mm/år

Gennemsnitlig DMS-koncentration på mark med jordbær i omdrift, foreløbig beregning: **239 µg/L**

Sandsynligvis klart overestimeret, men frugt/bær er potentielt en betydelig lokal kilde for DMS

Nedsiver DMS så fra bebyggelse og frugt/bær-marker?



Modelområde 1. v. HOFOR kilde XI
Feltlokalitet: Kolonihaveområde



Modelområde 2. v. HOFOR, Havdrup
Feltlokalitet: Jordbærmark -2010

Metoder/fremgangsmåder, feltundersøgelser

- Overjord undersøgt for rester af moderstoffer og intermediater
- Øvre grundvand prøvetaget med rammeboringer og filtersatte boringer
- Dræn og åer prøvetaget i vinterhalvåret

Vandprøver

- *N,N*-DMS
- 1,2,4-triazol

+ *i udvalgte:*

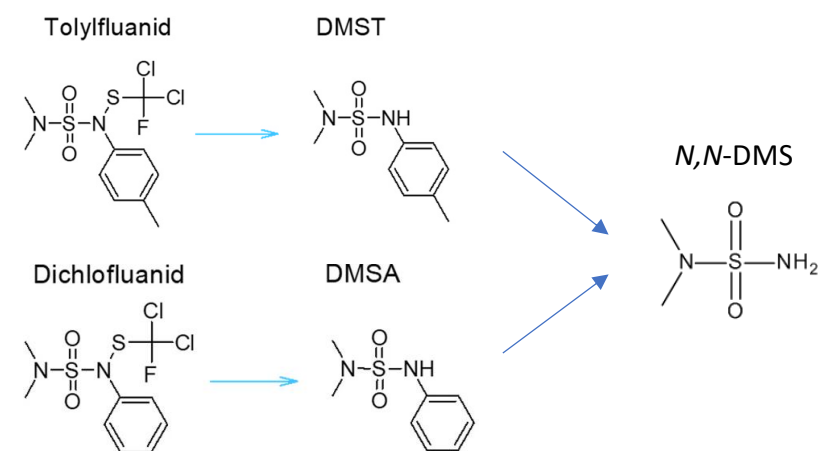
- DMST (tolylfluamid)
- DMSA (dichlofluamid)
- Propiconazol
- Tebuconazol
- Alder (^3H - ^3He)
- Anioner+kationer+feltparametre

Jordprøver

- DMST (tolylfluamid)
- DMSA (dichlofluamid)
- Propiconazol
- Tebuconazol

+ *i udvalgte:*

- *N,N*-DMS
- 1,2,4-triazol



Vand- og jordprøver - Ballerup kolonihaveområde



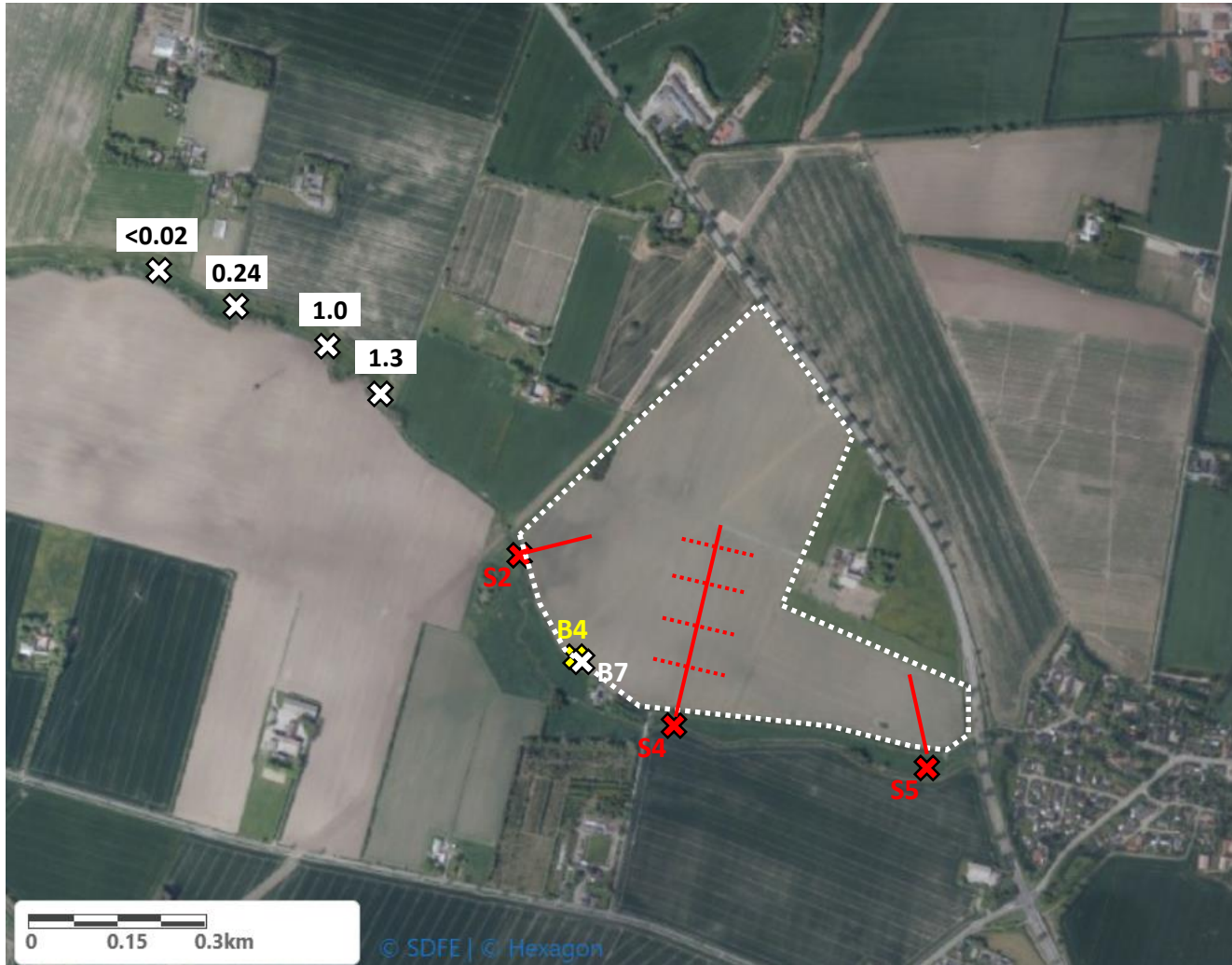
Røde er drænprøver fra gamle markdræn.

Gule er borer med dybdespecifik prøvetagning i sekundært sandmagasin.

Hvide er borer i kalk.

Sorte er jordprøver ved husfacader samt kvalitative afvaskningsprøver fra facader.

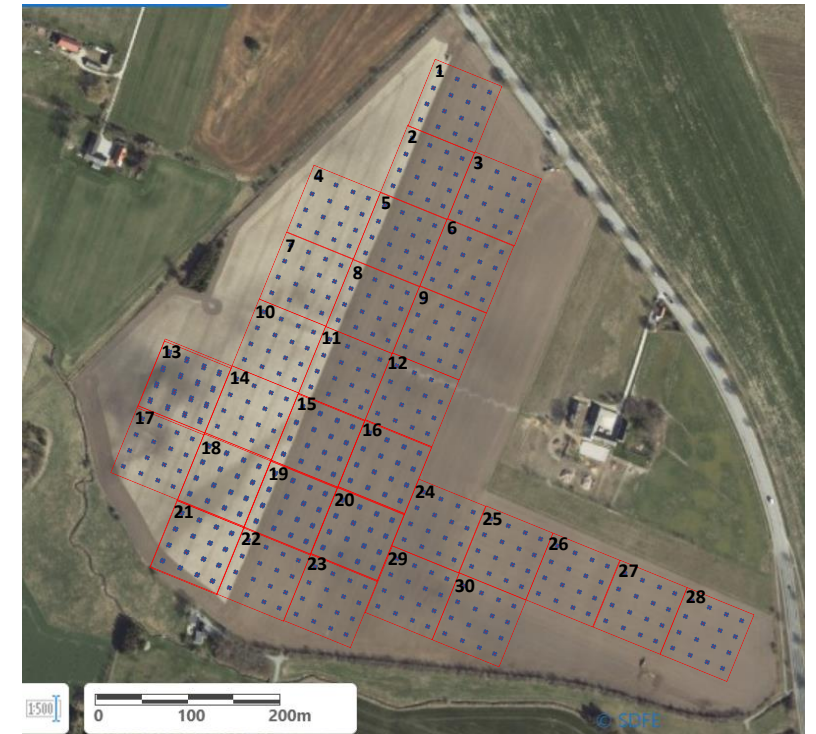
Vand- og jordprøver - Havdrup/Solrød



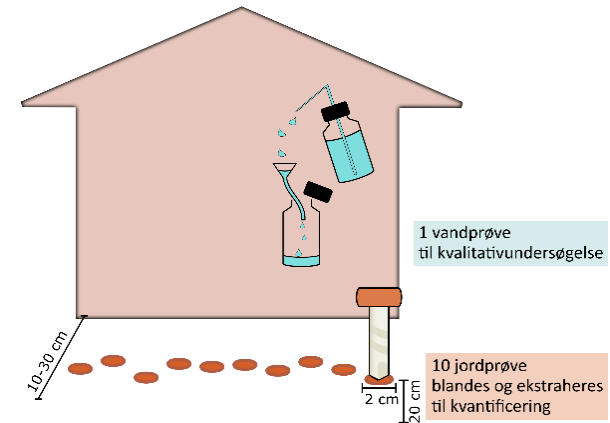
Tak til Reg. Sj.

Jordbær 1995-2010, nu omdrift (rullegræs 2021-)

Jordprøver:

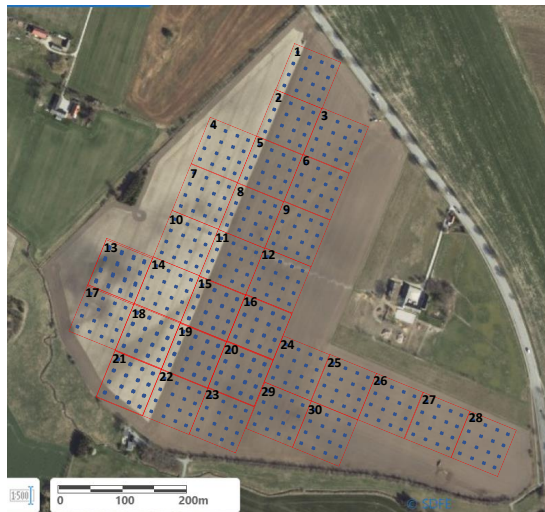


Jord (og facadevand)

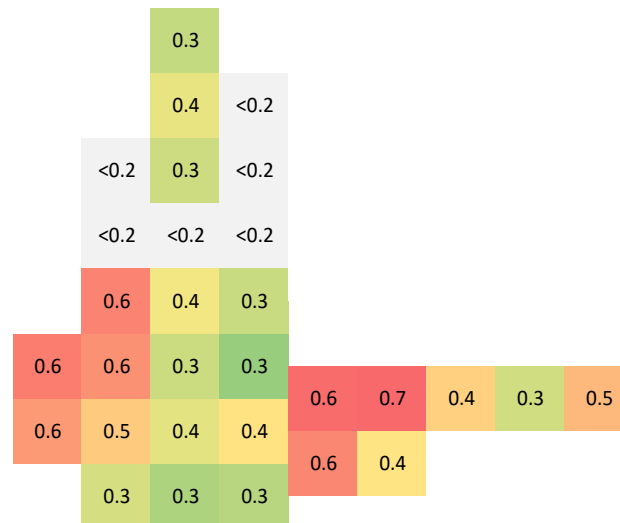


Kolonihave ($n=25$): Både tolylfluamid/DMST ($\leq 0,6 \mu\text{g/kg}$), dichlofluamid/DMSA ($\leq 3,3 \mu\text{g/kg}$) og DMS ($\leq 1,1 \mu\text{g/kg}$) findes i jorden ved facader. Begge moderstoffer afvaskede fra facader i 2020 og 2021.

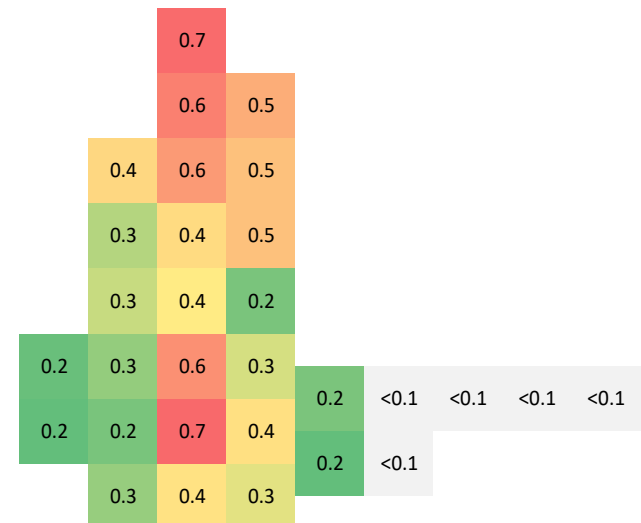
Tidligere jordbærmark ($n=30$): DMST og DMSA ($\leq 0.7 \mu\text{g/kg}$) men ingen målbar DMS ($< 0,3 \mu\text{g/kg}$).
Mønstre i DMST- og DMSA-koncentrationer:



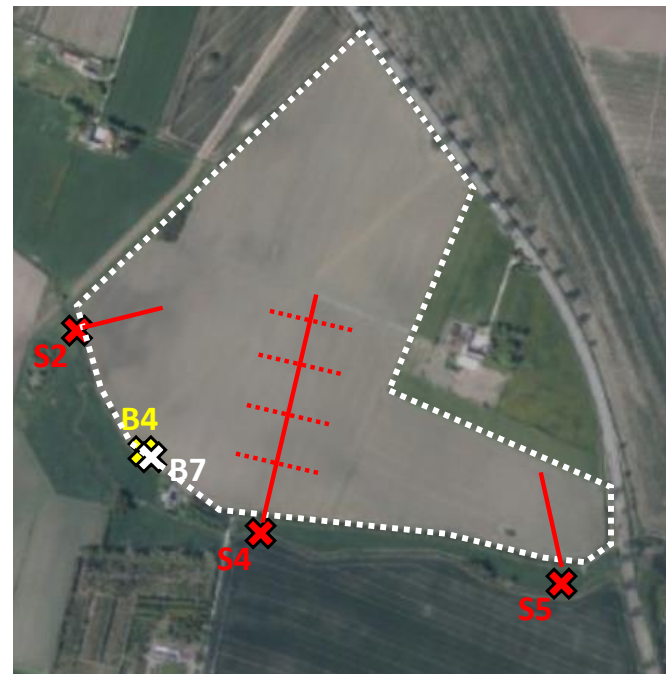
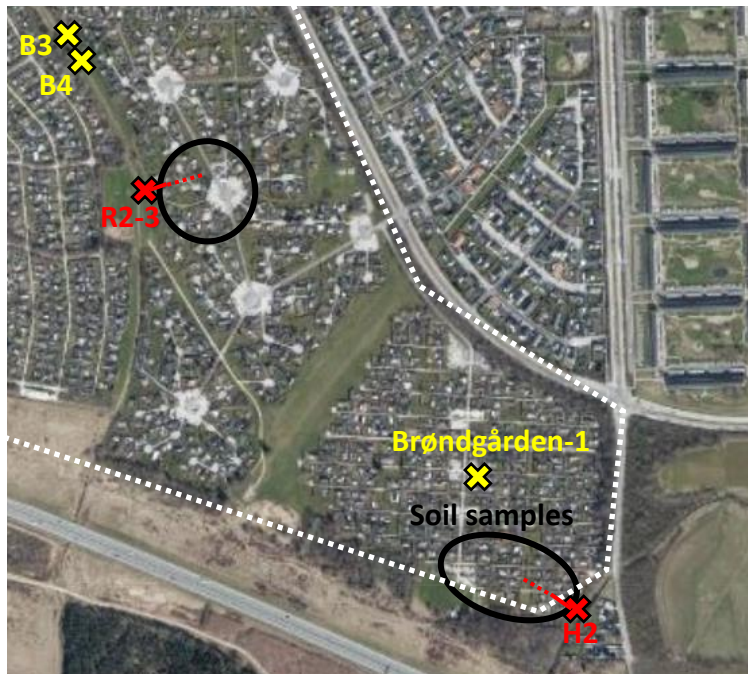
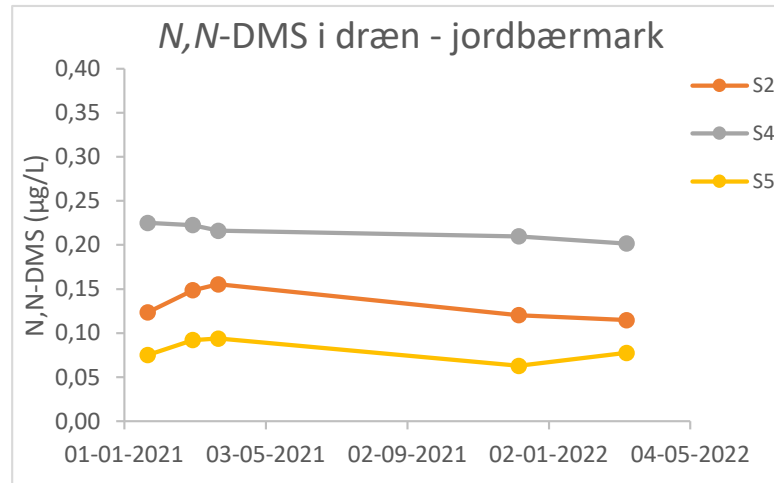
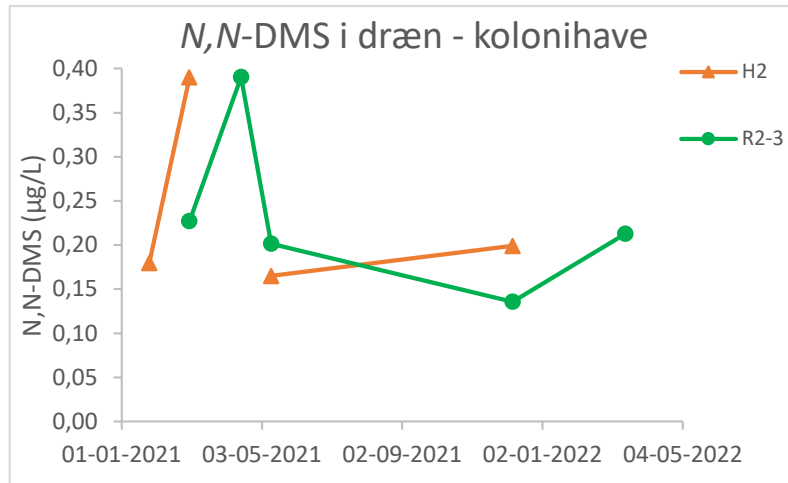
DMST



DMSA

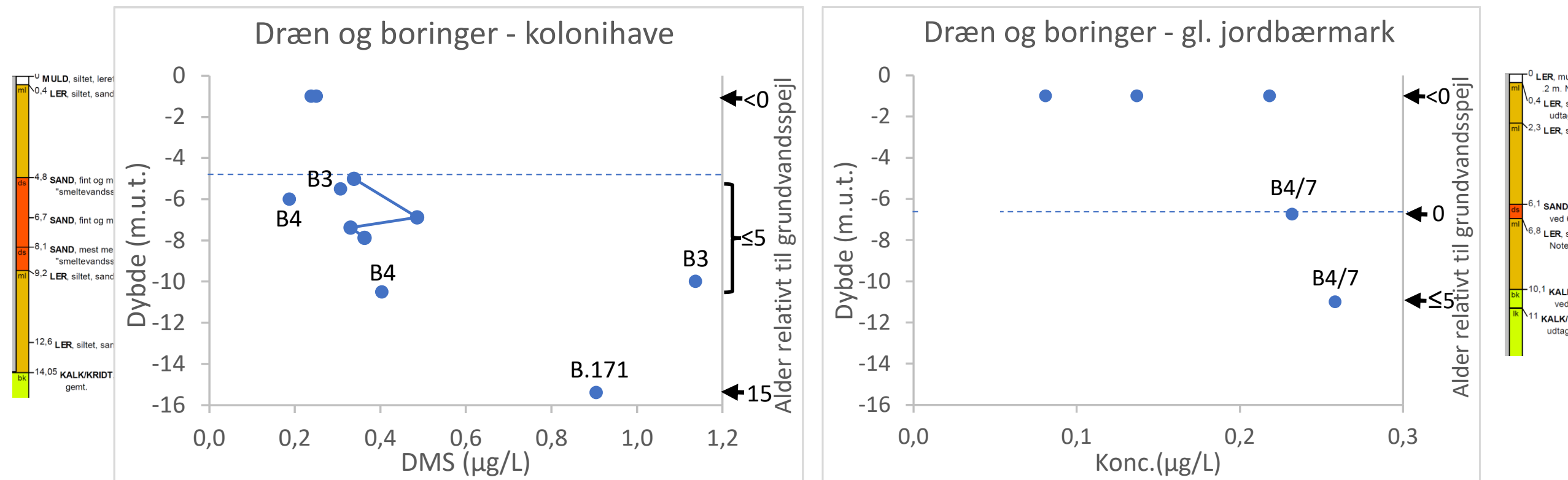


Dræn



Fortsat *N,N*-DMS over grænseværdien på vej gennem de øverste jordlag i kolonihaveområdet og i den tidligere jordbærmark (samme i sugeceller på anden jordbærlokal.)

Vandprøver, opsummeret



- DMS er konstant eller stiger let med dybden på begge lokaliteter

Biocidanvendelse i maling/træbeskyttelse kan ikke ignoreres ifht. grundvandsforurening, men både kolonihaveområder og tidligere jordbærmærker er kilder til DMS

Men hvad med byområder generelt?

Opmåling af behandlet træ i forskellige bebyggelser

Vi har detaljeret opmålt behandlet træ i typiske bebyggelser i de to modelområder og fundet:

Type, summeret	Antal	Bemalet areal (m ²)	Bemalet areal pr grundareal (m ² /m ²) ±1 std.afv.
Kolonihavehuse, træ	5	125±36	0,32±0,10
Parcelhuse, mursten	13	130±42	0,15±0,05
Parcelhuse, træ	2	198±33	0,24±0,07
Rækkehuse, mursten	7	91±37	0,44±0,16

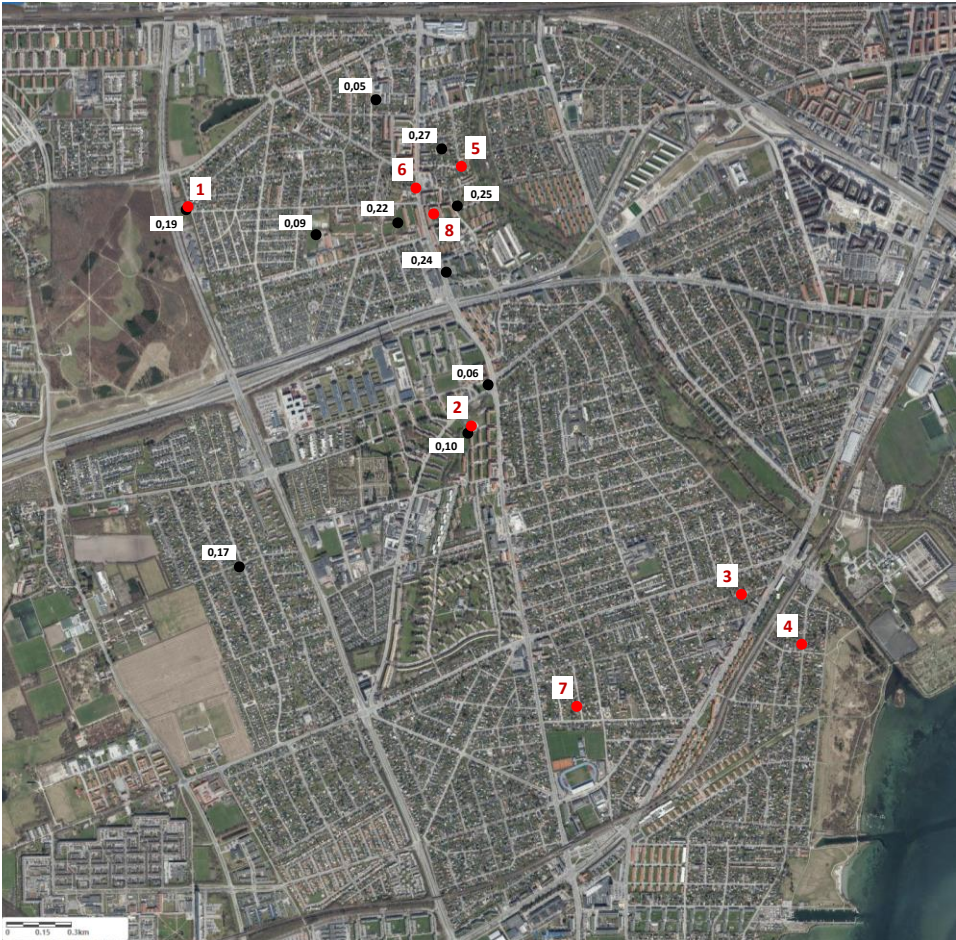
Parcelhuse og rækkehuse har næsten samme bemalede areal pr. grundareal som kolonihavehuse...



DMS under byområde (Hvidovre)

Kriterier:

- Filterlængde er maksimalt 5 meter og filter er placeret i øverste del af kalkmagasinet
- Der er større villa- og/eller rækkehuskvarterer i nærområdet (dvs. inden for et par hundrede meter)
- Der er mindst 1000 m til områder med nylig anvendelse til landbrug/gartneri



Laboratorieforsøgene

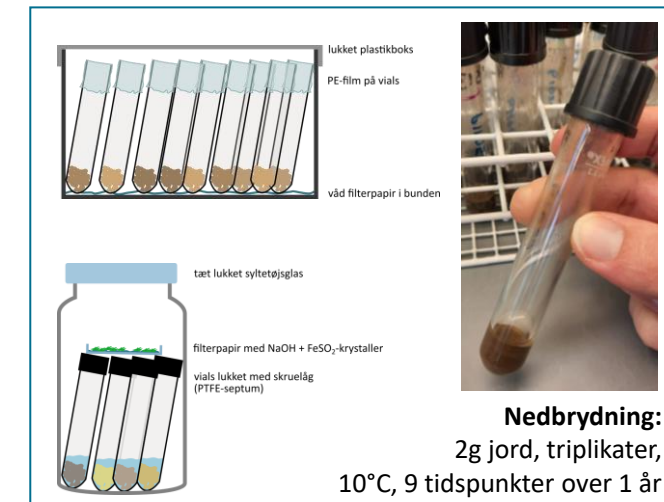
1. Kildestyrkeberegning

2. Vand- og jordprøver

3. Nedbryd. og sorp.

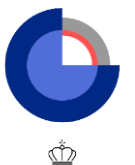
4. Modellering

- Nedbrydning af N,N -DMS i overjord, underjord samt grundvandssediment med/uden ilt og nitrat (uforstyrret kerne)
- Nedbrydning af moderstoffer i overjord
- Sorption af DMS i alle dybder og moderstoffer i overjord



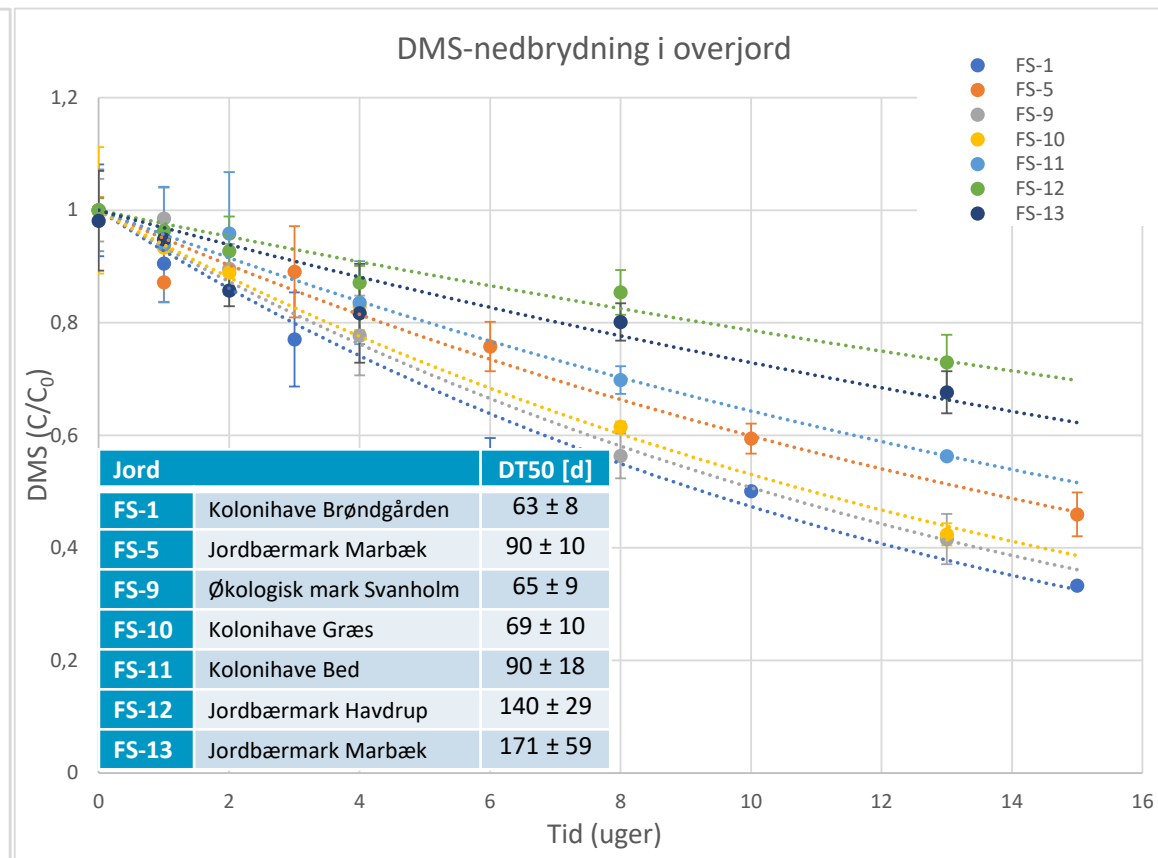
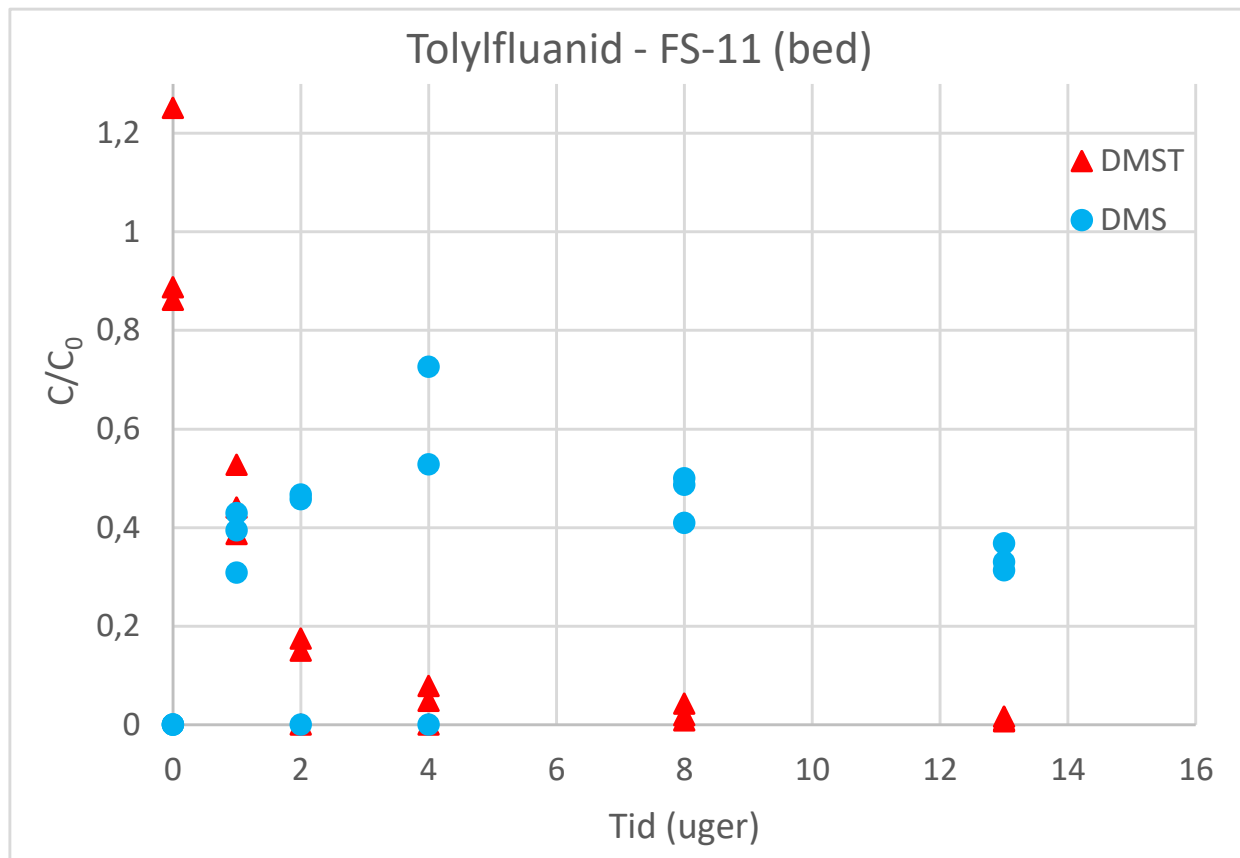
Med nedbrydningsforsøgene vil vi bl.a. gerne besvare:

- Hvad er omdannelsesprocenten for moderstoffer til DMS (input til model)?
- Er der nedbrydning af DMS i jord og grundvandssediment (input til model)?



GEUS

Nedbrydning - udvalgte resultater



For DMS kunne vi have sparet os arbejdet med mange dybder og iltfrie inkubationer...
– **ingen målbar nedbrydning!**

I øvrigt heller ingen målbar sorption i nogen jorde ($K_d < 0,2$)

Omdannelsesprocenter og nedbrydning i overjord skal nu inkorporeres i model

DMS – Hvad er varigheden?

1. Kildestyrkeberegning.

2. Vand- og jordprøver

3. Nedbryd. og sorp.

4. Modellering

DMS-flux

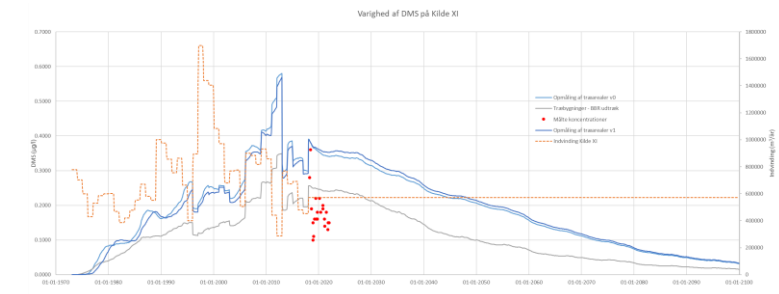
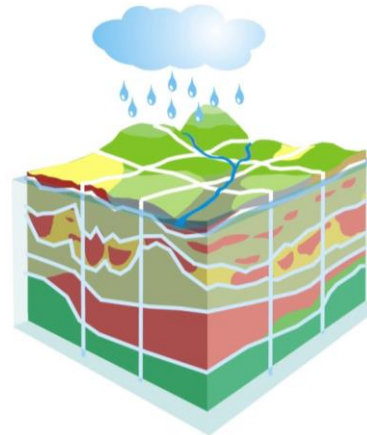
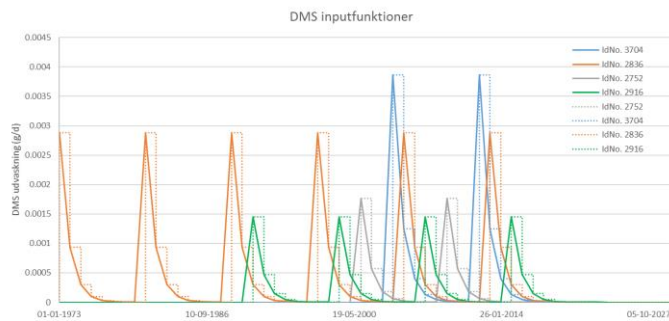
Biocidanvendelse:
Træbeskyttelse

Pesticidanvendelse: Bær-
og frugtavl

Modelkoncept

Hydrologisk model +
stoftransportmodul

Varighed



Kilde XI – DMS-flux fra biocid-anvendelse

- 1. Bygnings- og Boligregistret (BBR)

- Beklædningstype

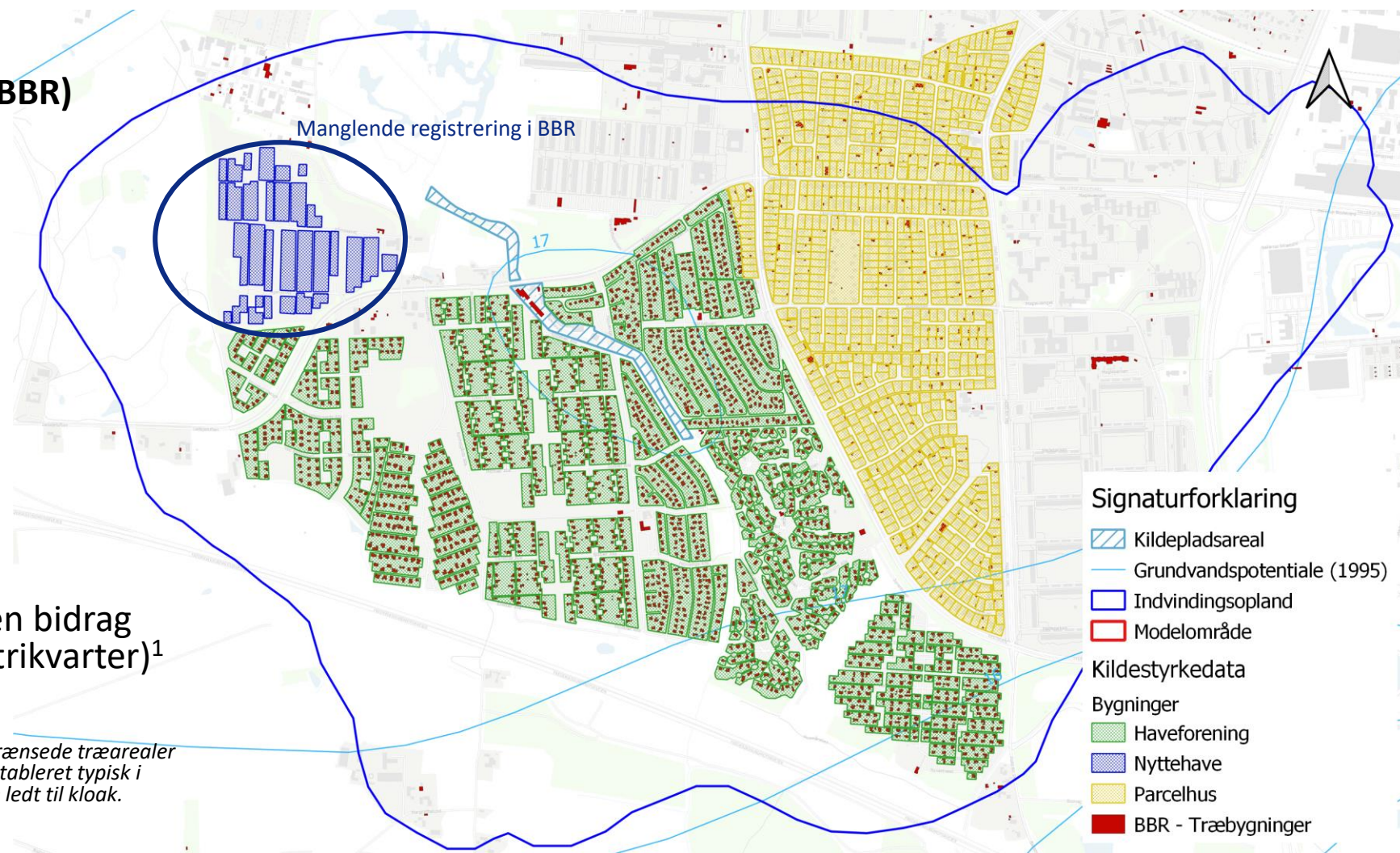
- Bygningsareal
- Opførselsårstal

- 2. Opmåling

- Bebyggelsestyper

- Haveforening
- Nyttehave
- Parcelhus
- Øvrig bebyggelse uden bidrag (etagebyggeri, industrikvarter)¹

1. Der er typisk tale om beton/murstensbyggeri, med begrænsede træarealer (skure, carporte, mm.). Desuden er de træarealer, der er etableret typisk i befæstede områder. Dermed antages DMS-bidrag at blive ledt til kloak.

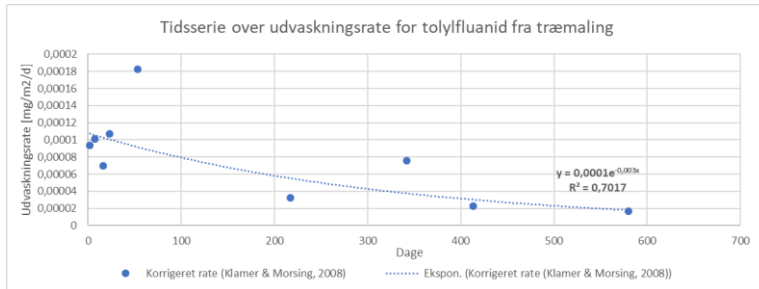


Input-flux for DMS

Dannelse af flux for hver træbygning (BBR)

Beklædningsareal

- Bygningareal¹ x 2,3 (etagehøjde)



- Målinger af udvaskning – Teknologisk Institut
- Omdannelsesprocent (tolylfluorid → DMS (100 (36)%)³)

Inputflux

- Opførelsesår¹
- Genbehandlingsfrekvens – 8 år⁴
- Startanvendelse – 1973⁵
- Slut anvendelse – 2015⁶

¹ BBR

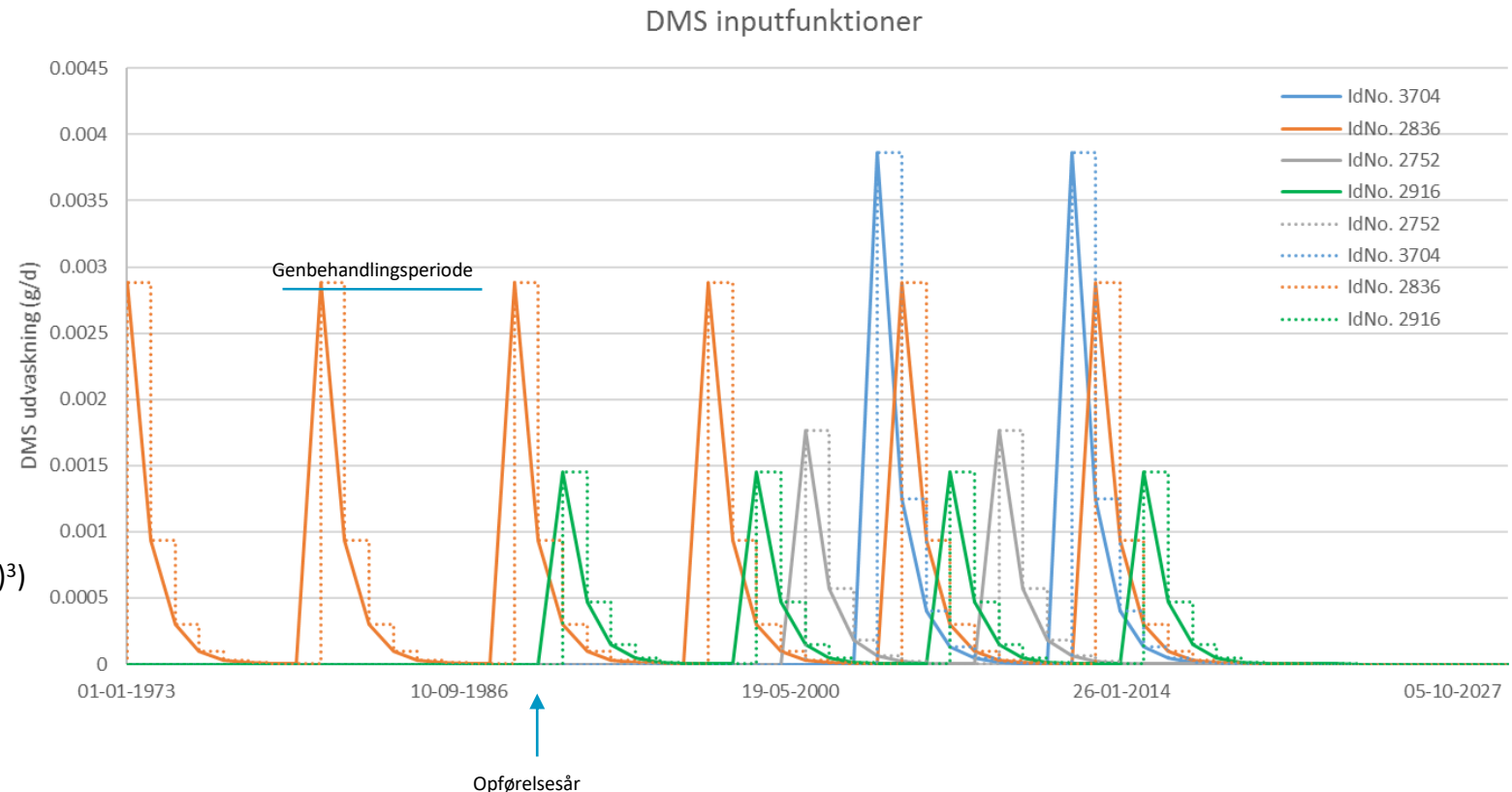
² Klamer & Morsing, 2008

³ MST anvisning – Risk assessment for produkttype 7, side 28

⁴ Produktblad for GORI 88/605

⁵ MST bekæmpelsesmiddelstatistik

⁶ SPIN2000.net



Forskel i opgørelse af behandlet træareal

Kolonihaveforening



Vha. BBR
16.895 m² → Vha. opmåling
32.125 m²

+ 190 %

Parcelhuskvarter



Vha. BBR
3.614 m² → Vha. opmåling
28.600 m²

+ 791 %

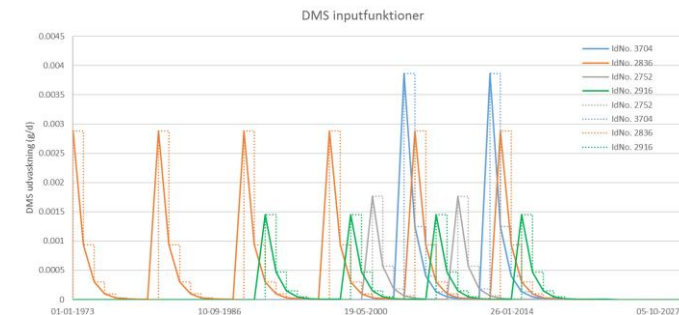
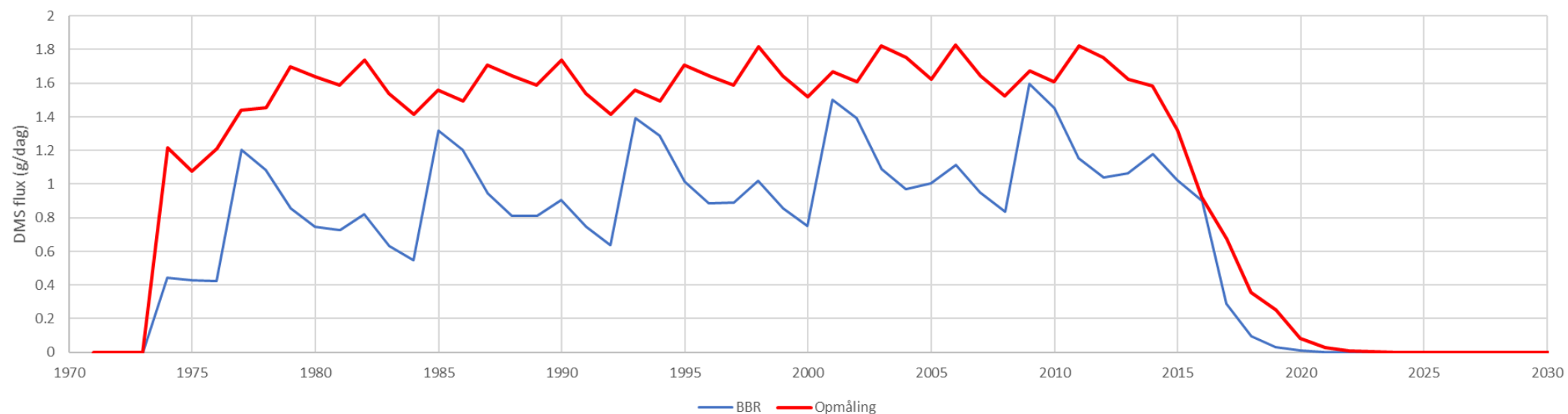
Samlet for Kilde XI indvindingsopland

Vha. BBR
152.413 m² → Vha. opmåling
365.915 m²

+ 240 %

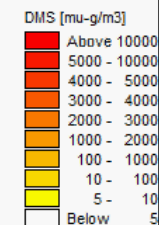
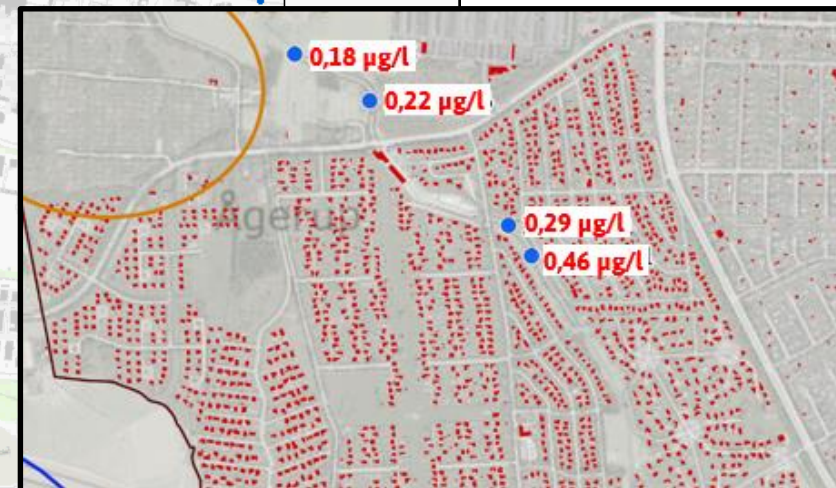
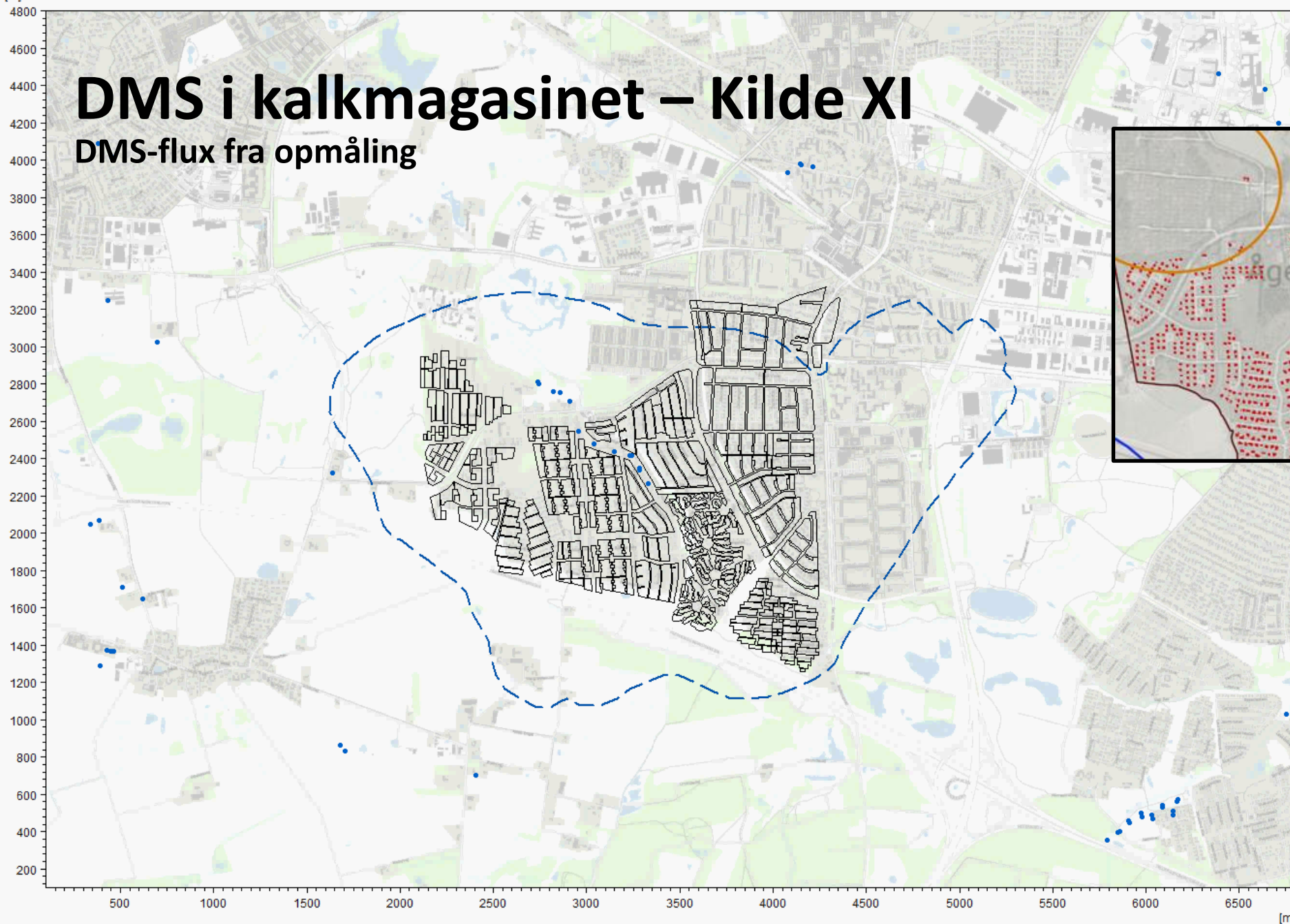
Input-funktion (DMS) - Kilde XI

To flux-modeller

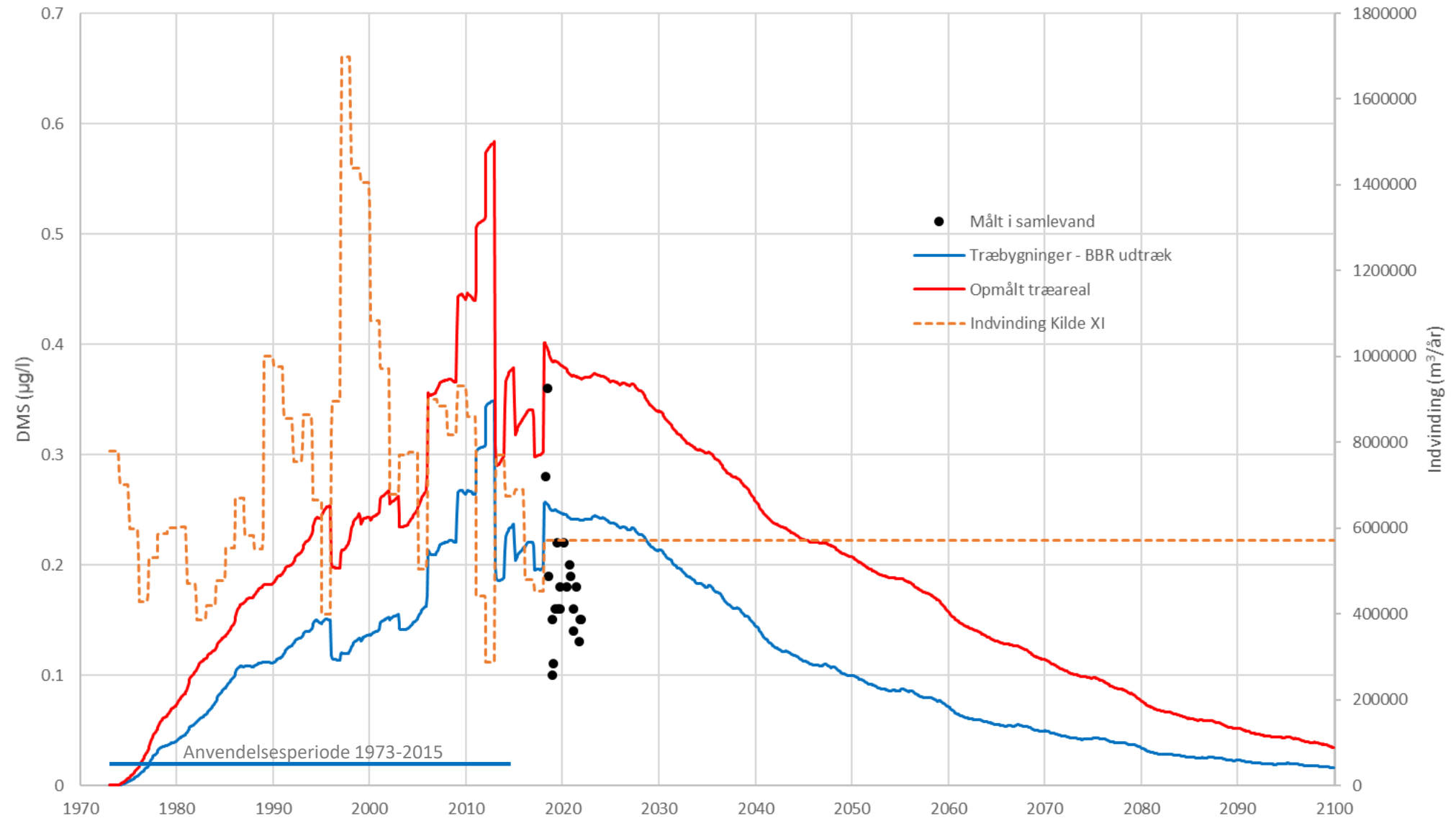


DMS i kalkmagasinet – Kilde XI

DMS-flux fra opmåling

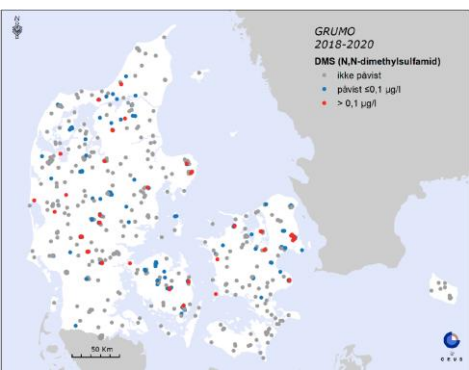
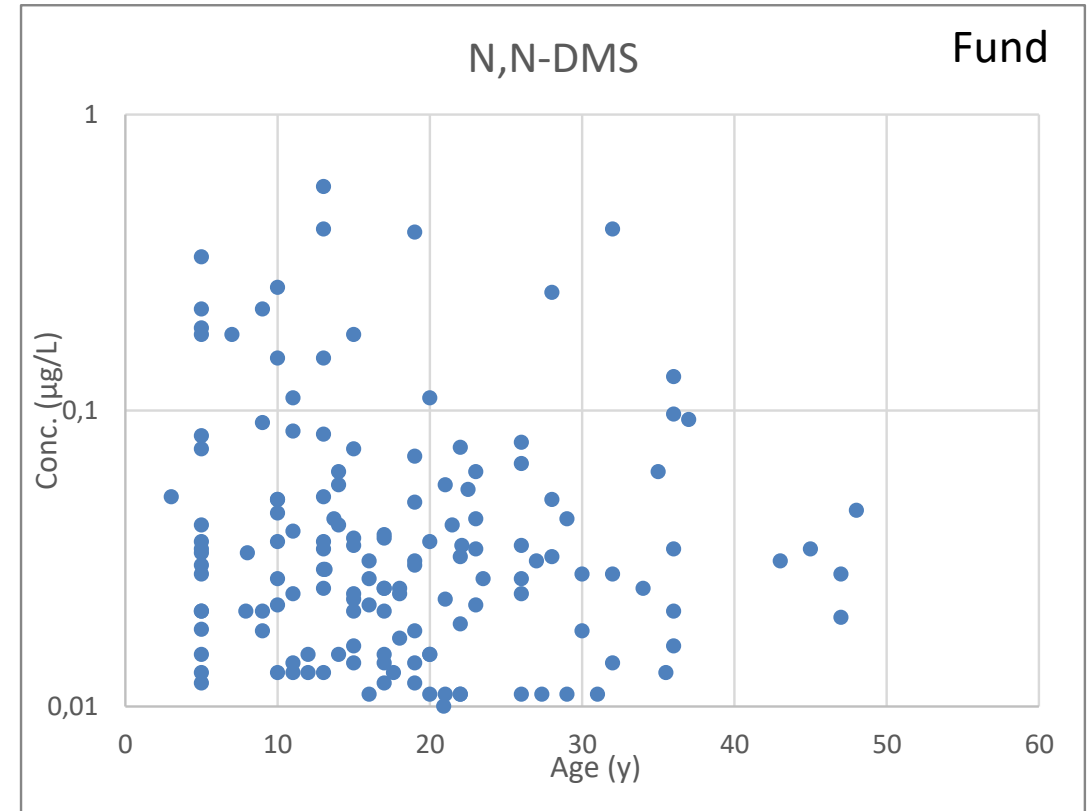
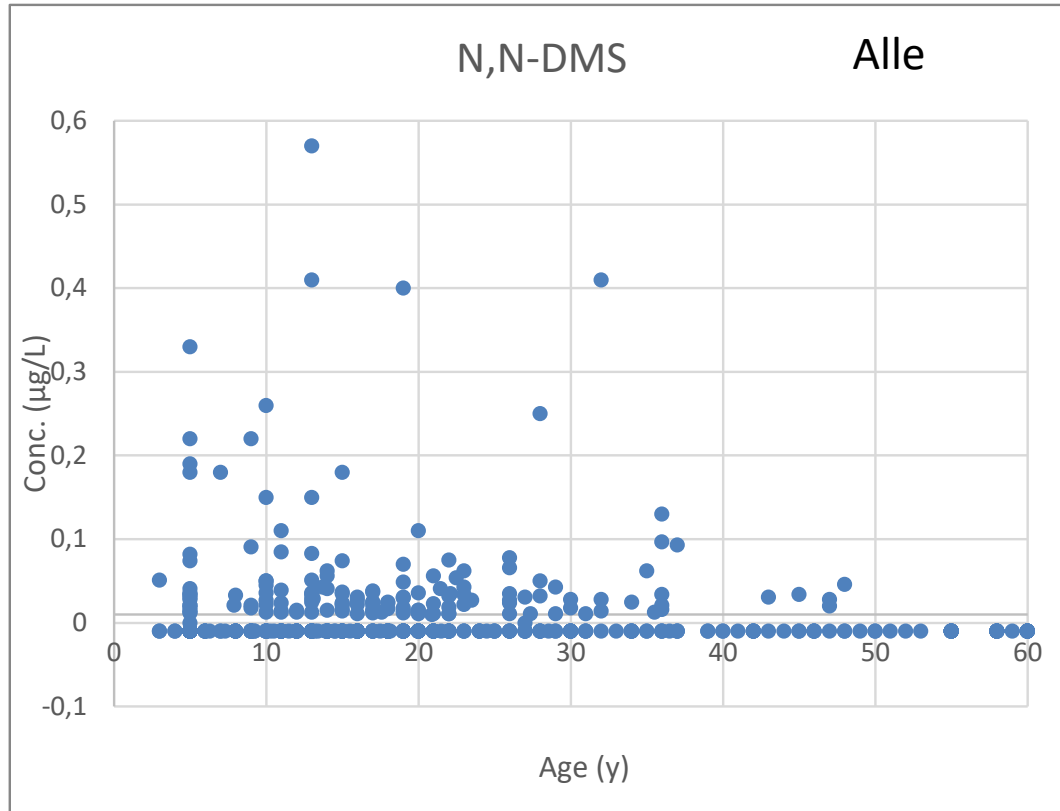


DMS varighed – Kilde XI



Perspektivering

– DMS i GRUMO-boringer, hvor vi har estimeret alder



Passer fint med at salget startede for ca. 50 år siden

Vandværksvand i DK er typisk 20-50 år gammelt...

Konklusioner

Kolonihaveområder:

- Der er stadig moderstof på facader og DMS på vej ned, men tilsyneladende aftagende
- Gælder sandsynligvis byområder, generelt

Tidligere jordbærmarker (og anden frugt/bær?):

- Moderstof-spor i jorden og stadig DMS på vej ned ≥ 14 år efter

Generelt:

- DMS nedbrydes meget langsomt eller slet ikke, når det har forladt rodzonen – der kommer til at være DMS i grundvandet i meget lang tid fremover...

