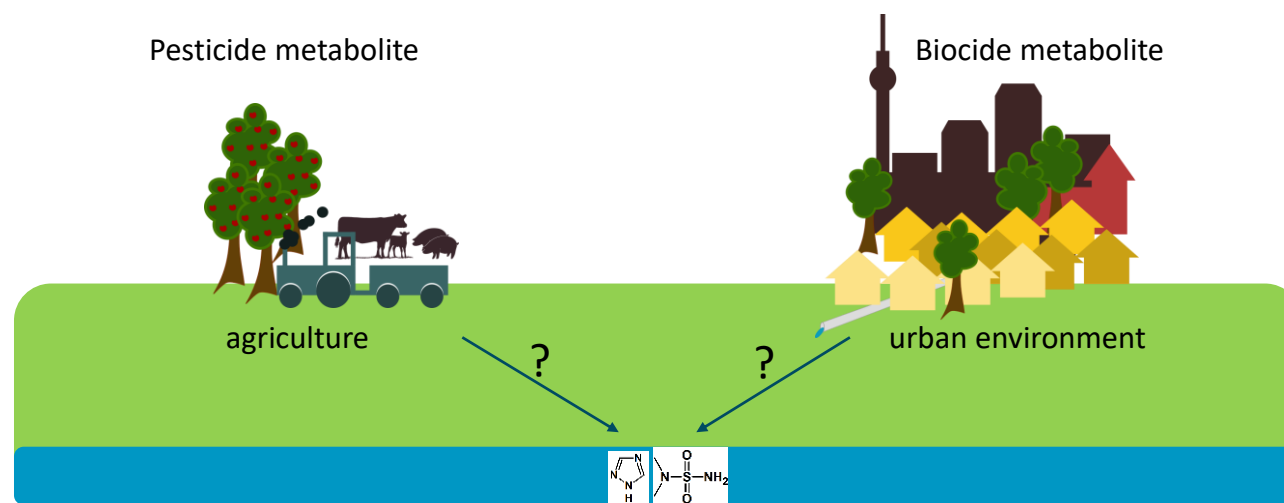


Biocid versus pesticide som kilde til grundvandsforurening – litteratur-, felt- og laboratoriestudier af kilder til DMS og 1,2,4-triazol

Christian Nyrop Albers



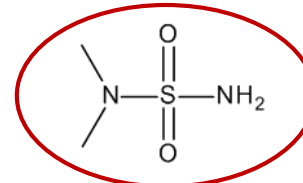
FUNGISOURCE-projektet finansieret af MSTs program for Bekæmpelsesmiddelforskning (2019-2022)

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

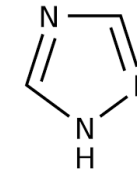
HOFOR: Liselotte Clausen, Gustav S. Schøller, Kristian Bitsch

Formål med FUNGISOURCE-projektet

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

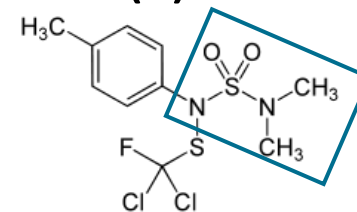


N,N-DMS

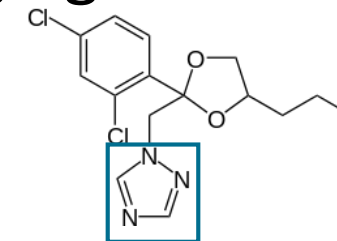


1,2,4-triazol

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



Tolyfluamid



Propiconazol

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.

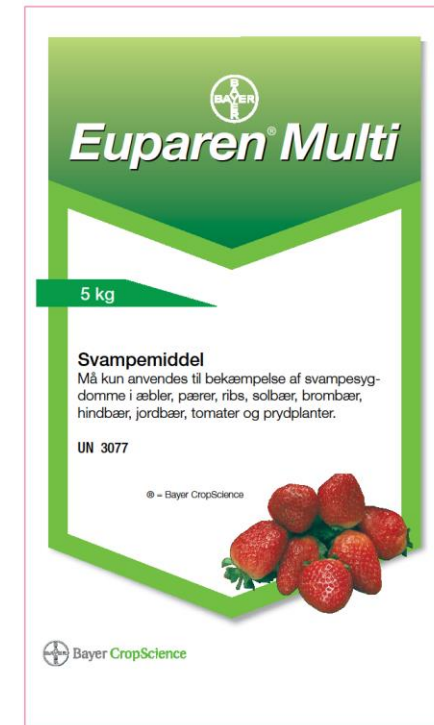
4. Modellering



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 $\langle 0,8\%$ tolyfluamid. Baser: $\langle 0,5\%$ propiconazol.



Udvalgte resultater fra WP 1 (kilder)

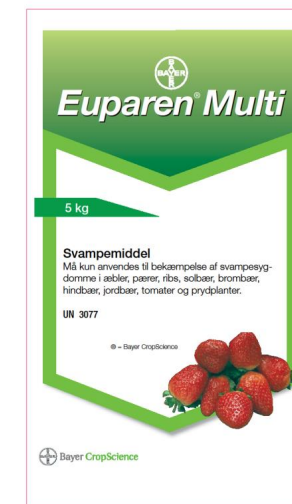
- Vurdere brug af svampemidlerne i træbeskyttelse/maling og i landbruget - metode
- Bekæmpelsesmiddeldatabasen (bekæmpelsesmiddel-type/produktgruppe, koncentration, enhed)
- MST – forespørgsel på produkters godkendelsesperioder
- Middeldatabasen (anvendelse, indhold, behandlingsindex, godkendelsesperiode, produktblad mm)
- Interviews
- Produktregistret (Arbejdstilsynet og MST) (definition af anvendelsesgrupper + udtræk for moderstofferne)
- Spin-databasen - Substances in Preparations in Nordic Countries (total og fordeling på anvendelser)



GORI Dækkende Træbeskyttelse 605

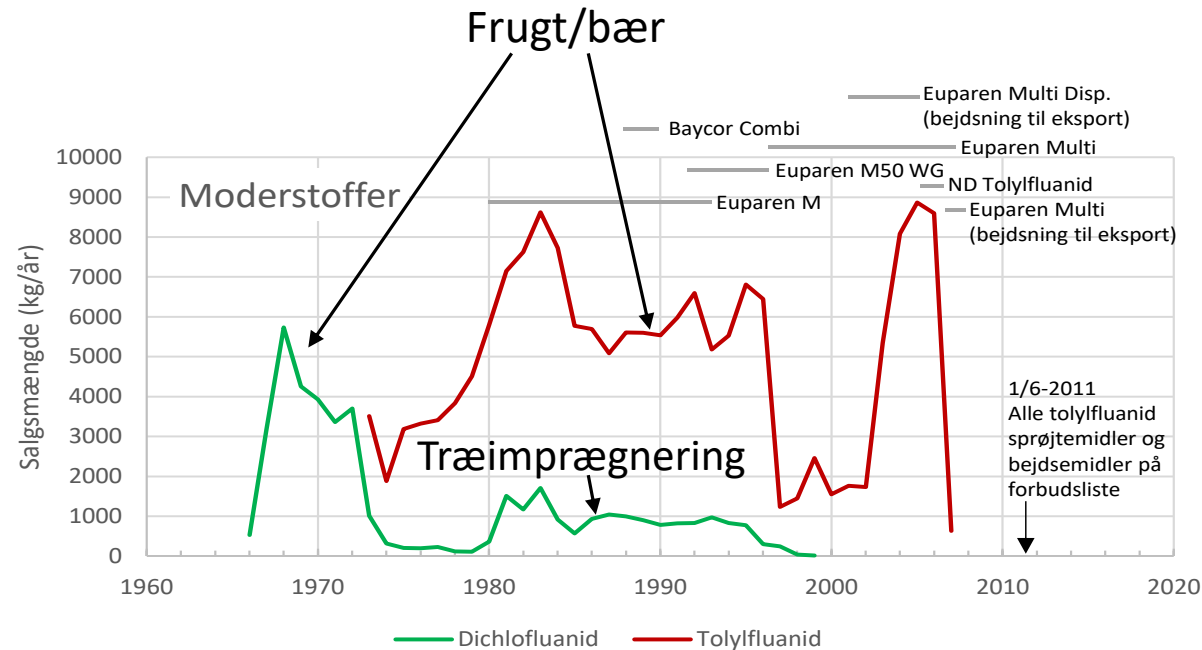
- Holdbarhed op til 8 år
- Trænger ind i træet og hæmmer skimmelvækst
- Giver en robust og holdbar beskyttelse af nyt og gammelt træværk
- Oliebaseret
- Nyt navn og design. Tidligere: GORI 88 Dækkende

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



Salgsstatistikker

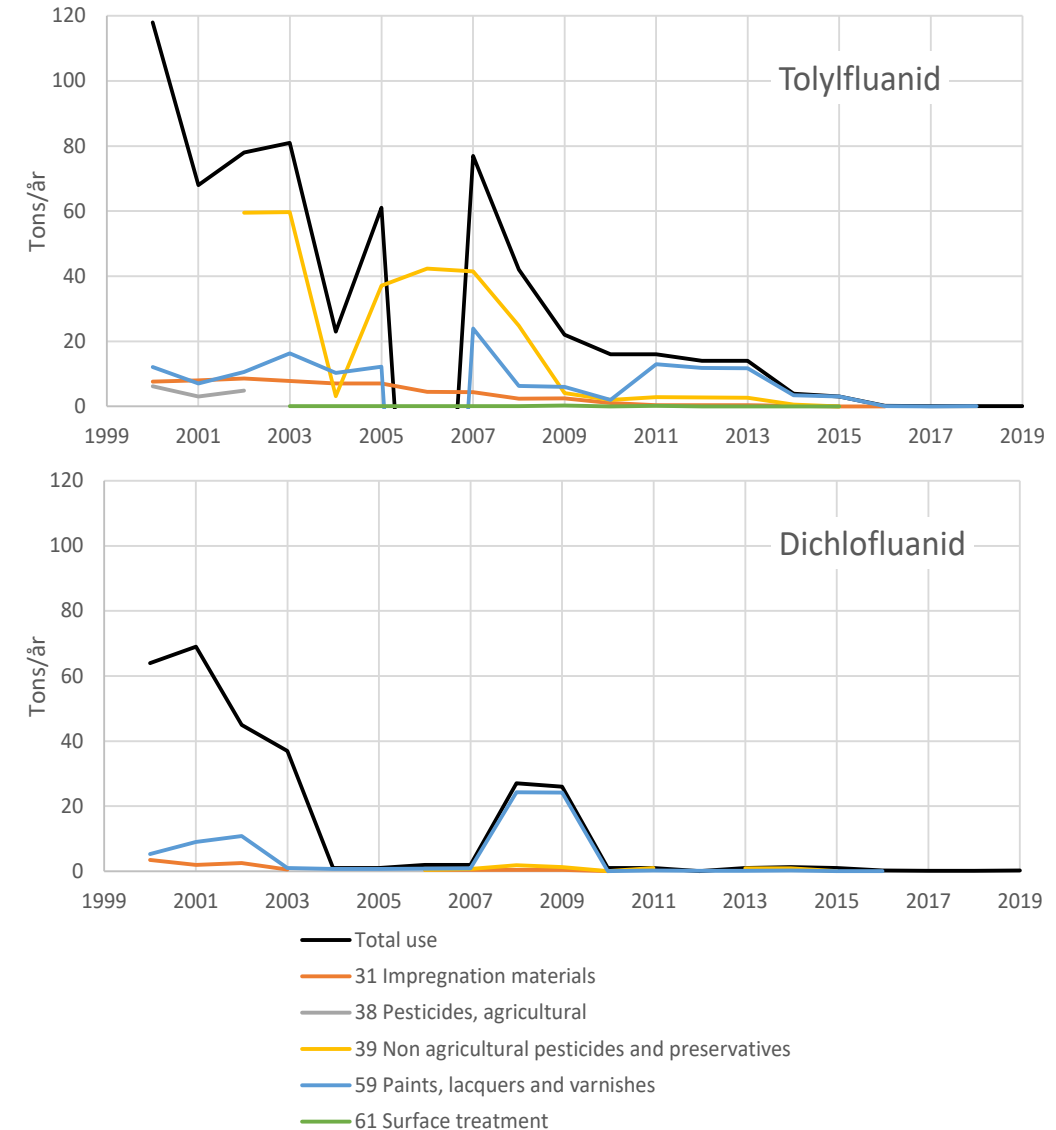
Bekæmpelsesmiddeldatabasen



Eksempler på udfordringer:

- Biocider i BMD er ikke malingspræserving + antiskimmel.
- Frugt/bær opgøres før 2010 ikke som landbrugsanvendelse, men i en restkategori med "biocider" (læs: træimprægnering).
- Biocider i Spin inkluderer alle anvendelser, men ikke private.
- Forskellige opgørelser, viser forskelligt forbrug...

SPIN-databasen



Salgsstatistikker (fortsat)

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

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)

Yderligere 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 voldsomt 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:

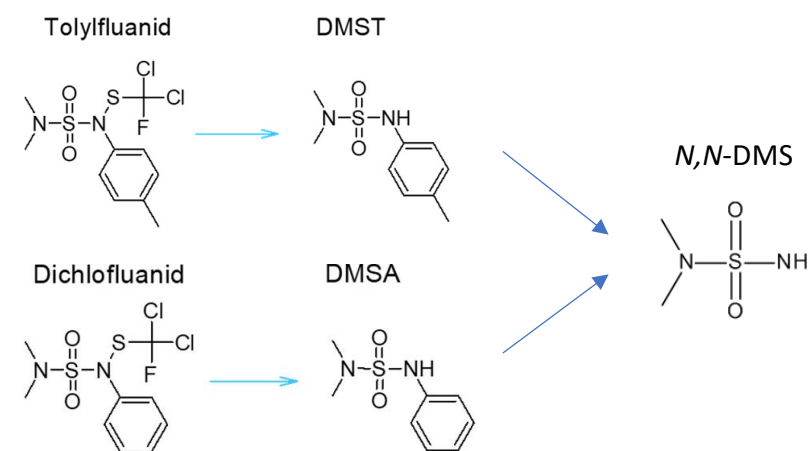
- DMST (tolylfluamid)
- DMSA (dichlofluamid)
- Propiconazol
- Tebuconazol
- Alder (tri-He)
- Anioner+kationer+feltparametre

Jordprøver

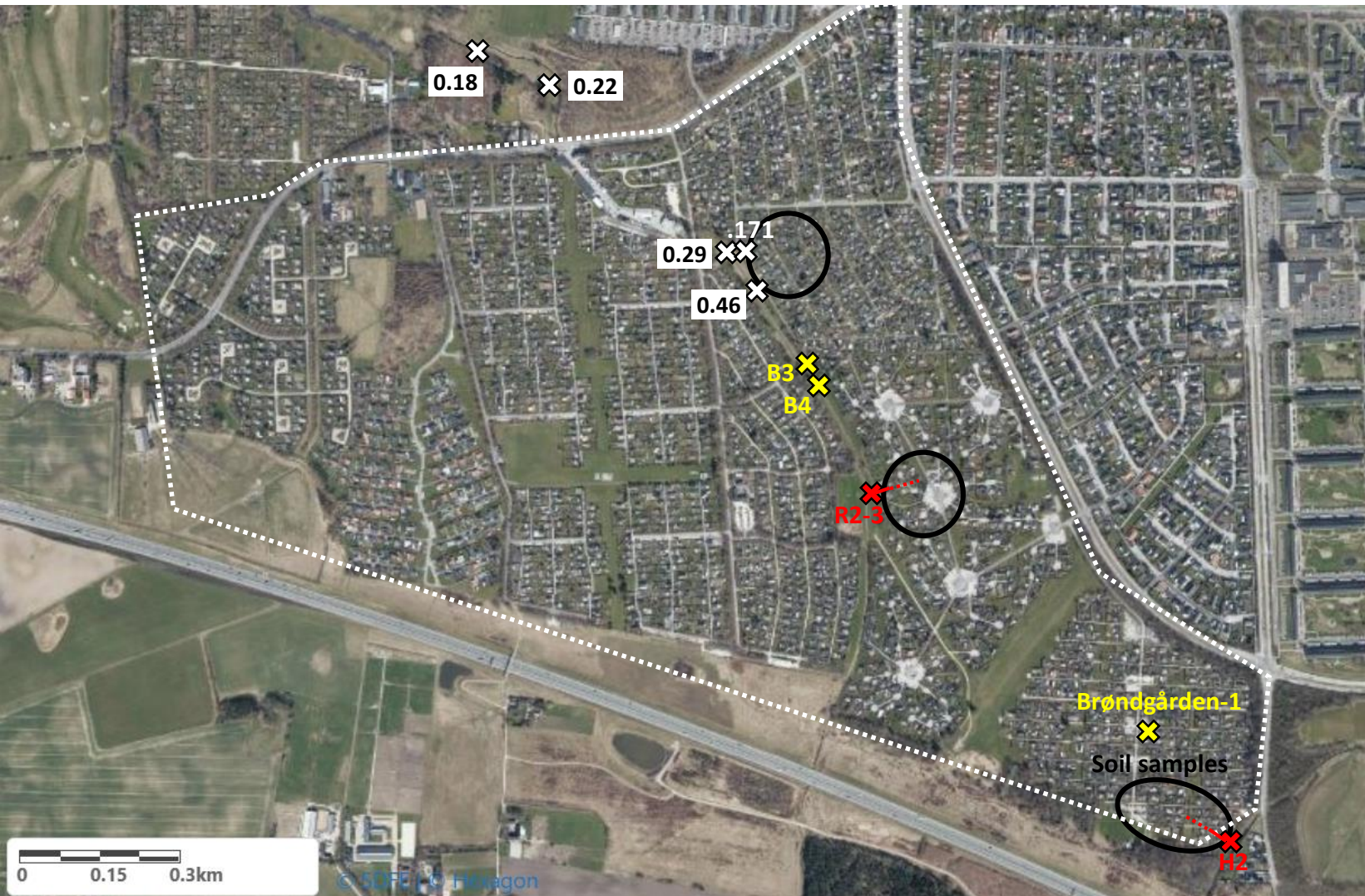
- DMST (tolylfluamid)
- DMSA (dichlofluamid)
- Propiconazol
- Tebuconazol

+ i udvalgte:

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



Vand- og jordprøver - Ballerup kolonihaveområde



Røde er drænprøver fra gamle markdræn.

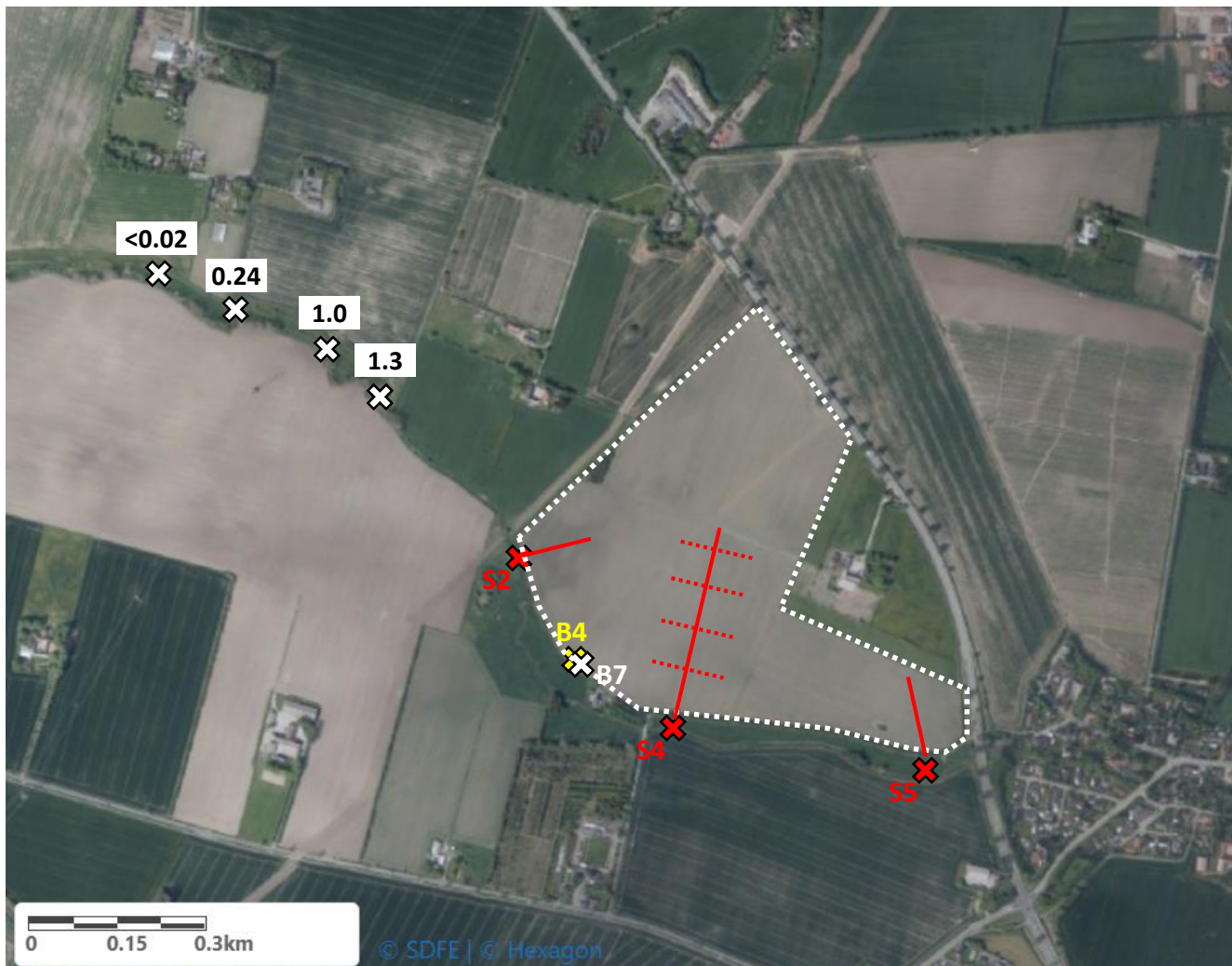
Gule er borer med dybdespecifik prøvetagning i sekundært sandmagasin.

Hvide er borer i kalk.

Sorte er jordprøver ved husfacader samt kvalitative afvaskningsprøver fra facader.



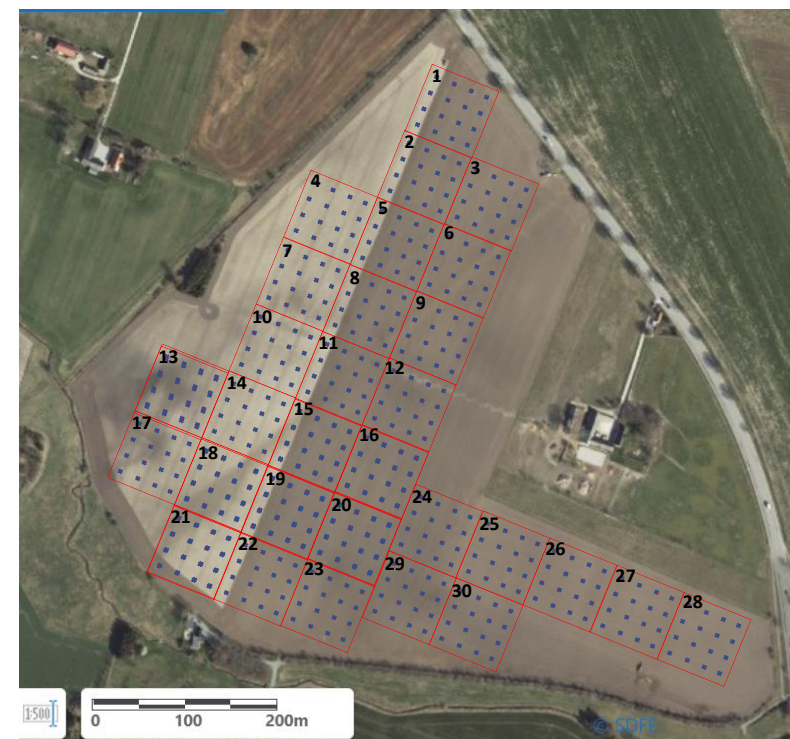
Vand- og jordprøver - Havdrup/Solrød



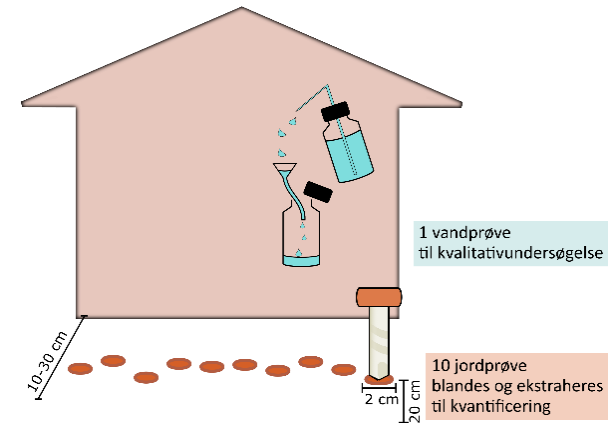
Tak til Reg. Sj.

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

Jordprøver:

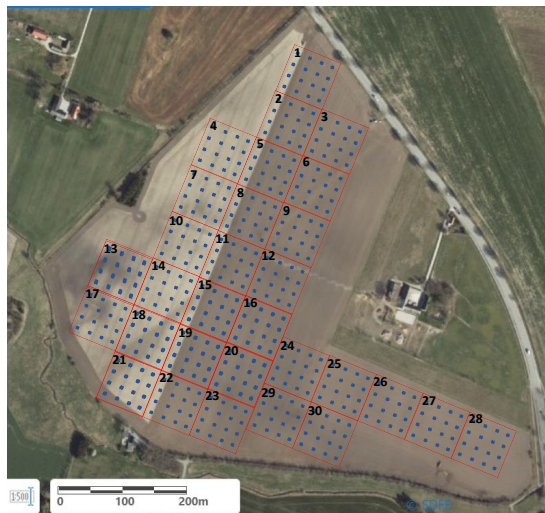


Jord (og facadevand)

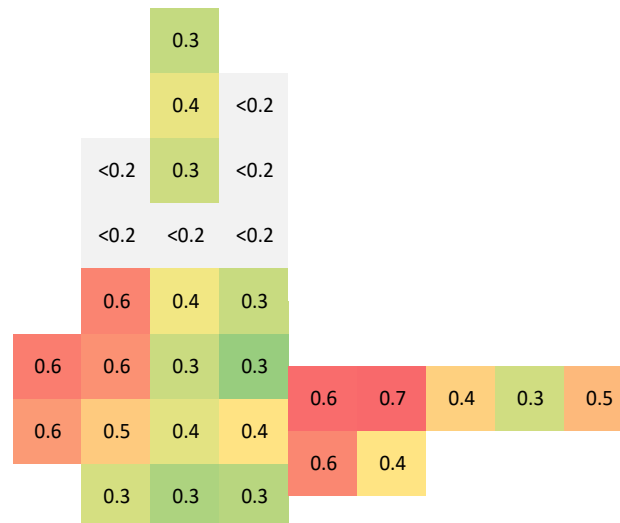


Kolonihave (n=25): Både tolylfuanid/DMST ($\leq 0,6 \mu\text{g}/\text{kg}$), dichlofluanid/DMSA ($\leq 3,3 \mu\text{g}/\text{kg}$) og DMS ($\leq 1,1 \mu\text{g}/\text{kg}$) findes i jorden ved facader. Begge moderstoffer blev fundet at afvaske fra facader.

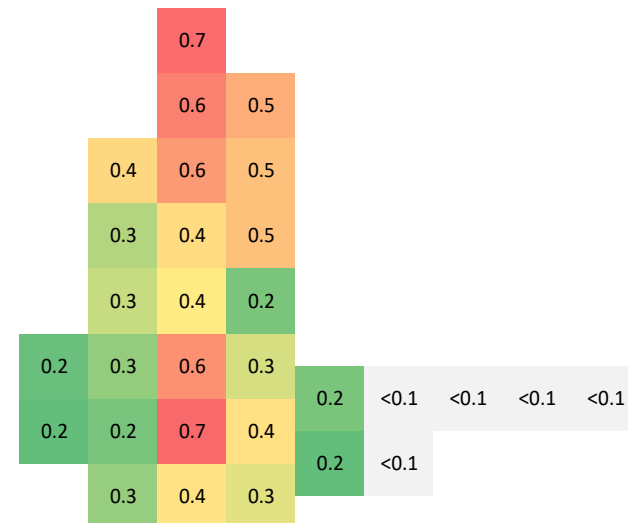
Tidligere jordbærmark (n=30): DMST og DMSA ($\leq 0.7 \mu\text{g}/\text{kg}$) men ingen målbar DMS ($< 0,3 \mu\text{g}/\text{kg}$).
Mønstre i DMST- og DMSA-koncentrationer:



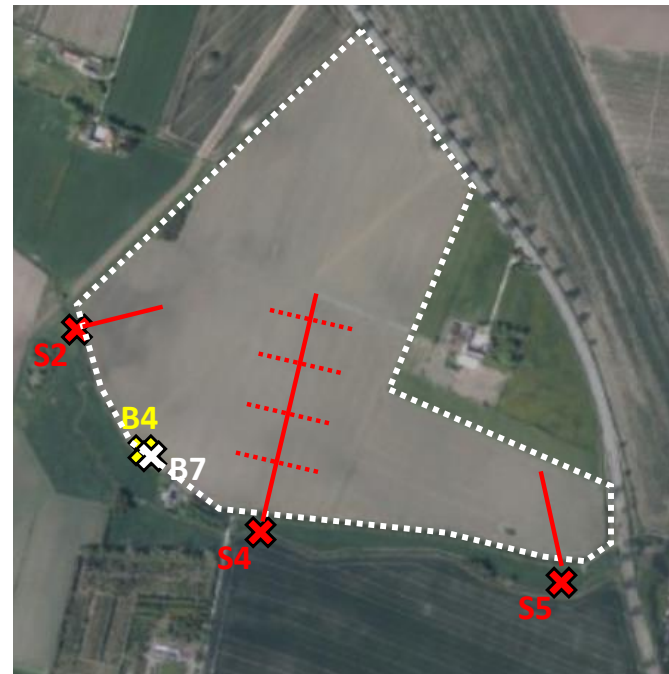
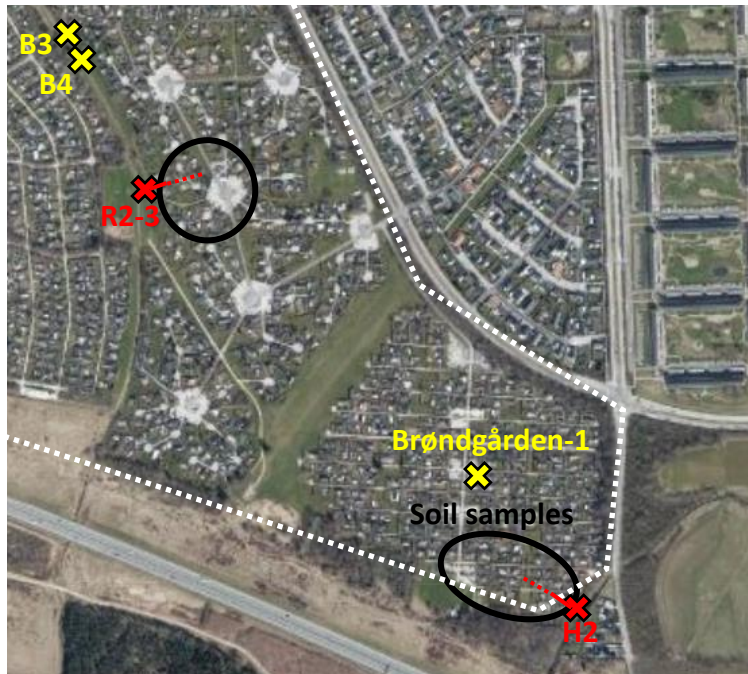
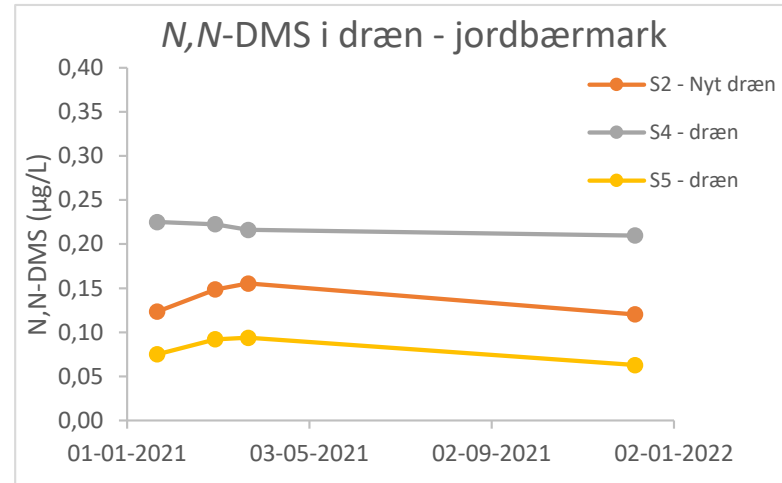
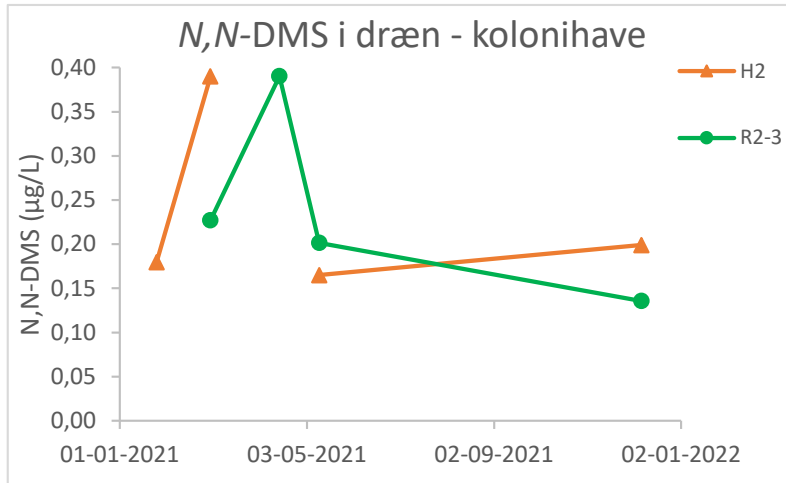
DMST



DMSA

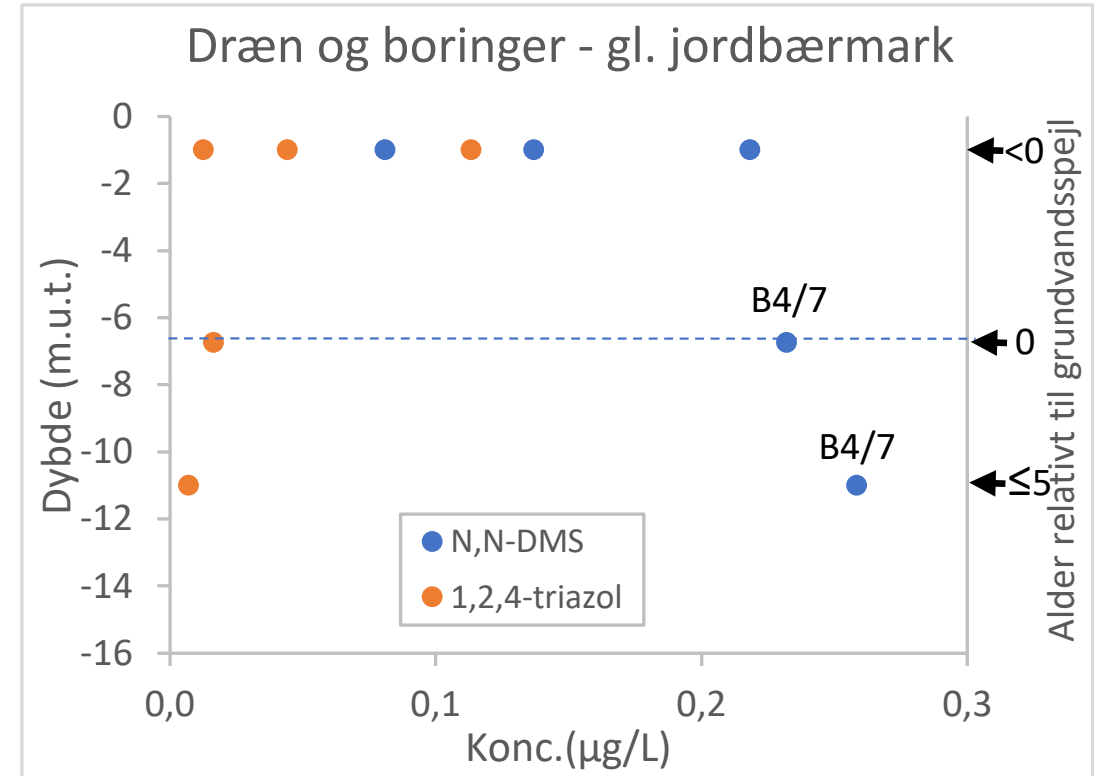
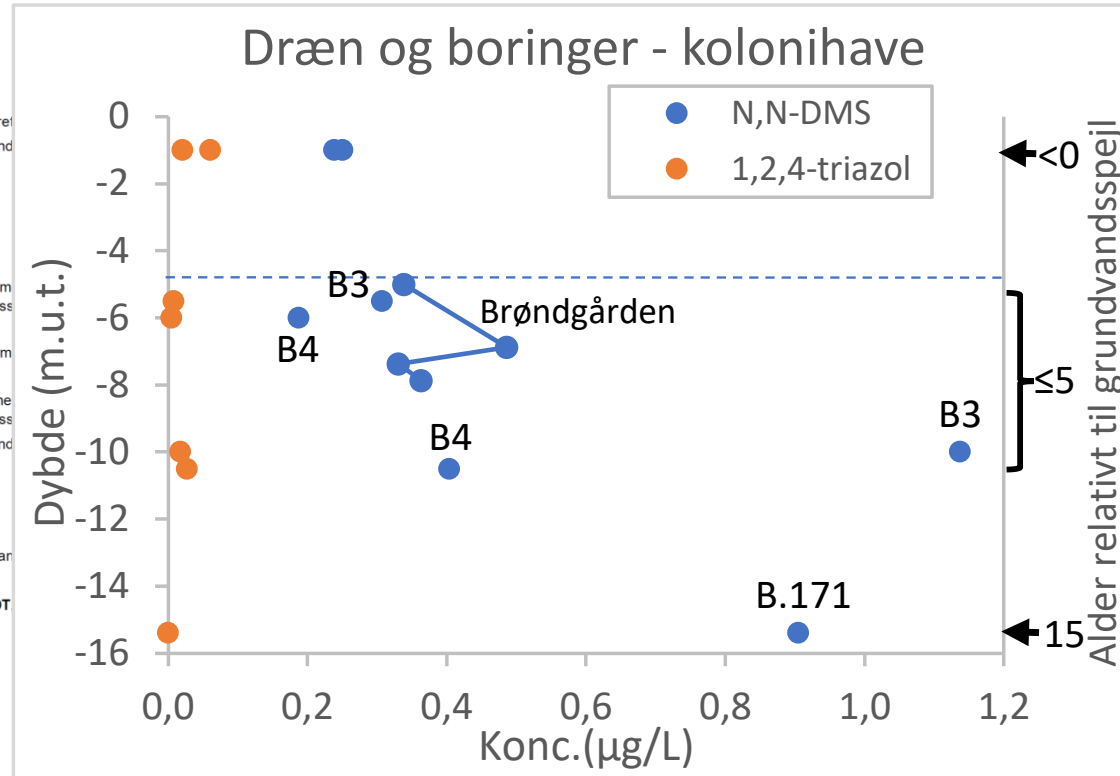


Dræn



Fortsat *N,N*-DMS over grænseværdien på vej gennem de øverste jordlag i kolonihaveområdet og i den tidligere jordbærmark.

Vandprøver, opsummeret



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

Konklusioner på feltundersøgelserne

Kolonihaveområder:

- Der er stadig DMS på vej ned, men tilsyneladende aftagende
- 1,2,4-triazol nedsiver også fra biocid-brug, men i lavere koncentration og aftagende med dybden (nedbrydning?, sorption?).

Tidligere jordbærmarker:

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

Biocidanvendelse i maling/træbeskyttelse kan ikke ignoreres ifht. grundvandsforurening, men både kolonihaveområder og tidligere jordbærmarker 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.

Undersøgelse i terrænnære boringer i Hvidovre på vej...

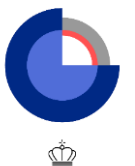


Laboratorieforsøgene

- Nedbrydning af *N,N*-DMS i overjord, underjord samt grundvandssediment med/uden ilt og nitrat (uforstyrret kerne) *igangsat juni 2021*
- Nedbrydning af moderstoffer i overjord *igangsat okt 2021*
- Sorption af DMS i alle dybder og moderstoffer i overjord

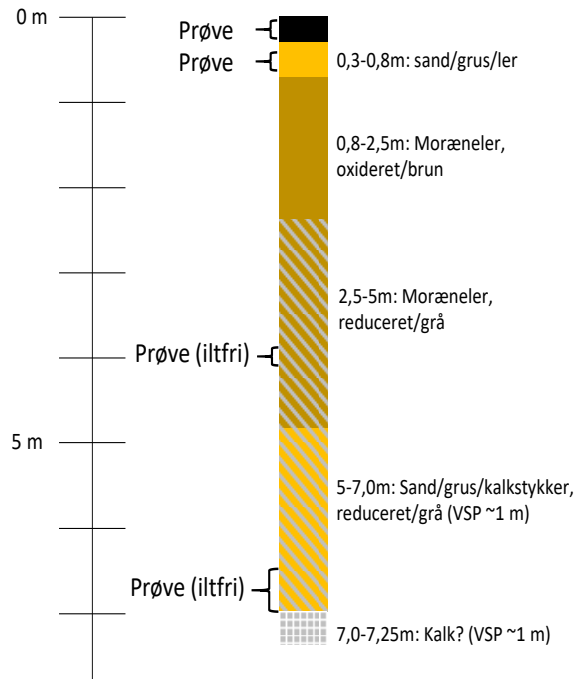
Med nedbrydningsforsøgene vil vi bl.a. gerne besvare:

- Hvad er omdannelsesprocenten for moderstoffer til DMS?
- Er der nedbrydning af DMS (og 1,2,4-triazol) i grundvandssediment?
- Kan DMSA dannes ud fra tolylfluorid?

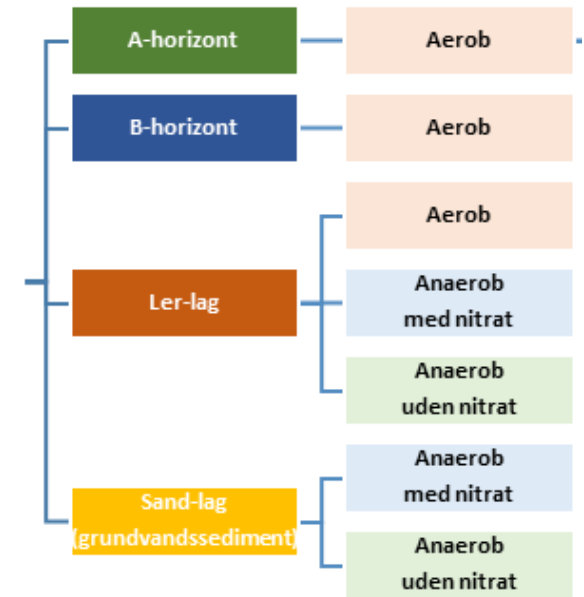
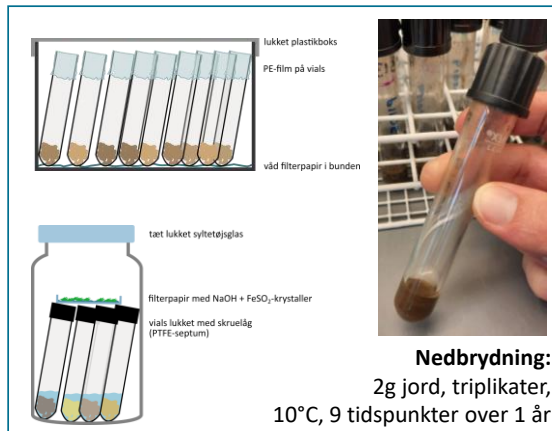
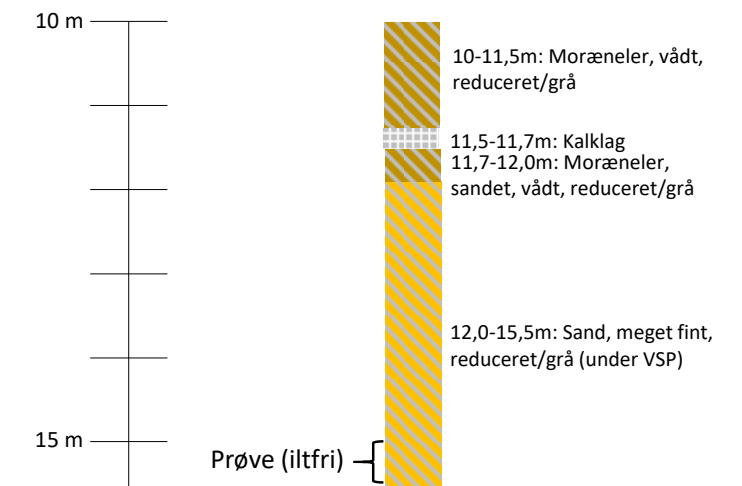
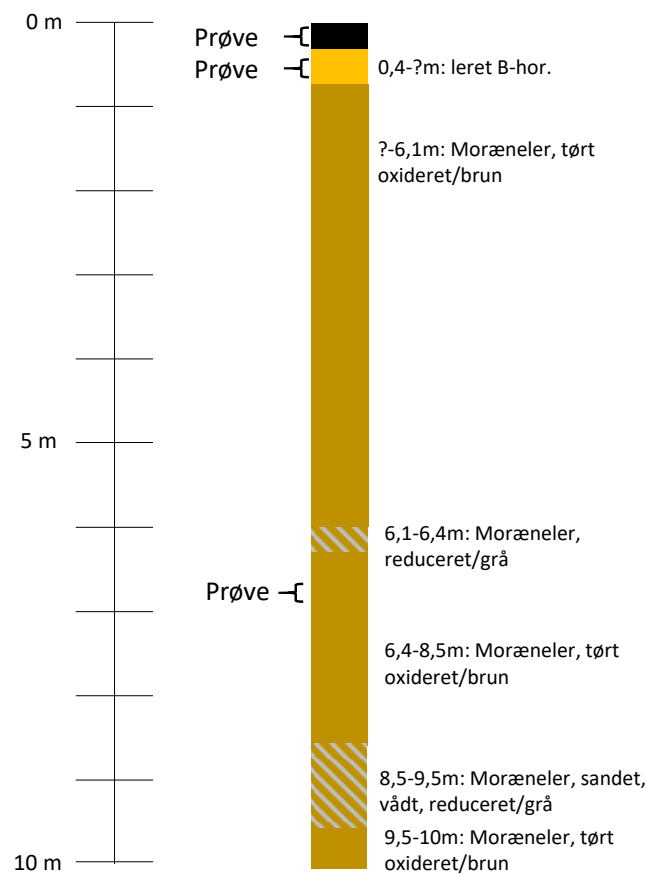


Opsætning med uforstyrret kernemateriale

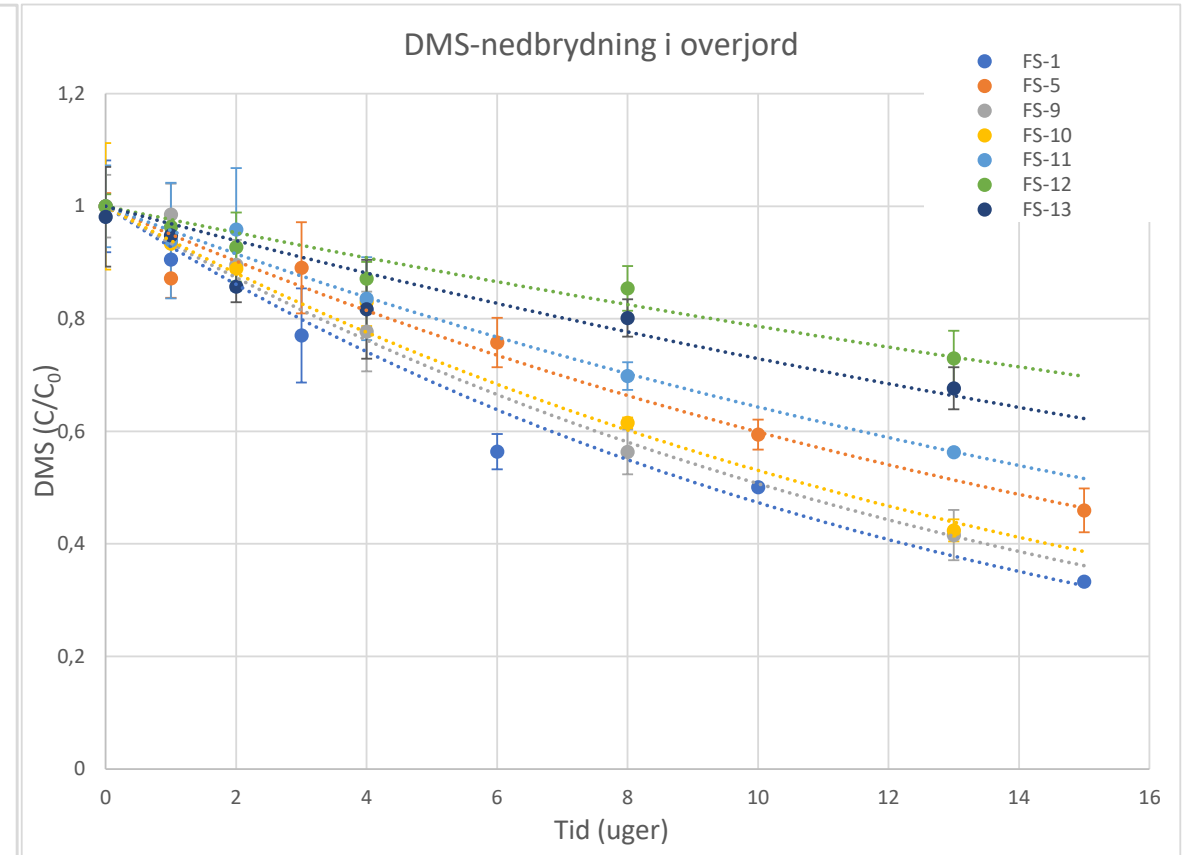
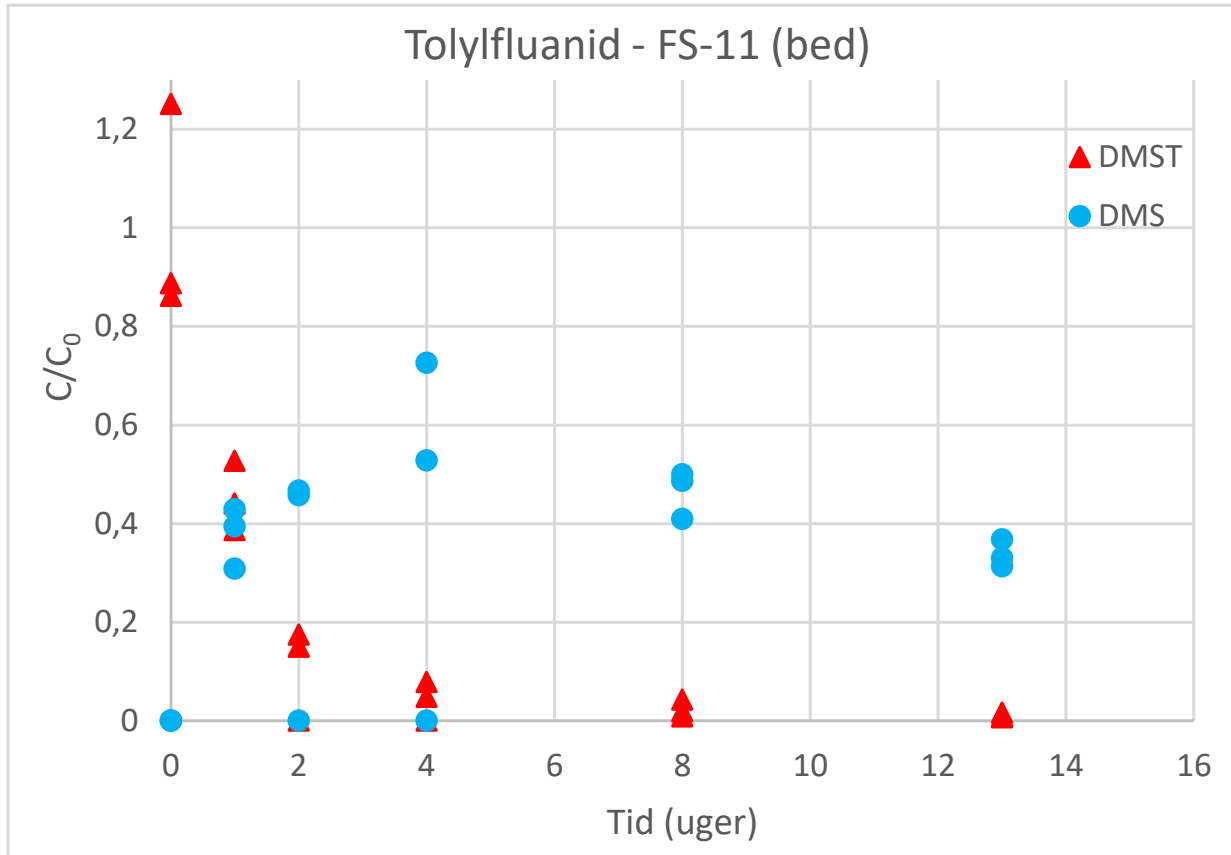
Kolonihave (Brøndgården)



Tidligere jordbærmærk (Marbæk), *tak til Reg. H*



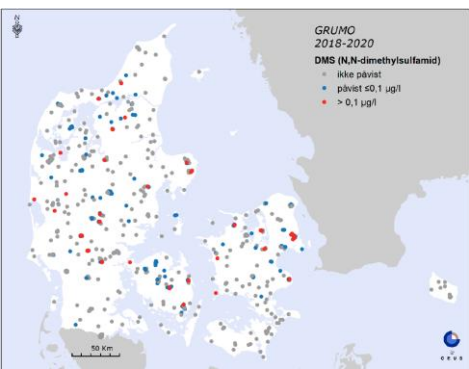
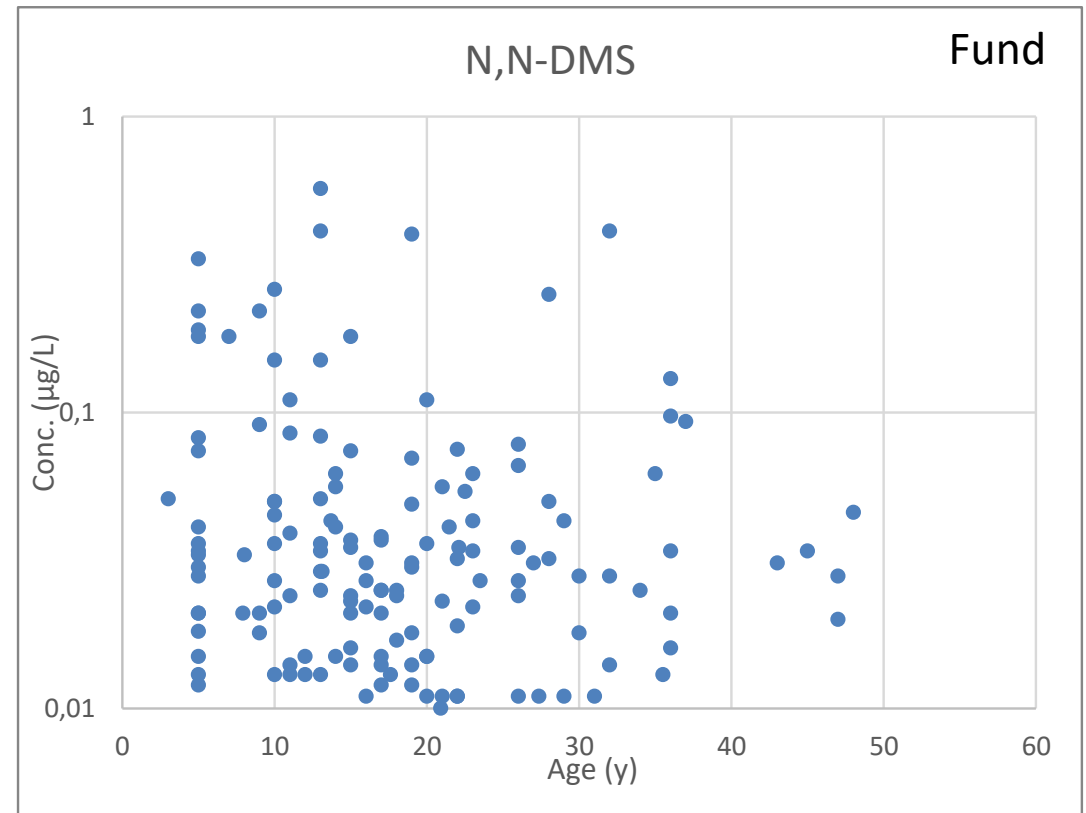
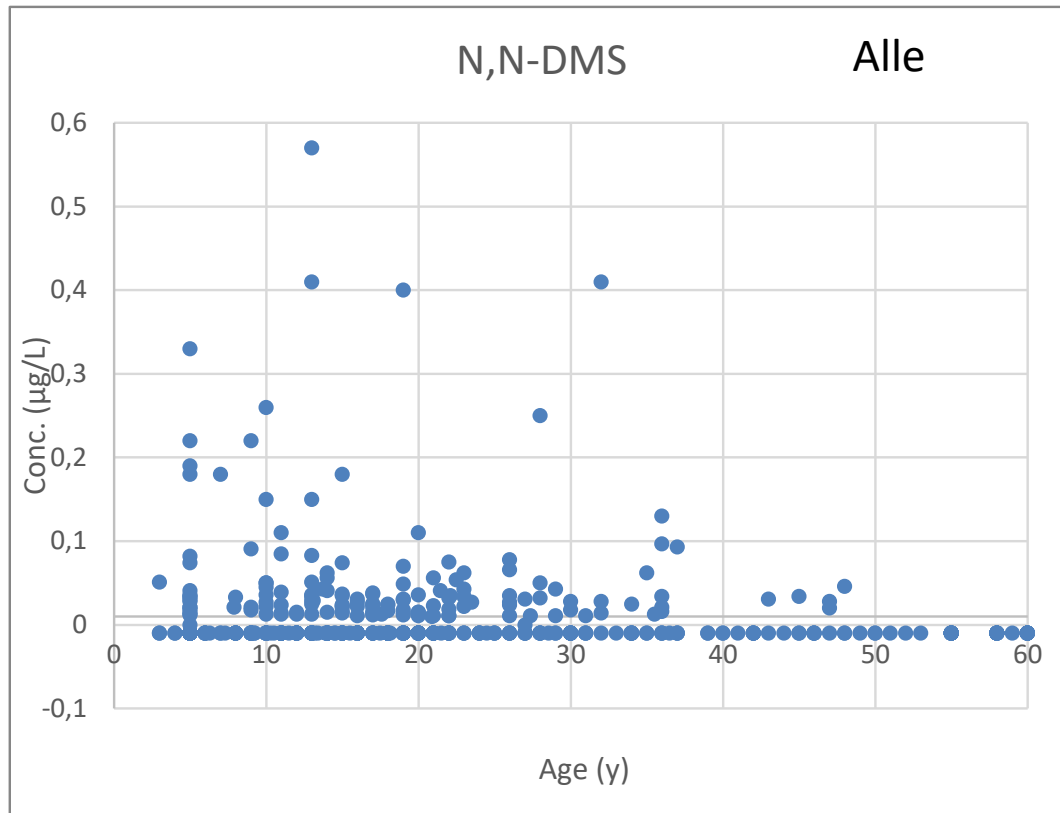
Nedbrydning - udvalgte resultater



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

Perspektivering

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



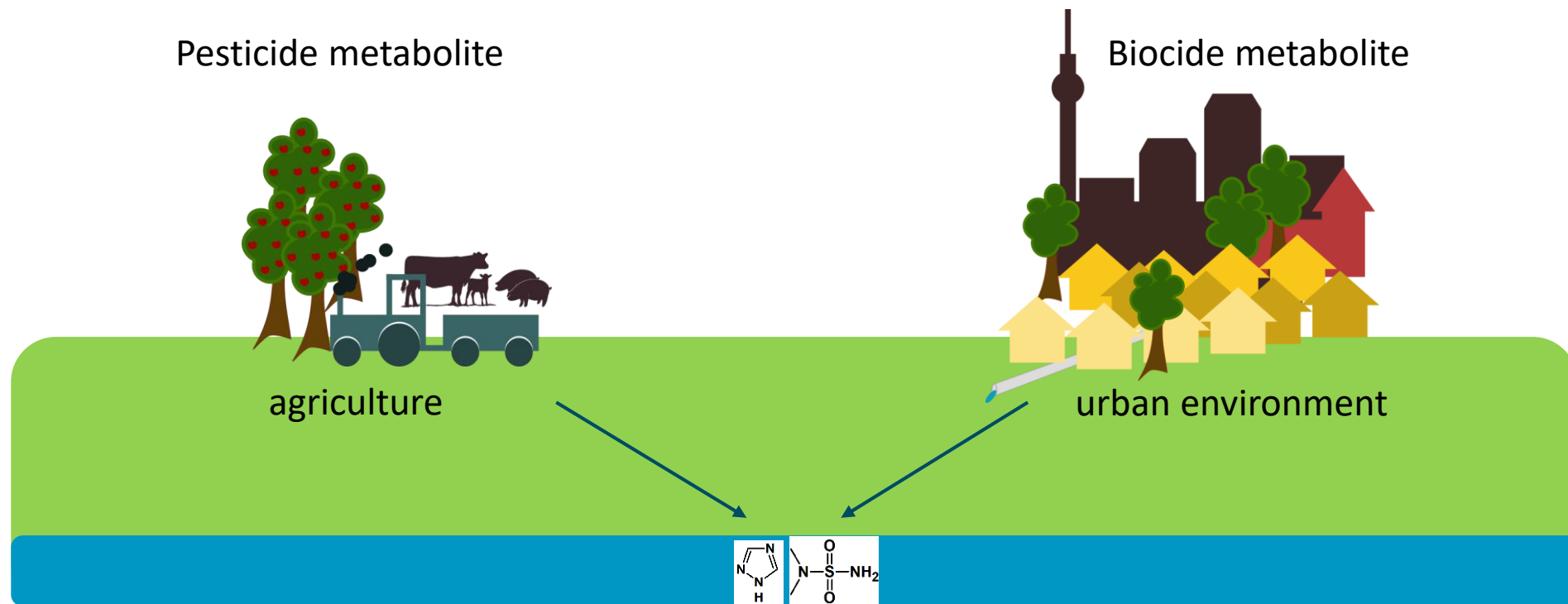
Passer fint med at salget startede for ca. 50 år siden

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

Tak for opmærksomheden

-

Spørgsmål eller kommentarer?



Christian Nyrop Albers, cal@geus.dk