

Tilbageholdelse og akkumulering af chloridazons 2 nedbrydningsprodukter, DPC & MDPC, i den umættede zone



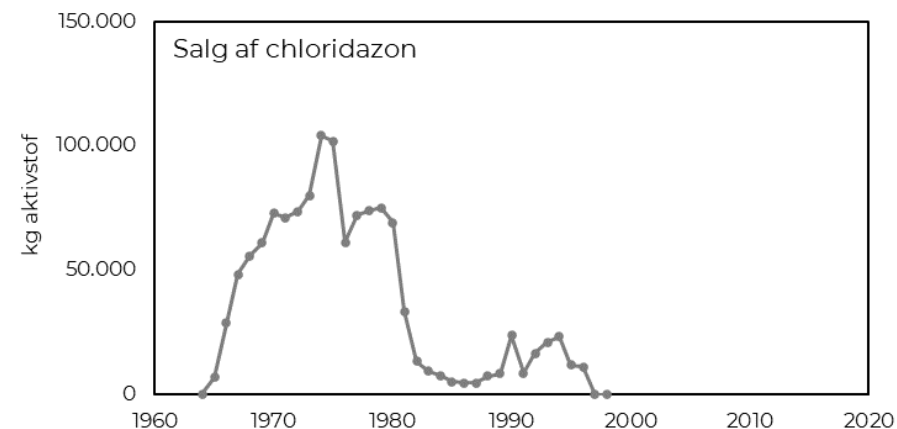
Anna Krog Nielsen, WSP/DTU Miljø, Poul L. Bjerg, DTU Miljø, Katerina Tsitonaki, WSP
Katrine Sadowski, Susanne Rinette, Henrik Jannerup, Region Sjælland

Chloridazon: Anvendelse & Forbud

Chloridazon (synonym: pyrazon) har været aktivstof i bl.a. Pyramin FL, der er et ukrudtsmiddel anvendt ved dyrkning af f.eks. bederoer.

Stoffet har været anvendt i perioden 1964 til 1996

Det blev forbudt at anvende chloridazon i 1996 og i 2012 blev besiddelsesforbuddet indført (BEK nr 919 af 13/09/2012)



MICROBIOLOGICAL DECOMPOSITION OF THE HERBICIDE PYRAZON

K. C. ENGVILD and H. L. JENSEN

Government Laboratory for Soil and Crop Research, Lyngby, Denmark

“There is reason to keep a close watch on this compound (red: DPC) as it is apparently quite stable in the soil. Continued use of pyrazon might (...) lead to an accumulation of the breakdown product, with possible undesirable consequences.” – Engvild & Jensen 1969

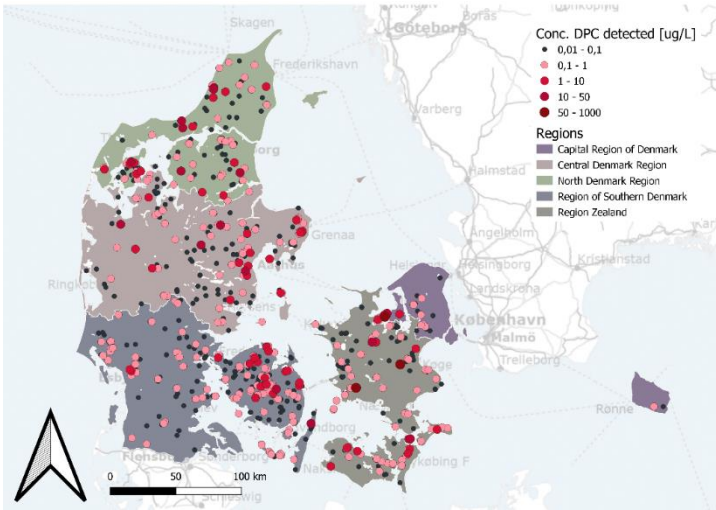
Introduktion

Status for DPC i grundvandet

DPC er det hyppigst påviste stof i GRUMO-indtag, kun overgået af DMS i vandforsyningsindtag (GEUS, 2021)

DPC-koncentrationer overstiger Miljøstyrelsens grundvandskriterie på 0.1 ug/L i 7 % af vandforsyningsindtagene (GEUS, 2021)

MDPC påvises i næsten 6% af vandforsyningsindtagene, hvoraf 1% overskrider grundvandskvalitetskriteriet.



GRUMO-indtag 2020			Vandforsyningsindtag 2020		
Stofnavn	Med fund (%)	> 0,1 µg/l (%)	Stofnavn	Med fund (%)	> 0,1 µg/l (%)
DPC (desphenylchloridazon)	31,5	16,8	DMS (N,N-dimethylsulfamid)	32,8	8,8
DMS (N,N-dimethylsulfa- mid)	29,8	5,7	DPC (desphenylchloridazon)	25,5	6,9
BAM (2,6-dichlorbenzamid)	18,3	5,7	BAM (2,6-dichlorbenzamid)	16,4	1,6
1,2,4-Triazol	17,7	8,9	MDPC (methyl-desphenyl- chloridazon)	5,6	0,8
DEIA	16,6	3,0	Bentazon	2,8	0,2

Tidligere vurdering af DPC

Mobiliteten af DPC er angivet som "høj til meget høj" (K_{foc} : 29 – 74 ml/g)

Derfor blev det antaget, at de høje DPC-koncentrationer i grundvandet skyldes



vedvarende nedbrydning af CLZ

CLZ har en anslået halveringstid på ca. 30 dage = nedbrydes relativt hurtigt i iltrige forhold

Eller at



størstedelen af DPC og MDPC er udvasket

Der ses stadig høje koncentrationer i den umættede zone ved fladekilder

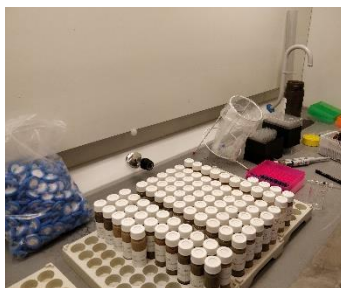
... & punktkilder?

	DPC	BAM	DMS	PPDB's tolkning
K_{foc} (ml/g)	50	41	76	<15 very mobile 15-75 mobile 75-500 moderately mobile
GUS	5,46	5,11	1,15	> High leachability 2.8 – 1.8 = transition state < Low leachability



Introduktion

Projektets formål



Sorptionsforsøg, kd-værdier

Opnå større indsigt i tilbageholdelsen af DPC i forskellige danske jordprøver med varierende indhold af organisk kulstof og ler



Jordprøveudtagning

Undersøge om den umættede zone holder på høje, akkumulerede koncentrationer af CLZ, DPC og MDPC ved pesticidpunktkilder



Risikovurdering

Give et estimat på varigheden af DPC-forurening af grundvandet ved simple modeller

Sorptionsforsøg

Batchforsøg efter en modifikation af OECD guideline 106

4-punktsisotermier med initialkoncentrationer fra 1 til 1000 µg/L og forskellige danske jordprøver.

Lineære isotermier for **sandede** jordprøver

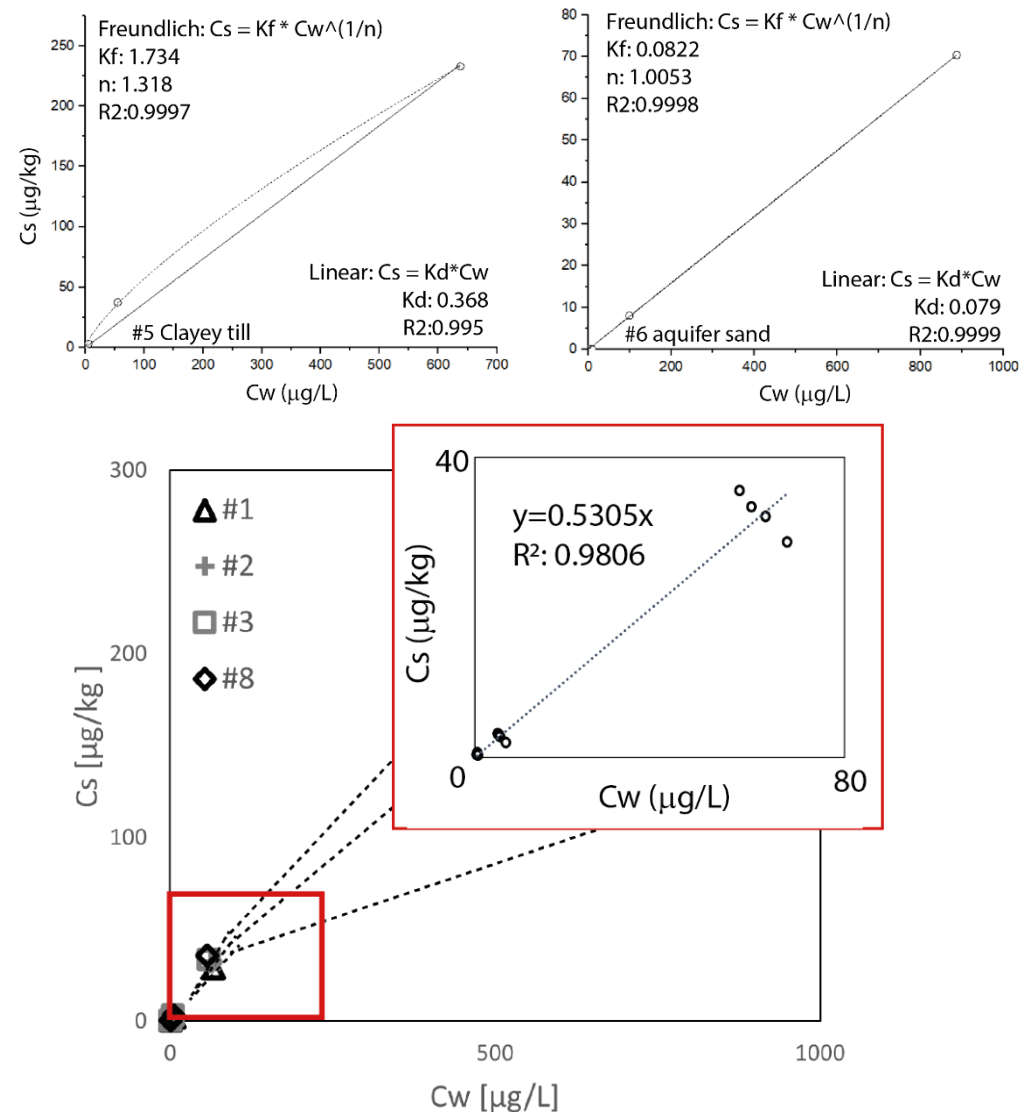
$$K_d: 0,08 \text{ L/kg}$$

Freundlich-isotermier havde bedste "fit" over hele koncentrationsintervallet i **moræneler**:

$$K_f: 0.81 - 2.14; 1/n: 0.60 - 0.88$$

Ved lave koncentrationer (0-80 µg/L) er lineære isotermier tilstrækkelige:

$$K_d: 0.53 \text{ L/kg}$$

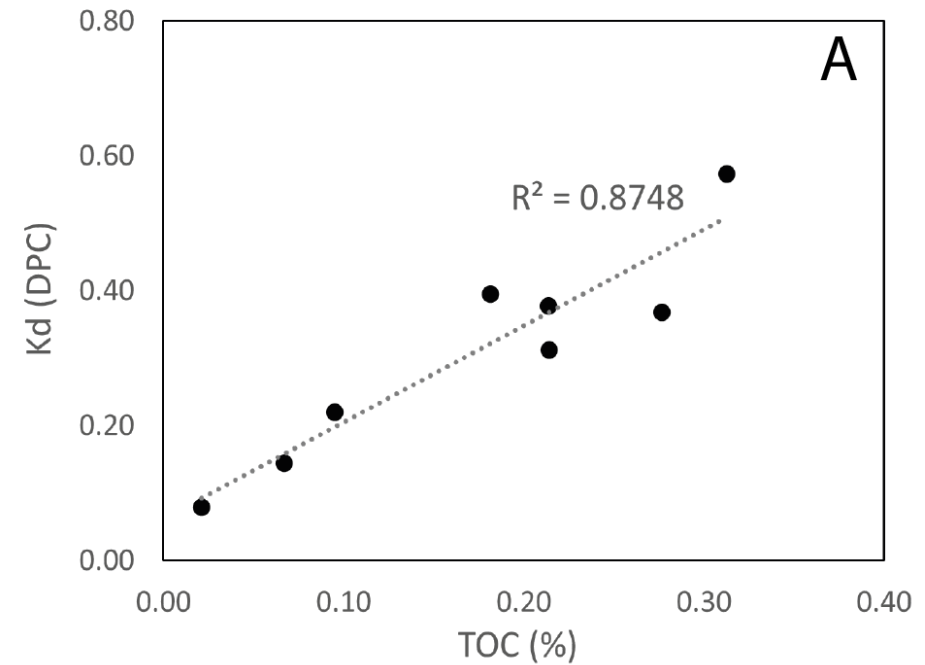


Sorptionsforsøg

God korrelation mellem estimeret K_d -værdier og TOC-indhold i alle prøver:

Median $\log K_{oc}$: 2.30 L/kg (± 0.14)
 $\sim K_{oc} = 300 \text{ ml/g}$

DPC tilbageholdes i langt højere grad i moræneler samt i sedimenter med højt TOC-indhold



The map displays the study area with various wells and features. Wells are marked with purple dots (screening in upper aquifer) and orange dots (screening in deep aquifer). Presumed source areas are outlined in red, and the focus area for the study is outlined in green. A black line indicates the NV-SE cross section, and a blue arrow shows the expected groundwater flow direction in the deep aquifer for water supply. A scale bar indicates distances of 0, 10, and 20 meters. A north arrow is also present.

Wells labeled: B310, B202, B311, B201, BA126, B203, B212, B208, B209, BA125, B312, B211, B205, BA123, B207, BA124, B206.

Features labeled: Præstegårdsvej, piles for beets, previous washing station, present washing station (previous place for manure and washing station), water supply well 250 m.

Legend:

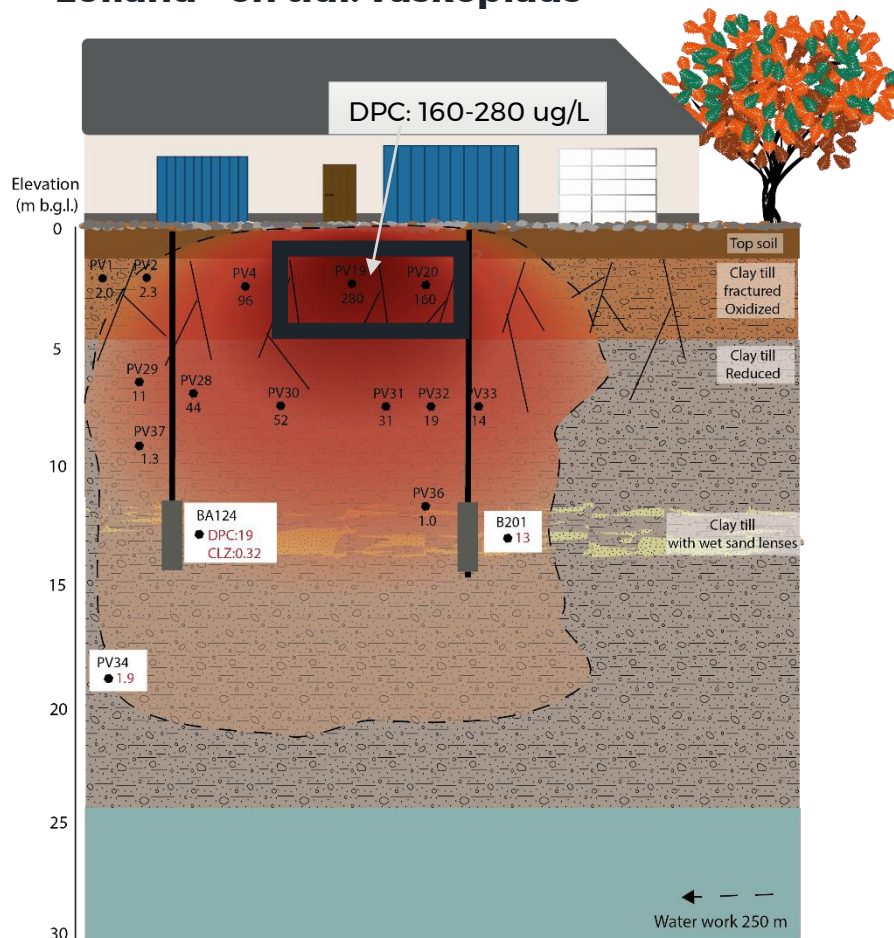
- purple dot: wells with screening in upper aquifer
- orange dot: wells with screening in deep aquifer
- red outline: presumed source areas
- green outline: focus area for this study
- black line: NV-SE cross section
- blue arrow: expected groundwater flow direction in deep aquifer for water supply

The map illustrates the study area with various features and a legend:

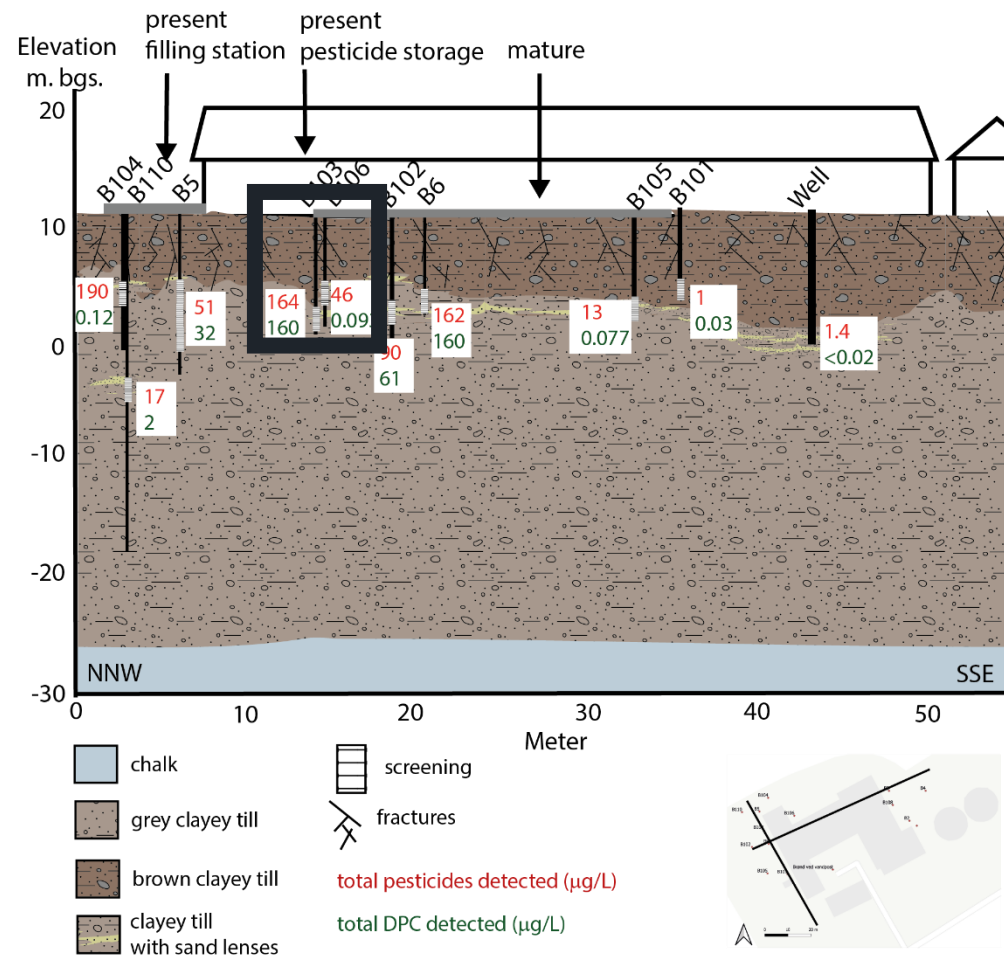
- Wells:** Indicated by red dots. Labeled wells include B104, B110, B5, B106, B103, B102, B6, B105, B101, B3, B4, B108, B2, B109, and Brønd ved vandpost.
- Source Areas:**
 - Presumed source areas:** Outlined in red. One area is labeled "present filling area & storage".
 - Focus area for this study:** Outlined in green. It is labeled "previous manure site".
- Geographic Features:**
 - A "stream" is located 300 m to the northeast.
 - A "water supply well" is located 700 m to the southeast.
 - A "Brønd ved vandpost" (well by water post) is located near the center.
- Groundwater Flow:**
 - Cross sections:** Represented by black lines.
 - Expected groundwater flow direction in deep aquifer for water supply:** Indicated by a blue arrow pointing towards the water supply well.
- Scale and Orientation:**
 - A scale bar shows distances of 0, 10, and 20 m.
 - A north arrow is located in the bottom left corner.

Konceptuelle snit

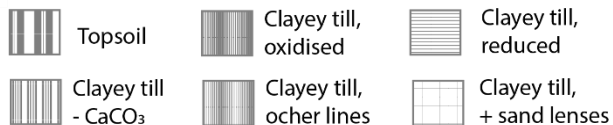
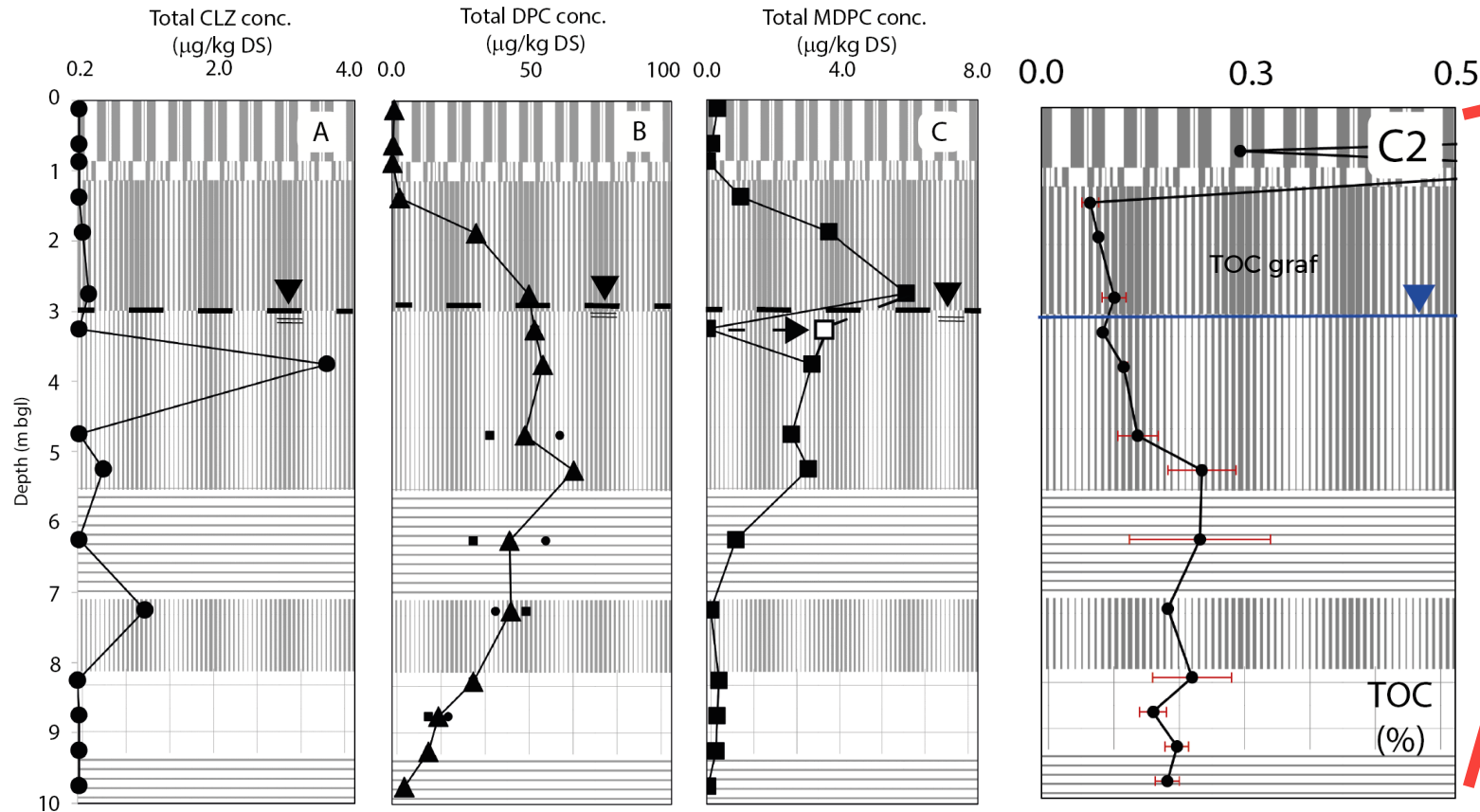
Lolland - en tidl. vaskeplads



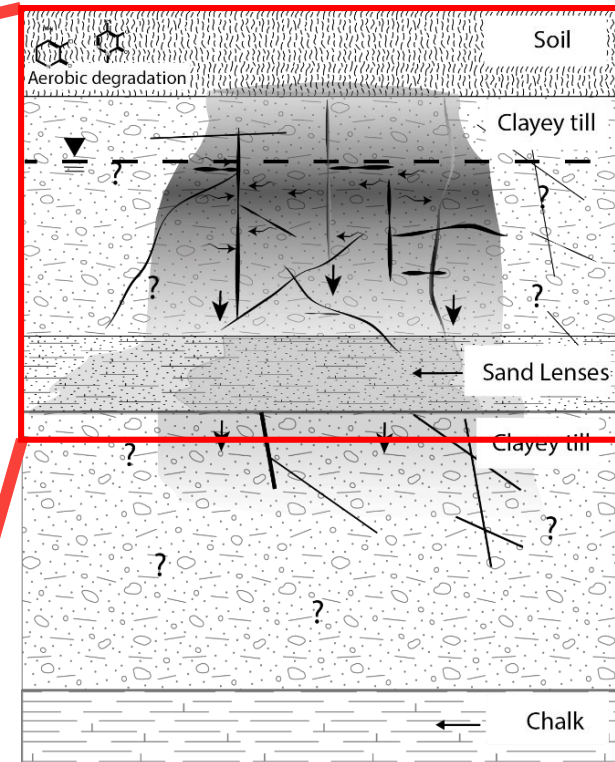
Femø - En tidl. møddingsplads



Koncentrationer af CLZ, DPC & MDPC i jordprøver fra den tidl. møddingsplads



Site 2



Tilbageholdelse & akkumulering af DPC og MDPC i den umættede zone

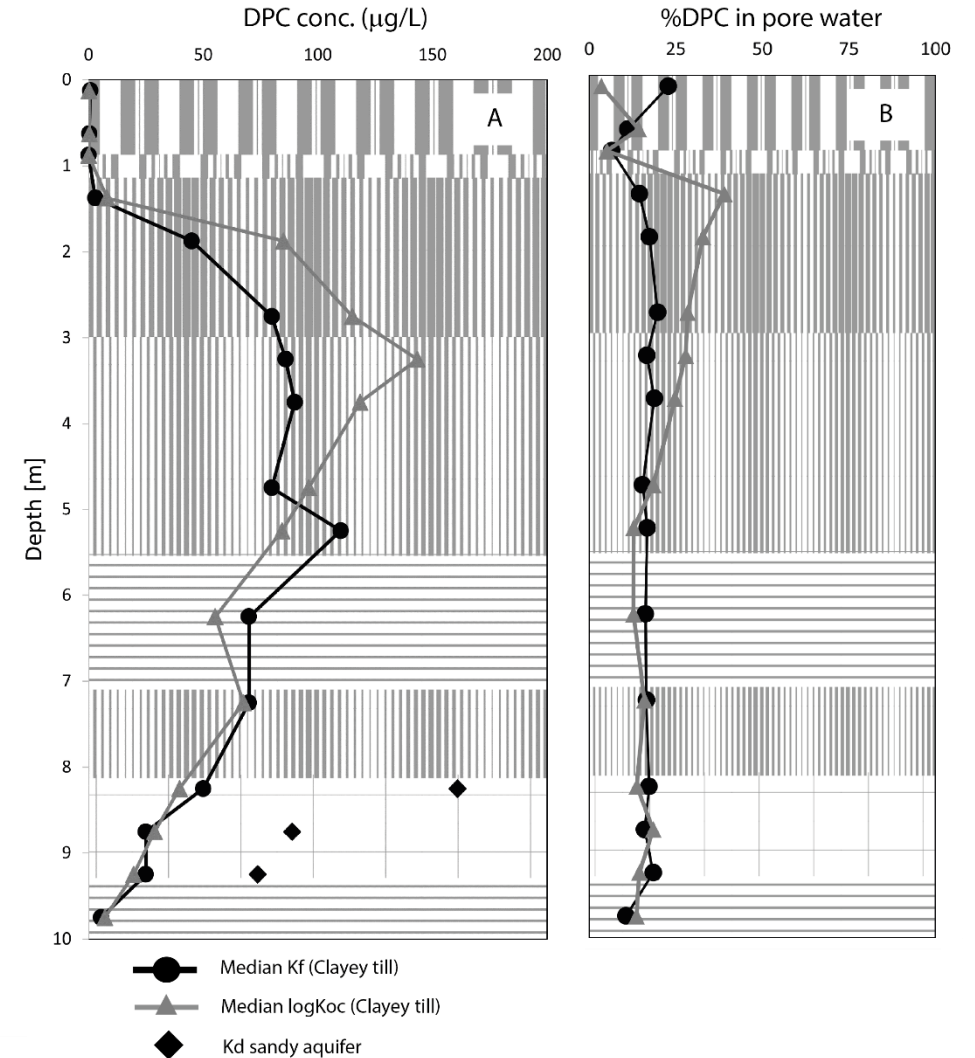
Udregnede porevandskoncentrationer

$$C_{total} = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot C_w + \frac{C_w \cdot \phi_w}{\rho_b}$$

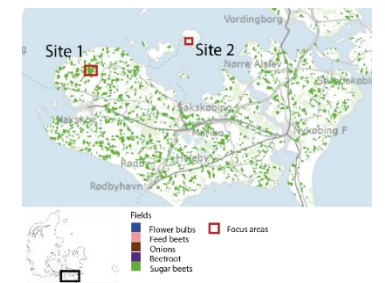
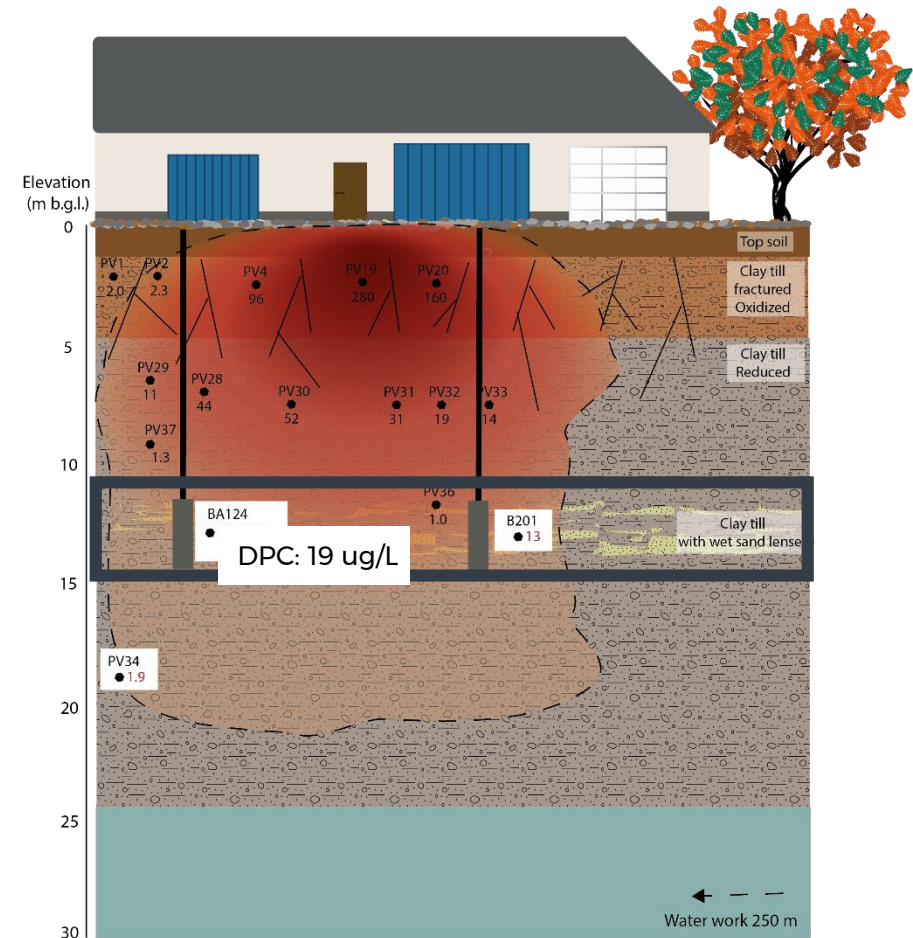
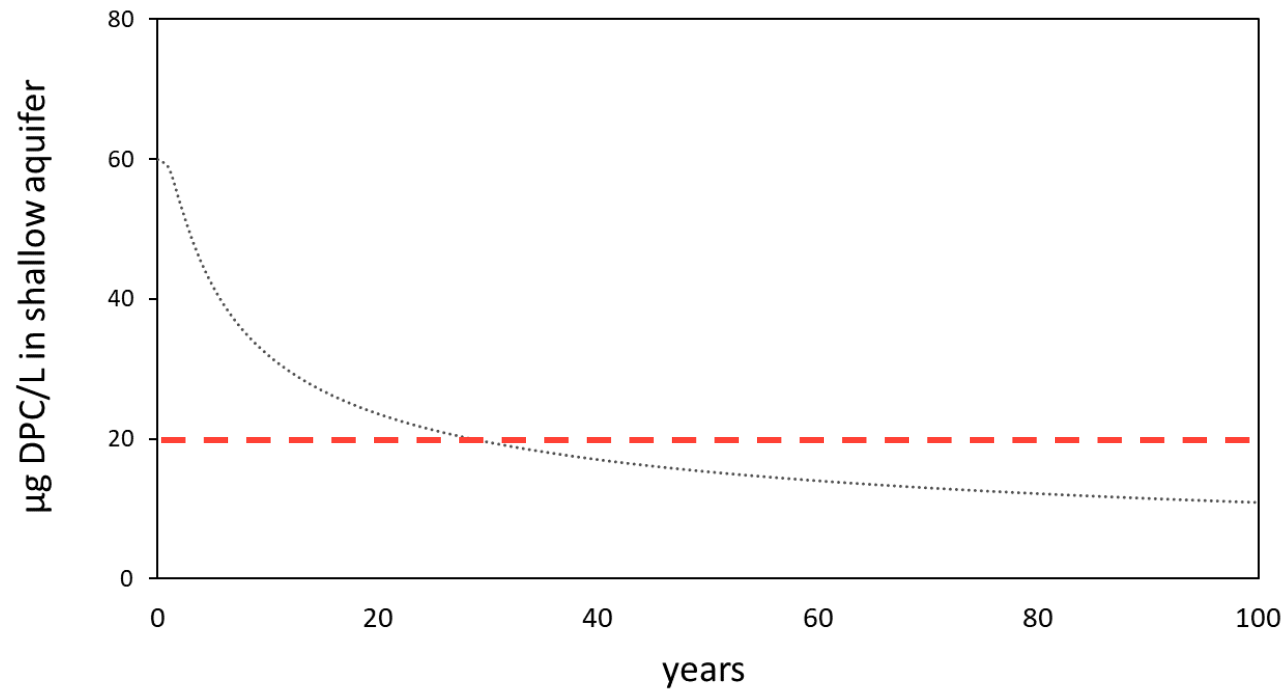
Gns. porevandskoncentration på 70 ug/L

Porevandsfraktionen af DPC er udregnet til at være 40%

60% af DPC er sorberet til jordpartikler



Forventet DPC-koncentrationer i sekundært grundvand



Sorption

$$K_{d, \text{ sand}} \lll K_{d, \text{ moræneler}}$$

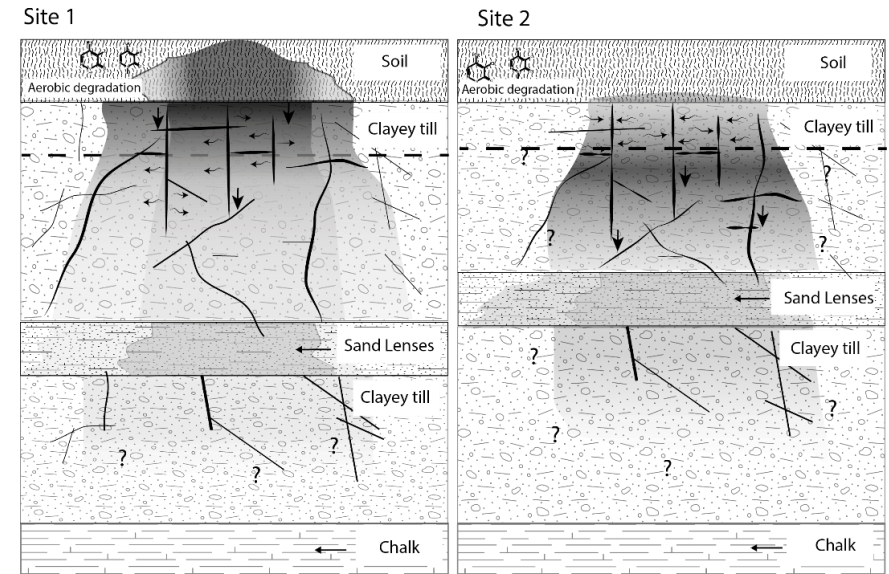
God korrelation ml. K_d & TOC

Lav transport af DPC i moræneler

Høj transport i sandmagasiner?

$$K_{d, \text{ moræneler}}$$

- tilstrækkelig stor til tilbageholdelsen af DPC i jorden
- tilstrækkelig lav til at kunne forårsage væsentlige høje porevandskoncentrationer.



Den umættede zone = sekundær kilde til DPC-forurening

høje koncentrationer af DPC og MDPC i den umættede zone **24 år efter anvendelsesforbud**

$$C_{CLZ} \lll C_{MDPC} (500 \times CLZ) \ll C_{DPC} (2000 \times CLZ)$$

Høje koncentrationer i grundvandet og i overfladevand pga. akkumulerede DPC-koncentrationer i øvre jordlag?



Nye spørgsmål og videre arbejde

Samme processer ved andre punktkilder?

Fladekilder?

Sorptionen

Nedbrydning?

Andre pesticider & nedbrydningsprodukter... ?

ENVIRONMENTAL
Science & Technology

pubs.acs.org/est

Article

Widespread Occurrence of Pesticides in Organically Managed Agricultural Soils—the Ghost of a Conventional Agricultural Past?

Judith Riedo, Felix E. Wettstein, Andrea Rösch, Chantal Herzog, Samiran Banerjee, Lucie Büchi, Raphaël Charles, Daniel Wächter, Fabrice Martin-Laurent, Thomas D. Bucheli,^{*,•} Florian Walder,^{*,•} and Marcel G. A. van der Heijden^{*,•}

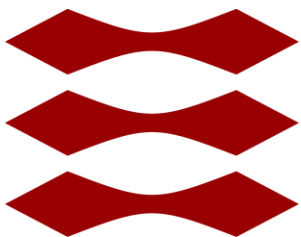


Vil I vide mere?

Mail: Anna.nielsen@wsp.com



DTU



Mange tak for
opmærksomheden 😊

REGION
SJÆLLAND

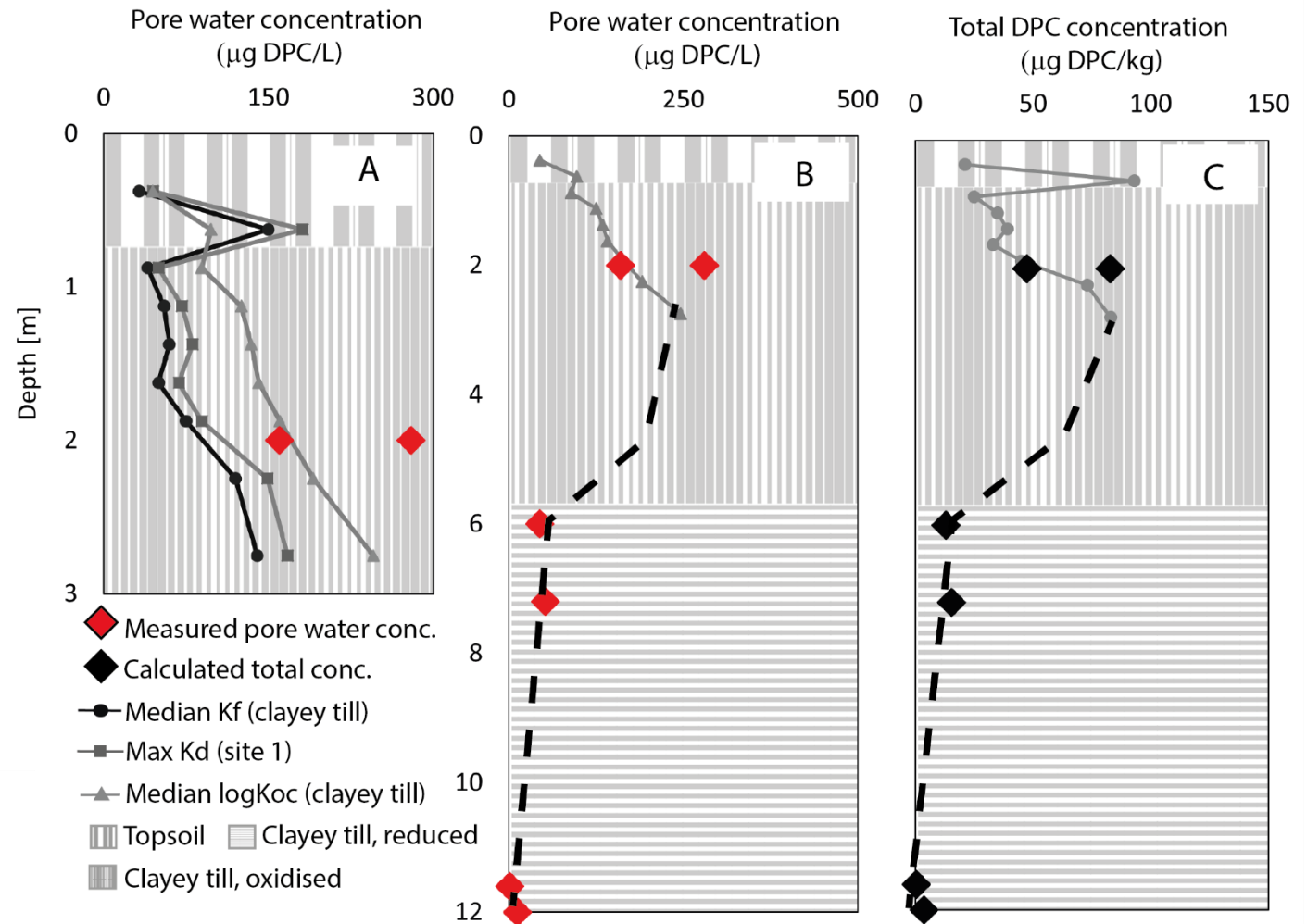


- vi er til for dig

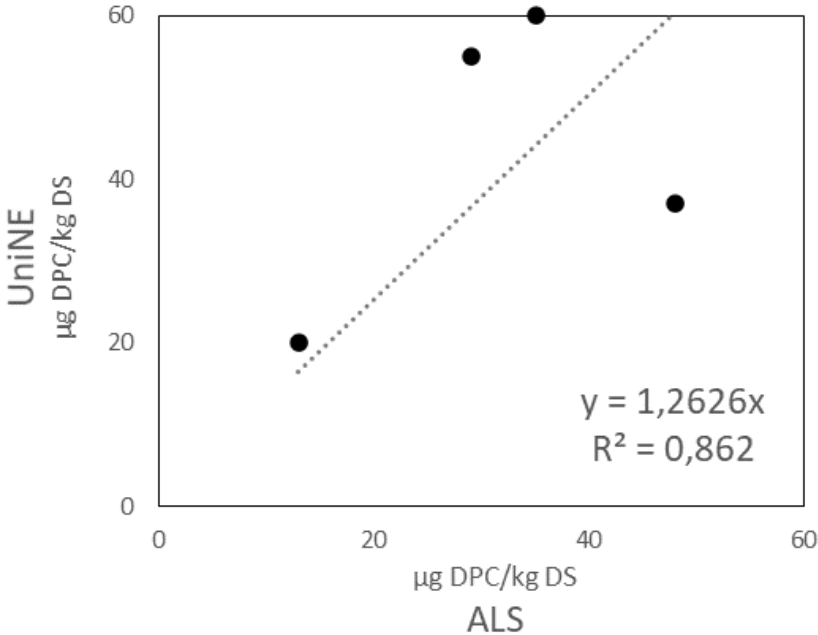
unine

UNIVERSITÉ DE
NEUCHÂTEL

Lolland - Vaskeplads



ALS vs UniNe



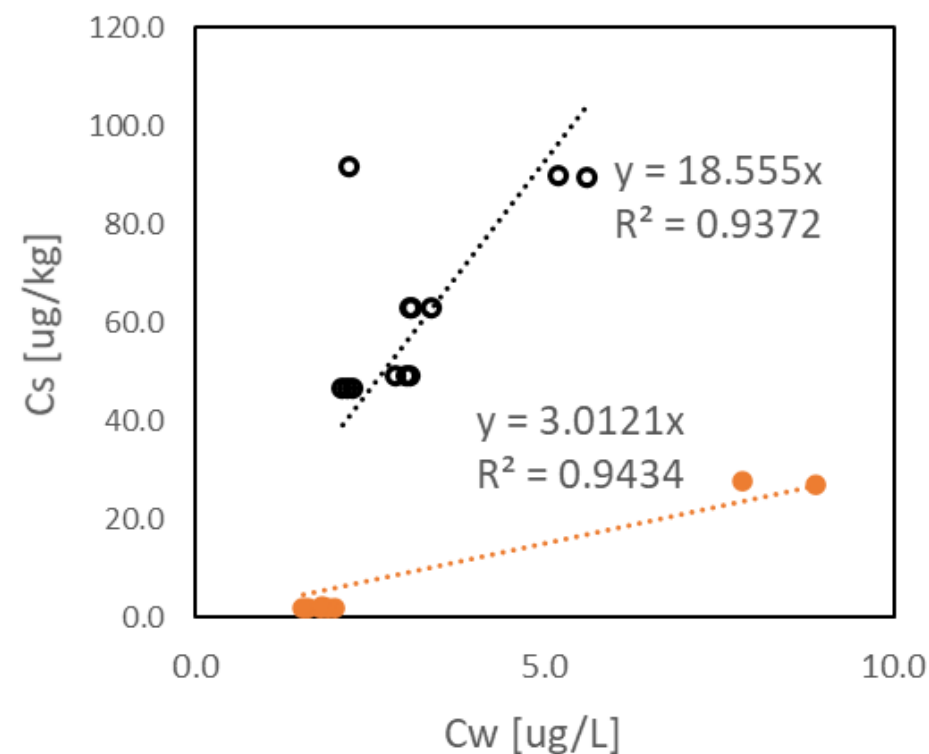
		ALS			UniNE			% difference
		CLZ	DPC	MDPC	CLZ	DPC	MDPC	
		ug/kg dry soil			ug/kg dry soil			
B2	4.5-5	< 10,000	35	< 10,000	< 0,020	60	2,5	42
B2	6-6.5	< 10,000	29	< 10,000	< 0,020	55	0,86	47
B2	7-7.5	< 10,000	48	< 10,000	0,97	37	0,12	30
B2	8.5-9	< 10,000	13	< 10,000	< 0,020	20	0,31	35

Sorptionsresultater

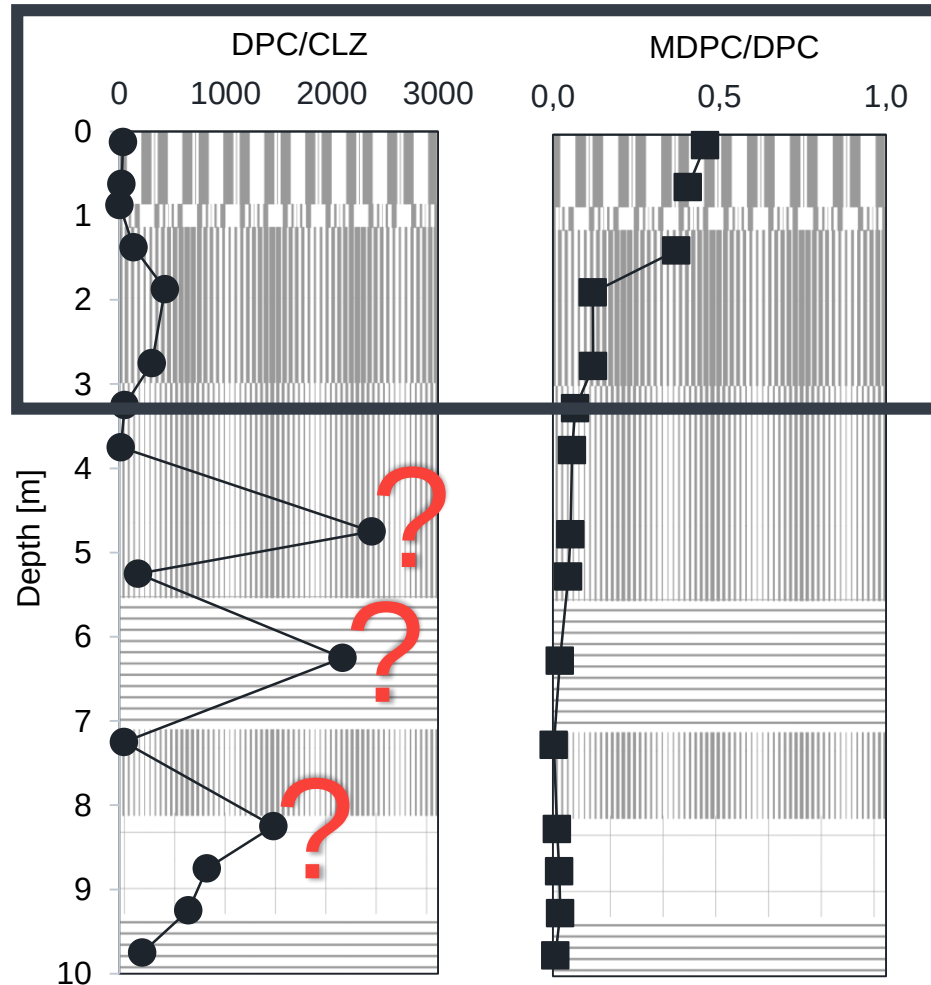
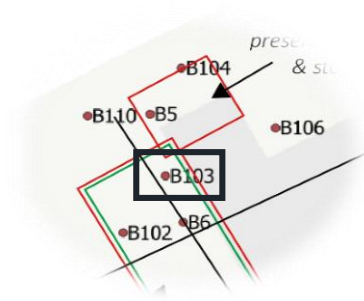
Sample No.	Location	Depth (m bgl.)	Linear isotherm		Freundlich isotherm			logK _{oc} (L/kg)	foc (%)	Clay (%)	pH	Lithology
			K _d (L/kg)	R ₂	K _f (L/kg)	1/n	R ₂					
#1	Industrivej	5	0.14 ± 0.01	0.97	2.14 ± 0.76	0.60	0.997	2.33	0.07	21.7	7.1	Clayey till, sandy
#2	Industrivej	10	0.39 ± 0.00	1.00	0.81 ± 0.04	0.88	1.00	2.34	0.18	6.3	8.1	Clayey till, sandy
#3	NV Lolland	2.5	0.31 ± 0.00	1.00	1.45 ± 0.15	0.76	1.00	2.16	0.21	13.7	7.7	Clayey till
#4	Industrivej	12	0.22 ± 0.01	1.00	0.95 ± 0.16	0.78	1.00	2.36	0.10	2.8	7.7	Sand, silty
#5	NE Lolland	1.5	0.37 ± 0.02	0.99	1.11 ± 0.00	0.83	1.00	2.12	0.28	14.8	7.4	Silt, sandy
#6	Industrivej	14	0.08 ± 0.00	1.00	0.08 ± 0.02	0.99	1.00	2.57	0.02	0.5	7.7	Sand, aquifer
#7	NE Lolland	2.5	0.57 ± 0.02	1.00	1.81 ± 0.25	0.98	1.00	2.26	0.31	8.6	7.4	Clay, silty
#8	Industrivej	9	0.38 ± 0.01	1.00	1.38 ± 0.17	0.80	1.00	2.25	0.21	4.0	-	Clayey till, sandy

Sorption/Desorption

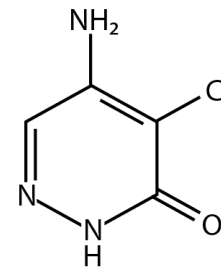
- Lav desorption af DPC
 - Aging
 - Competition
 - Lack in dissolved organic compounds, hence fluvic acid complexations
- Høj desorption af MDPC
 - Competition
 - Younger – lack in aging



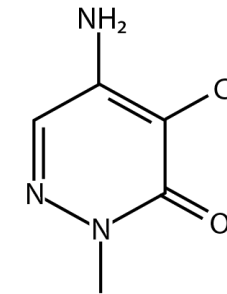
Forholdet ml. koncentrationer af CLZ, DPC & MDPC



Desphenyl chloridazon



Methyldesphenyl chloridazon



?

