



Den umættede zone som en sekundær kilde til forurening af grundvandet med desphenylchloridazon (DPC)

Krog, Anna; Tsitonaki, Katerina; Sadowski, Katrine; Pedersen, Susanne Rinette; Jannerup, Henrik; Bjerg, Poul L.

Published in:
Miljø og Ressourcer

Publication date:
2021

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)


Citation (APA):
Krog, A., Tsitonaki, K., Sadowski, K., Pedersen, S. R., Jannerup, H., & Bjerg, P. L. (2021). Den umættede zone som en sekundær kilde til forurening af grundvandet med desphenylchloridazon (DPC). *Miljø og Ressourcer*, (4), 18-23.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Den umættede zone som en sekundær kilde til forurening af grundvandet med desphenyl- chloridazon (DPC)

Af Anna Krog og
Katerina Tsitonaki, WSP,
Katrine Sadowski,
Susanne Rinette Pedersen
og Henrik Jannerup,
Region Sjælland og
Poul L. Bjerg, DTU Miljø,
Danmarks Tekniske
Universitet

Tilbageholdelsen af DPC i den umættede zone er blevet undersøgt i forbindelse med et kandidatspeciale på DTU Miljø i samarbejde med Region Sjælland og WSP. Hertil blev der i jordprøver, udtaget ved tidligere vaske- og møddingspladser, observeret overraskende høje koncentrationer af DPC i jorden ned til sekundært grundvand i 10 meters dybde.

I takt med, at regionernes analysepakker til kontrol af drikkevand er blevet udvidet, er der konstateret en række nedbrydningsprodukter fra pesticider i flere indvindingsboringer til almene vandværker. Et af disse nedbrydningsprodukter er desphenylchloridazon (DPC), som blev inkluderet i analysepakken i 2017. DPC har siden da vakt stor bekymring mht. den danske grundvandskvalitet på grund af mange fund i vandværksboringer og ved regionernes undersøgelser af pesticidpunktkilder.

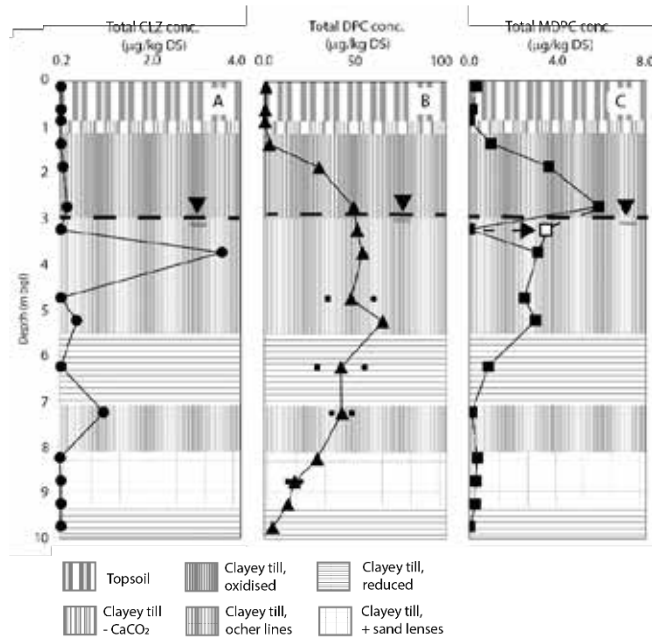
DPC er nedbrydningsproduktet fra chloridazon (CLZ), der har været anvendt som ukrudtsmiddel i landbruget i forbindelse med dyrkning af f.eks. sukkerroer og foderroer. I Danmark fandt hovedparten af anvendelsen af aktivstoffet CLZ sted fra 1969 og frem til starten af 1980'erne, og det blev forbudt anvendt i 1996. Det kom derfor som en overraskelse, at DPC blev påvist i koncentrationer over Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie på 0,1 µg/L i flere af landets kontrolboringer (GRUMO) og vandforsyningsboringer mere end 20 år efter anvendelsesforbuddet af moderstoffet. Dette har derfor rejst nogle spørgsmål om, hvor længe og i hvilket omfang DPC vil påvirke og udgøre en trussel for den danske grundvandsressource.

DPC har længe været anset som værende mere mobilt end dets moderstof på grund af dets mere polære egenskaber \1\. Antagelsen har derfor været, at det var tilbageholdelsen og sideløbende nedbrydning af CLZ, der medførte de høje påviste koncentrationer af DPC i grundvandet. Denne formodning blev dog udfordret, da man i Schweiz ikke kunne påvise iøjefaldende koncentrationer af CLZ, men derimod overraskende høje koncentrationer af DPC i de øverste jordlag på landbrugsmarksarealer \2, 3\. Observationen rejste derfor nogle spørgsmål om tilbageholdelsen og en eventuel vedvarende nedsivning af DPC fra den umættede zone resulterende i en længerevarende forurening af grundvandsressourcen.

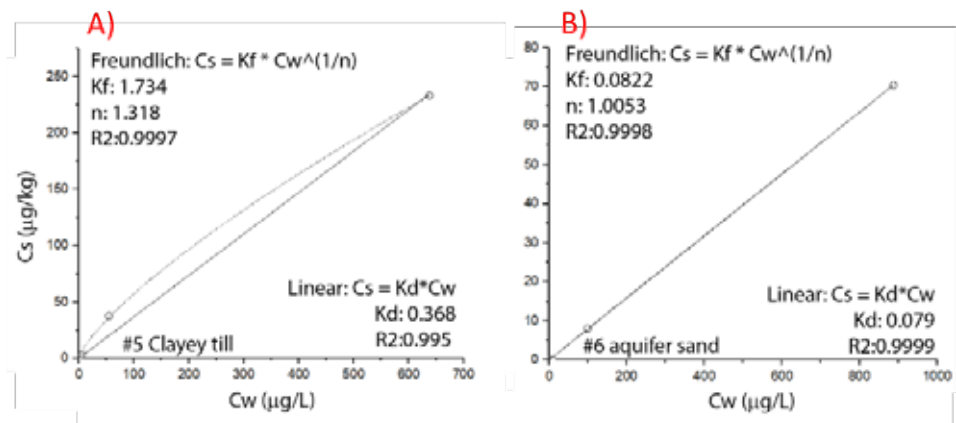
Et af projektets formål var derfor at undersøge om den umættede zone ved to forskellige punktkildeforureninger, ved hhv. en tidligere vaskeplads og en tidligere møddingsplads, var aktive sekundære kilder til DPC-forurening. De to lokaliteter blev udvalgt, da man ved tidligere undersøgelser havde påvist opsigtsvækkende høje koncentrationer af DPC i hhv. porevand og sekundært grundvand. Til undersøgelsen blev der udtaget jordprøver ned til 10 m u.t., som efterfølgende blev sendt til analyse for totalkoncentration af CLZ, DPC samt nedbrydningsproduktet heraf, methyl-desphenyl-chloridazon (MDPC). Ydermere blev relevante jordprøver analyseret for vandindholdet, organisk indhold samt lerindhold.

Overraskende høje jordkoncentrationer af både DPC og MDPC blev påvist i jordprøverne på begge lokaliteter. Det fremgår af figur 1, at den vertikale fordeling af DPC (og MDPC) ved den tidligere møddingsplads er formet som en klokkekurve i moræneleren ned til 8 m u.t. Herefter falder koncentrationerne i mødet med indlejrede sandslirer, hvor der sker transport og opblanding i sekundært grundvand. Med en gennemsnitlig koncentration af CLZ og DPC på hhv. 0,02 µg/kg TS og 30 µg/kg TS ved den tidligere møddingsplads, er der 1500 gange mere DPC i jorden end CLZ. Det samme gør sig gældende ved den tidligere vaskeplads, hvor der blev påvist hhv. 36 µg/kg TS MDPC og 93 µg/kg TS DPC i de øverste fyldlag (0,5–2,5 m u.t.), men intet CLZ. Disse resultater vidner derfor om, at det øjensynligt ikke er vedvarende nedbrydning af CLZ, der forårsager de høje påviste koncentrationer af nedbrydningsprodukterne i grundvandet. Det skyldes mere sandsynligt en større tilbageholdelse af DPC og MDPC i den umættede zone, hvilket dermed kan fungere som en langvarig kilde til forurening.

FIGUR 1 DEN VERTIKALE FORDELING AF TOTALKONCENTRATIONER (UG/KG TS) AF HHV. CLZ (A), DPC (B) OG MDPC (C) SAMMEN MED TOLKET GEOLOGI.



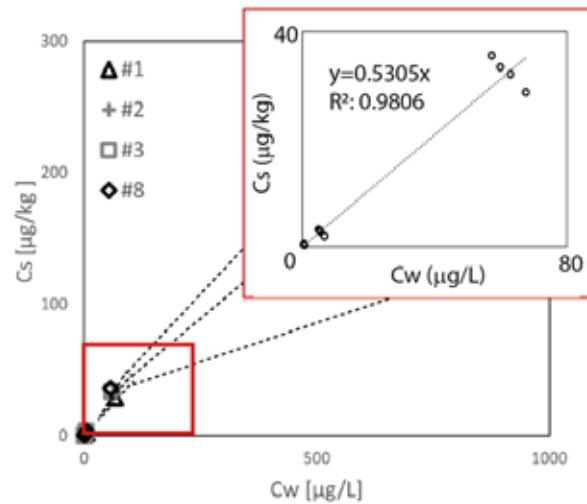
FIGUR 2 FREUNDLICH OG LINEÆRE SORPTIONISOTERMER FOR DPC I (A) MORÆNELER OG (B) SAND.



For at få en bedre afklaring på disse resultater blev sorptionen af DPC bestemt ud fra batchforsøg efter en modifikation af OECD guideline 106 (2000) med initialkoncentrationer fra 1 til 1000 µg/L og forskellige danske jordprøver.

I sandede jordprøver med lavt indhold af organisk materiale kan sammenhængen mellem sorberede og opløste koncentrationer beskrives med lineære isotermer i det undersøgte koncentrationsinterval, og sorptionen kan beskrives med en fordelingskoefficient, K_d , på 0,08 L/kg.

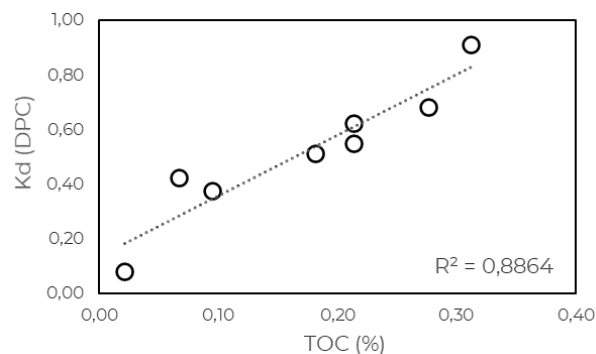
FIGUR 3 LINEÆR SORPTIONISISOTERMER FOR DPC I 4 FORSKELLIGE MORÆNELERSPRØVER.



På de undersøgte morænelersedimenter er sorptionen af DPC væsentlig større, og isotermerne er mere krumme med en højere grad sorption ved lave initialkoncentrationer. Her kunne sorptionen derfor bedst beskrives ved Freundlich-isotermer for hele koncentrationsintervallet. Som det fremgår af figur 3, kan en lineær sammenhæng dog defineres ved lave ligevægtskoncentrationer, og sorptionen af DPC til moræneler kan derfor beskrives ved K_d -værdier ved lavere koncentrationsintervaller. Når ligevægtskoncentrationerne i vandfasen er mindre end $60 \mu\text{g/L}$, er de undersøgte isotermer i moræneler tilnærmelsesvis lineære, hvorfor en lineær fordelingskoefficient er rimelig at benytte ved modellering, når det drejer sig om sorption af grundvandsrelevante koncentrationer. I nærværende projekt blev en fordelingskoefficient, K_d , på $0,53 \text{ L/kg}$ bestemt for ligevægtskoncentrationer under $60 \mu\text{g/L}$ i moræneler, hvilken er en tilstrækkelig høj værdi til tilbageholdelsen af DPC i jorden, men også tilstrækkelig lav til at kunne forårsage væsentlige høje porevandskoncentrationer.

De målte totalkoncentrationer af DPC og de estimerede K_d -værdier blev søgt korreleret med jordprøvernes sedimentsammensætning, herunder jordprøvernes indhold af organisk kulstof (TOC) og lerpartikler. Hertil var det ikke muligt at finde en sammenhæng mellem totalkoncentrationer DPC og hhv. TOC- og lerindhold, men som det fremgår af figur 4, kunne en signifikant sammenhæng mellem de estimerede K_d -værdier og indholdet af organisk materiale i jordprøverne benyttet til sorptionsforsøg dog ses.

FIGUR 4 LINEÆRE SORPTIONSKOEFFICIENTER (KD-VÆRDIER) OPTEGNET SOM FUNKTION AF ORGANISK KULSTOF (TOC).



Resultaterne fra kandidatspecialet viser dermed, at DPC tilbageholdes i langt højere grad i moræneler samt sedimenter med højt indhold af organisk materiale, end tidligere antaget. Ydermere viser resultaterne, at det ikke er vedvarende nedbrydning af CLZ, der forårsager de forhøjede koncentrationer af DPC i grundvandet, men derimod tilbageholdelsen og akkumulering af DPC i den umættede zone. Den umættede zone, som i dette projekt bestod af moræneler, kan dermed fungere som en langvarig sekundær kilde til grundvandsforurening med DPC.

I Schweiz er der blevet påvist residualkoncentrationer af op til 32 forskellige pesticider, inklusiv CLZ og DPC, i pløjelaget på 100 forskellige økologiske og konventionelle markarealer \3\). Disse påfaldende resultater vidner om, at der er et behov for at lave en lignende undersøgelse på danske markarealer, både økologiske og konventionelle for at give et bedre estimat af forureningsstyrken fra fladekildearealer. Dette ville også give mulighed for et bedre værktøj til skelnen mellem pesticidpåvirkninger fra punktkilder og fladekilder på indvindingsboringer.

Med et større datagrundlag vil det være muligt at lave mere troværdige modeller og prognoser for stoftransporten af DPC mellem mulige forureningskilder og indvindingsboringer, som f.eks. kan anvendes til udpegning af nye kildepladser og en mere optimal udnyttelse og forvaltning af grundvandsressourcen. Til dette projekt blev to kendte pesticidpunktkilder undersøgt, og sorptionsforsøg med DPC til forskellige danske sedimentprøver blev udført. Ved flere jordprøveanalyser fra flere kendte punktkilder og potentielle fladekilder samt sorptionsforsøg med DPC i flere sedimenttyper (f.eks. kridt/kalk) vil det være muligt at udvikle et bedre værktøj til estimeringen af varigheden, effekten og dermed fremtidens påvirkning på landets indvindingsboringer.

Analyselaboratorier

Jordprøverne blev sendt til analyse for totalconcentrationer af CLZ, DPC og MDPC i jord hos både Université de Neuchâtel (UniNE) i Schweiz og ALS Denmark A/S. Da sidstnævnte har en detektionsgrænse af stofferne på 10 µg/kg TS, blev flere af prøverne sendt til UniNE, idet de kunne analysere jordprøverne for CLZ, DPC og MDPC med detektionsgrænse på 0,02 µg/kg TS.

Referencer

- /1/ **Krog, Anna (2021)**, "Transport & Natural Attenuation of Desphenyl Chloridazon in Soil & Groundwater at Pesticide Contaminated Sites", specialeprojekt, DTU miljø
 - /2/ **EFSA, 2007**: "Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance chloridazon." EFSA Scientific Report (2007) 108, 1-82. 2007.
 - /3/ **Hintze et al., 2020**, "Long-Term Dynamics of Pesticide Metabolites in Soil and Aquifers"
 - /4/ **Riedo et al.**, "Widespread Occurrence of Pesticides in Organically Managed Agricultural Soils – the Ghost of a Conventional Agricultural Past?" Environmental Science & Technology, 55, 2919-2928.
-

