

Udvaskningen af pesticider fra kartoffeldyrkning på sandjord, vurderet ud fra markforsøg

Leaching of pesticides from potato-growing on a sandy soil, assessed from a field study

Bo Lindhardt & Jeanne Kjær

Danmark og Grønlands Geologiske Undersøgelse

Geokemisk Afdeling

Thoravej 8

DK-2400 København NV

Preben Olsen

Danmarks JordbrugsForskning

Afdeling for Jordbrugssystemer

Forskningscenter Foulum

DK-8830 Tjele

Summary

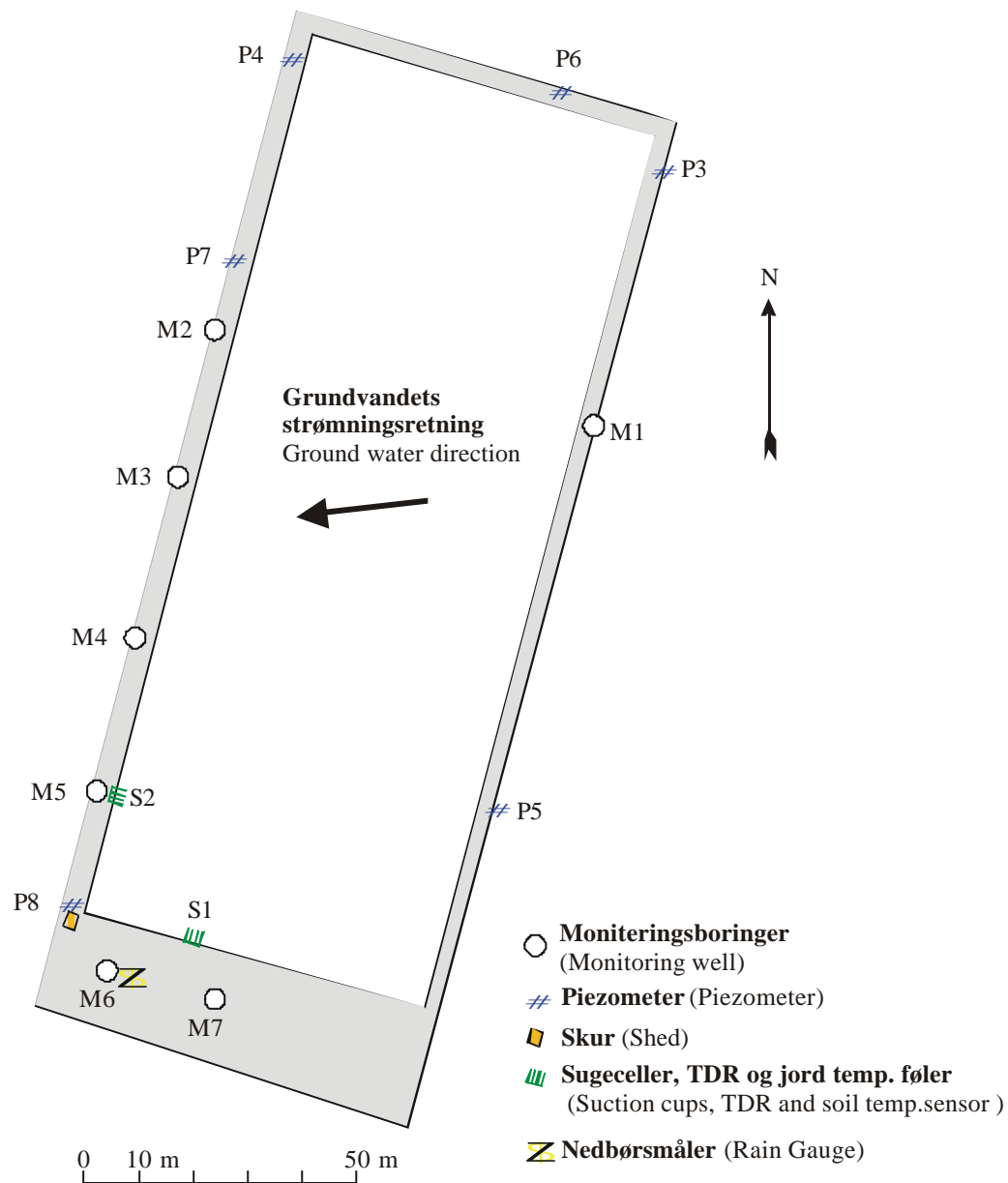
The leaching of 3 pesticides (mancozeb, linuron, metribuzin) was evaluated under field conditions within the Danish Pesticides Leaching Assessment Programme. This article presents result from potato growing on a sandy soil situated in northern Jutland in the season 1999. All applications were carried out in accordance with normal agricultural practices. Pesticide application was moreover supported by a tracer application of bromide. Bromide and pesticide were subsequently measured with monthly intervals in both the unsaturated and saturated zone using suction cups and monitoring wells respectively. Bromide has been detected both in the suction cups and in one of the monitoring wells. Within the first year there has not been detected any leaching of ETU, a transformation product from mancozeb, or linuron. The transformation products from metribuzin: desamino-diketo-metribuzin and diketo-metribuzin were leached to the suction cups 2 m b. s. Diketo-metribuzin occurs in the highest concentrations, up to 2.1 µg/l, in the suction cups 1 m b. s. The two transformation products were also detected in the groundwater, up to 0.33 µg/l. It is, however, suggested that the occurrence of desamino-diketo-metribuzin and diketo-metribuzin in the groundwater derive from an earlier application.

Indledning

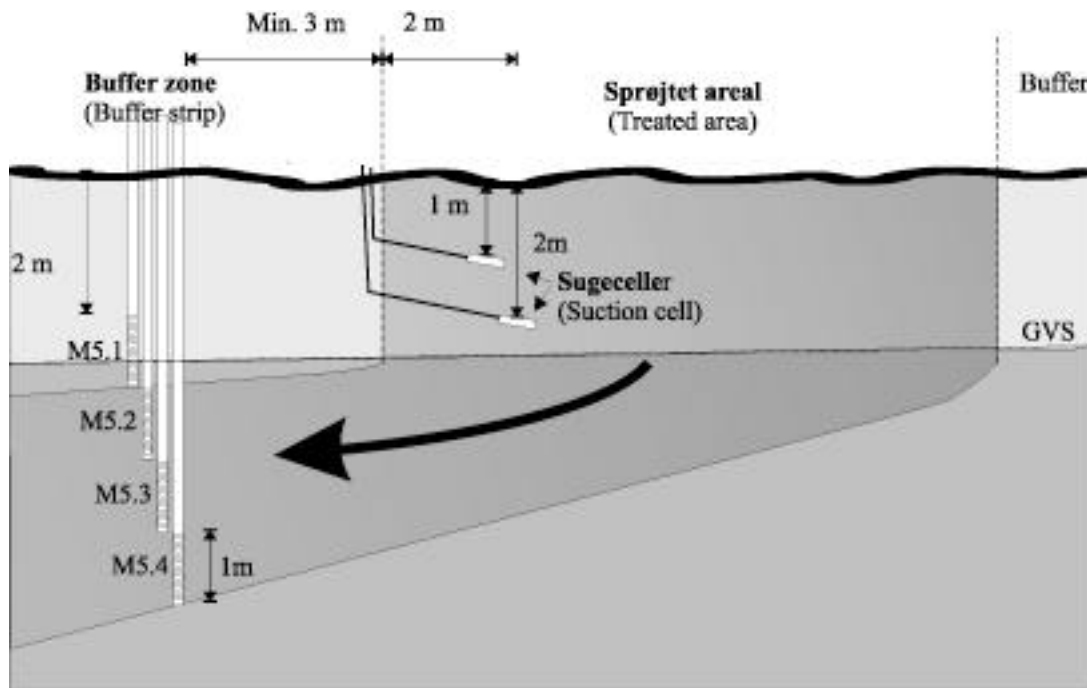
I 1998 blev der iværksat et monitoringsprogram til overvågning af en eventuel udvaskning af pesticid fra dansk landbrug. Programmet har til formål at undersøge, hvorvidt godkendte pesticider - ved regelret brug - udvaskes til grundvandet. Monitoringsprogrammet omfatter i

alt 6 marker, og gennemføres som et samarbejde mellem Danmark og Grønlands Geologiske Undersøgelse (GEUS), Danmarks JordbrugsForskning (DJF) og Danmarks Miljøundersøgelser (DMU).

I det følgende præsenteres resultaterne fra den første dyrkningssæson (fra perioden 1. maj 1999 og frem til 30. juni 2000) fra en af forsøgsmarkerne. Monitoringen foregår fortsat på området, hvorfor der kun er tale om en foreløbig afrapportering.



Figur 1. Placering af prøvetagningsudstyr på forsøgsmarken ved Tylstrup. Localization of the monitoring device at the test site Tylstrup.



Figur 2. Tværsnitsprofil af forsøgsmarken ved Tylstrup. Profile of the test site Tylstrup.

Lokalitetsbeskrivelse

Forsøgsmarken, som i det efterfølgende betegnes Tylstrup, ligger i Nordjylland på Tylstrup Forsøgsstation, DJF. Det dyrkede areal er 70 m bredt og 166 m langt og dækker således 1,08 ha. Der er læhegn langs den østlige og vestlige side af marken. Marken er beliggende på hævet havbund dannet, da Yoldiahavet dækkede Vendsyssel i perioden 15.000-13.000 år før nu. Aflejringerne består hovedsageligt af fint sand, der bliver siltet med dybden. I markens nordøstlige del forekommer mindre indslag af ler og silt. De marine aflejringer er sandsynligvis omkring 20 m tykke og hviler på smeltevandssand. Jorden er en Typibrunsol, og generelt er jorden svagt udviklet med en forbrunet Bv-horisont. Som følge af sandpålejring er det humusholdige pløjelag ekstra tykt i nogle områder. Den dominerende kornstørrelse er finsand med 35% i pløjelaget stigende til 70% i 150 cm dybde. Derudover er der ca. 5% ler og 2% total organisk kulstof i pløjelaget. Grundvandsretningen er vestlig, og vandspejlet har i perioden maj 1999 frem til juli 2000 ligget mellem 3,5 og 4,2 meter under terræn.

Monitering

I april 1999 blev der installeret udstyr til måling af nedbør, jordens vandindhold (TDR) og temperatur. Ydermere blev også installeret udstyr til udtagning af vandprøver fra såvel den umættede som den mættede zone.

I den umættede zone blev der således installeret to "sugecellereder" (S1 og S2) nedstrøms på forsøgsmarken. Hver af disse reder består af fire enkelte sugeceller placeret i henholdsvis en og to meters dybde (figur 1 og 2).

I den mættede zone er der installeret 7 monitoringsreder (figur 1). Hver monitoringsrede indeholder 4 filtre, som hver er 1 m langt. Disse er placeret således, at der kan udtages prøver,

der repræsenterer vand fra de øverste 4 m af grundvandet (figur 2). Alle installationer er placeret uden for forsøgsarealet, således at det behandlede areal er uforstyrret. Yderligere information om instrumenteringen af området fremgår af Lindhardt *et al.* (2001).

Selve analyseprogrammet omfatter analyse af både pesticider og udvalgte metabolitter samt en række uorganiske parametre:

- **Uorganiske analyser:** Fra de 7 monitoringsreder og de 4 grupper af sugeceller udtages der hver måned prøver til analyse for bromid, chlorid, kalium og calcium. Hver fjerde måned analyseres der derudover for en række andre uorganiske parametre.
- **Pesticidanalyser:** Hver måned udtages der prøver til pesticidanalyse fra monitoringsrederne M5 og M6 samt fra sugecellerne placeret i 1 meters dybde. Derudover foretages der fire gange om året en mere intensiv prøvetagning, der omfatter alle sugeceller samt monitoringsrederne M1, M3, M4, M5 og M6.

Dyrkning og sprøjtning

I 1999 blev der dyrket kartofler af sorten Dianella på forsøgsarealet. Der er vandet og udbragt bekæmpelsesmidler svarende til normal praksis (tabel 1). Til beskrivelse af vandtransporten er der i forbindelse med den første sprøjtning endvidere udbragt bromid som sporstof. Bromid (Br⁻) bliver hverken tilbageholdt i jorden (sorberes) eller nedbrudt.

Tabel 1. Sprøjteplan for Tylstrup 1999. The application plan at Tylstrup 1999.

	Dato	Produkt	Dosis, kg/ha
Lægning af kartofler	4. maj 1999	Sort Dianella	2200 kg/ha
Sprøjtning mod ukrudt	25. maj	Sencor	0,2 kg/ha
	25. maj	Afalon	1 l/ha
	7. juni	Sencor	0,15 kg/ha
Udsprøjtning af sporstof	27. maj	Vandig opløsning af KBr	30 kg/ha
Sprøjtning mod trips og bladlus	11. juni	Karate ¹⁾	0,3 l/ha
Sprøjtning mod svamp	22. juni	Dithane DG	2,0 kg/ha
	2. juli	do.	2,0 kg/ha
	7. juli	do.	2,0 kg/ha
	16. juli	do.	2,0 kg/ha
	22. juli	do.	2,0 kg/ha
	3. august	do.	2,0 kg/ha
	20. august	do.	2,0 kg/ha
	30. august	do.	2,0 kg/ha
	9. september	do.	2,0 kg/ha
	14. september	do.	2,0 kg/ha
Vanding	12. september		33 mm
Høst af kartofler	28. oktober		
Såning af vårbyg	29. marts 2000		

1) Sprøjtning med Karate indgår ikke i monitoringsprogrammet. Karate indeholder pyrethroid.

Nedbør

De klimatiske forhold har stor indflydelse på udvaskningen af pesticider til grundvandet. Perioden maj 1999 til juli 2000 må betegnes som meget våd, sammenlignet med normalåret, for såvel området ved Tylstrup som for hele Danmark. Den samlede nedbør var 1047 mm mod forventeligt 768 mm (se tabel 2.). Estimeret ud fra den potentielle fordampning var det samlede nedbørsoverskud i hele perioden fra maj 1999 og frem til juni 2000 på i alt 293 mm.

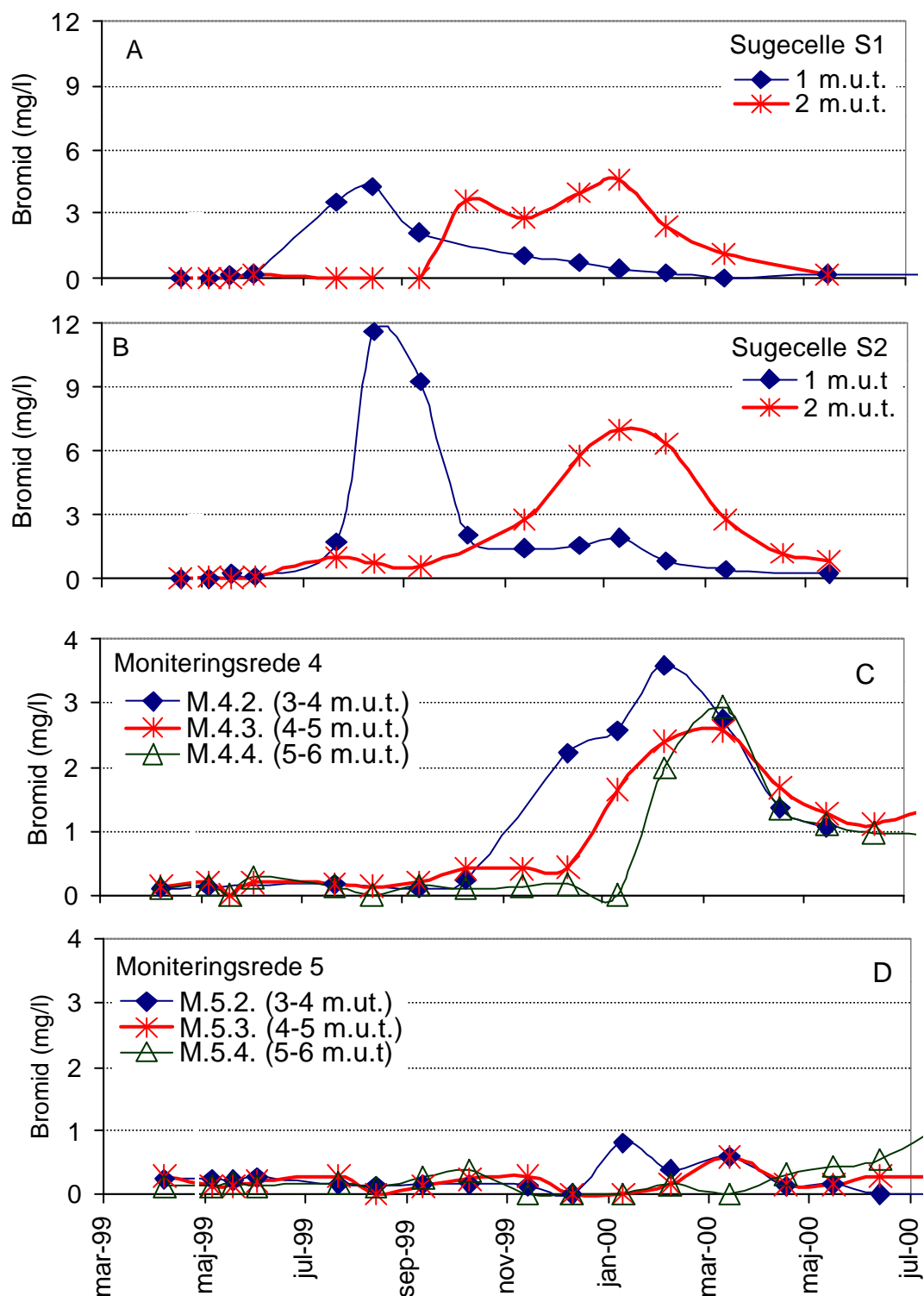
Tabel 2. Nedbør og potentiel fordampning opgjort pr. måned for Tylstrup klimastation i perioden maj 1999 til juni 2000, samt den gennemsnitlige nedbør for klimastationen og for hele Danmark i perioden 1961-1990 (Frich *et al.*, 1997). Monthly precipitation and potential evaporation at station Tylstrup from May 1999 to June 2000, together with the mean precipitation for the station and Denmark for the period 1961-1990.

	maj	jun	jul	aug	sep	okt	nov	dec	jan	feb	mar	apr	maj	jun
	<i>Tylstrup 1999-2000</i>													
Nedbør (mm)	53	148	84	106	79	79	23	99	71	60	60	71	50	64
Pot. fordampning (mm)	89	88	112	90	48	23	8	5	6	12	32	54	98	89
Nedbørsoverskud (mm)	-36	60	-28	16	31	56	15	94	65	48	28	17	-48	-25
	<i>Tylstrup, 1961-1990</i>													
Nedbør (mm)	49	54	63	67	71	73	71	58	49	33	41	36		
	<i>DK 1961-1990</i>													
Nedbør (mm)	48	55	66	67	73	76	79	66	57	38	46	41		

Udvaskningen af bromid

Det valgte monitoringskoncept har vist sig at være brugbart til at beskrive transporten af bromid fra pløjelaget ned til det unge grundvand. Resultaterne muliggør således en beskrivelse af de faktiske strømningsforhold; herunder de heterogene strømningsforhold, der kan forekomme i en ellers relativ homogen sandformation.

I den umættede zone er der - selv indenfor en relativ lille afstand - en vis variation i transporten af bromid (figur 3A og 3B). Gennembruddet af bromid i 1 meters dybde starter i august 1999. Koncentrationerne topper her i midten af september, og for begge grupper af sugeceller fortsætter bromid udvaskningen frem til marts 2000. Gennembruddet i 2 meters dybde starter for alvor i november/december, og som forventet er bromidtoppen her mere bred på grund af diffusion/dispersion.



Figur 3. Koncentration af bromid i den umættede zone (A og B) og i grundvandet nedstrøms forsøgsarealet i de 2 monitoringsreder (C og D). De lodrette søjler angiver udbringningstidspunktet for bromid. Bromide concentration in the unsaturated (A and B) and saturated zone (C og D). The vertical lines indicate the date of bromide application.

I den mættede zone vidner koncentrationsprofilerne om en betydelig variation i de hydrauliske forhold. Således er der indtil juni 2000 kun set et tydeligt gennembrud af bromid i monitoringsreden M4. Kun i enkelte af de øvrige filtre ses en mindre påvirkning i form af forhøjet koncentration på op til 1 mg/l i enkelte målinger. Dette er eksempelvis tilfældet i filter M5.1. (figur 3D). Gennembruddet i det øverste filter i M4 starter i løbet af december/januar (prøven fra december er desværre gået tabt på grund af metodemæssige problemer) og topper i begyndelsen af marts. Et år efter udbringningen af bromid er der stadig tydeligt forhøjede koncentrationer på 1-1,3 mg/l. I de to andre filtre i M4, som sidder henholdsvis 4-5 og 5-6 meter under terræn, ses der et tilsvarende gennembrud dog med en forsinkelse på henholdsvis 1 og 2 måneder.

Det skal i den forbindelse nævnes, at baggrundskoncentrationen af bromid på Tylstrup lokaliteten ligger på $0,23 \text{ mg/l} \pm 0,06 \text{ mg/l}$. Koncentrationer under $0,4 \text{ mg/l}$ kan således ikke adskilles fra baggrundskoncentrationen.

De hydrauliske forhold opstrøms M4 synes at muliggøre en væsentlig hurtigere transport af bromid end på resten af området. De geologiske profiler, som er beskrevet i forbindelse med etableringen, vidner således om tilstedeværelsen af erkendbare siltlinser opstrøms for M4. Disse siltlinser kan meget vel forårsage en langt hurtigere lateral transport af bromid hen imod M4. Det relativt hurtige gennembrud af bromid i M4 set i forhold til sugecellerne 2 meter under terræn indikerer endvidere, at der muligvis forekommer præferentiel strømning på visse dele af marken, hvorimod matrix-flow synes at være dominerende i området ved de to grupper af sugeceller.

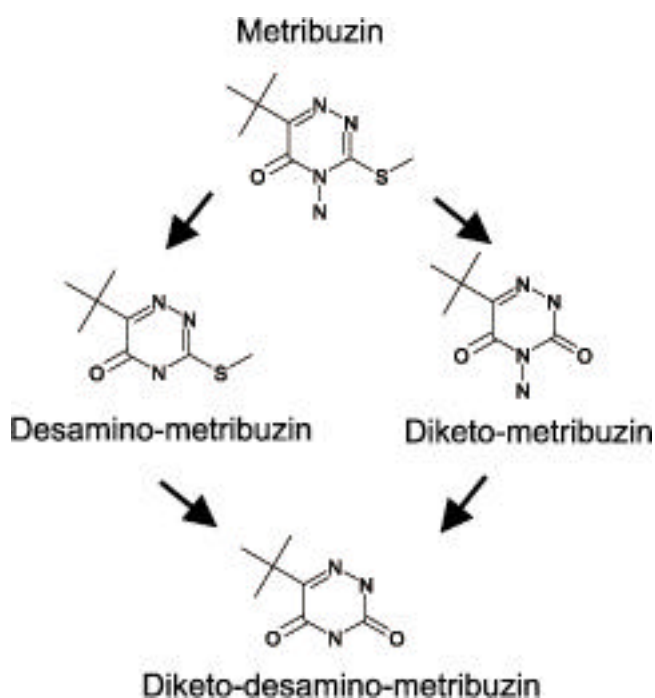
Det er endnu for tidligt at konkludere endeligt på udvaskningen af bromid i den mættede zone, idet transporten til grundvandsmonitoringsrederne tydeligvis vil tage mere end 1 år. En endelig fortolkning vil tillige kræve, at der opstilles en numerisk model, som integrerer vand- og stoftransporten.

Udvaskningen af pesticider og nedbrydningsprodukter

I løbet af dyrkningssæsonen 1999 er der anvendt 4 pesticider på området, hvor udvaskningen af de 3 er fulgt:

- *Mancozeb*, som er aktivstoffet i Dithane DG, hydrolyseres relativt hurtigt. Stoffet udgør i sig selv derfor ingen risiko for grundvandet. Ved nedbrydning dannes imidlertid ETU (ethylenethiourea) som et mellemprodukt. Der har været rejst tvivl om ETU nedbrydes tilstrækkeligt hurtigt under danske forhold til ikke at udgøre en risiko for grundvandet. ETU forventes ikke at sorbere til jorden eller grundvandssedimenterne, hvorfor det forventes at blive transporteret med samme hastighed som bromiden. På Tylstrup lokaliteten er der kun påvist ETU i enkelte prøver fra sugecellerne, hvor de fundne koncentrationer lå i niveauet $0,03 \text{ } \mu\text{g/l}$.
- *Linuron*, som er aktivstoffet i Afalon, er ikke målt i nogen af de udtagne prøver. Stoffet har en relativt høj K_{oc} værdi og transporteres derfor væsentlig langsommere end bromid. En endelig konklusion vedrørende udvaskningen af linuron må derfor afvente de næste års resultater.

- *Metribuzin*, som er aktivstoffet i Sencor, forventes at være relativt mobilt. Udover selve stoffet kan der også ske en udvaskning af tre nedbrydningsprodukter (figur 4). Udover i 2 prøver fra sugecellerne er der ikke registreret udvaskning af metribuzin. Derimod er der i prøver fra alle 4 grupper af sugeceller målt indhold af nedbrydningsprodukterne diketo-metribuzin og desamino-diketo-metribuzin. Der er ikke registreret indhold af desamino-metribuzin, hvilket peger på, at nedbrydning på denne lokalitet primært følger den ene af de to nedbrydningsveje.



Figur 4. Nedbrydningsvejen for metribuzin. Degredation path for metribuzin.

Koncentrationsniveauet for de to nedbrydningsprodukter varierer væsentligt sugecellegrupperne imellem. Desamino-diketo-metribuzin forekommer i koncentrationer op til 2,1 $\mu\text{g/l}$, hvorimod den maksimale koncentration af diketo-metribuzin er 0,7 $\mu\text{g/l}$.

I den ene gruppe af sugeceller ses starten på gennembruddet (1 meter under terræn) af desamino-diketo-metribuzin i december 1999, 3 til 4 måneder efter bromid (figur 5A). I den anden gruppe af sugeceller (1 meter under terræn) forekommer et mindre markant gennembrud, hvor koncentrationen igennem hele vinteren 1999/2000 ligger omkring 0,2 $\mu\text{g/l}$ (figur 5C). Gennembruddet i 2 meters dybde forekommer noget senere, og koncentrationsniveauet er her noget lavere (figur 5B og 5D). Hvorvidt det lavere koncentrationsniveau skyldes en yderligere nedbrydning eller blot om en udjævning af toppen vides endnu ikke. Det bør bemærkes, at der kun udtages prøver 4 gange pr. år fra disse, mens der i sugecellerne i 1 meters dybde udtages prøver hver måned.

I grundvandet ses en hyppig forekomst af diketo-metribuzin og desamino-diketo-metribuzin (se tabel 3). De forekommer i alle de filtre, hvor der er målt for dem, dog med varierende koncentrationer. De højeste koncentrationer forekommer i de 2 dybeste filtre i M6. Disse to filtre er ikke påvirket af bromid, hvorfor disse nedbrydningsprodukter givetvis

stammer fra tidligere behandlinger med metribuzin. Selve marken har da også gennem de sidste 10 år været behandlet 4 gang med Sencor sidste gang tilbage i 1994 hvortil kommer, at der også på marker opstrøms forsøgsarealet kan være foregået sprøjtninger med Sencor.

Det er endnu for tidligt at konkludere, i hvilket omfang metribuzin behandlingen foretaget i 1999 påvirker grundvandet, idet transporten til filtrene tydeligvis vil tage mere end 1 år. Den endelige konklusion må derfor afvente næste års resultater.

Det skal pointeres, at der ikke forelå nogen kommerciel analysemetode for nedbrydningsprodukter fra metribuzin i Danmark, da monitoringen startede. Resultaterne frem til december 1999 skal derfor tages med forbehold. Detektionsgrænsen er 0,02 µg/l, men har i de viste prøver ligget på op til 0,05 µg/l.

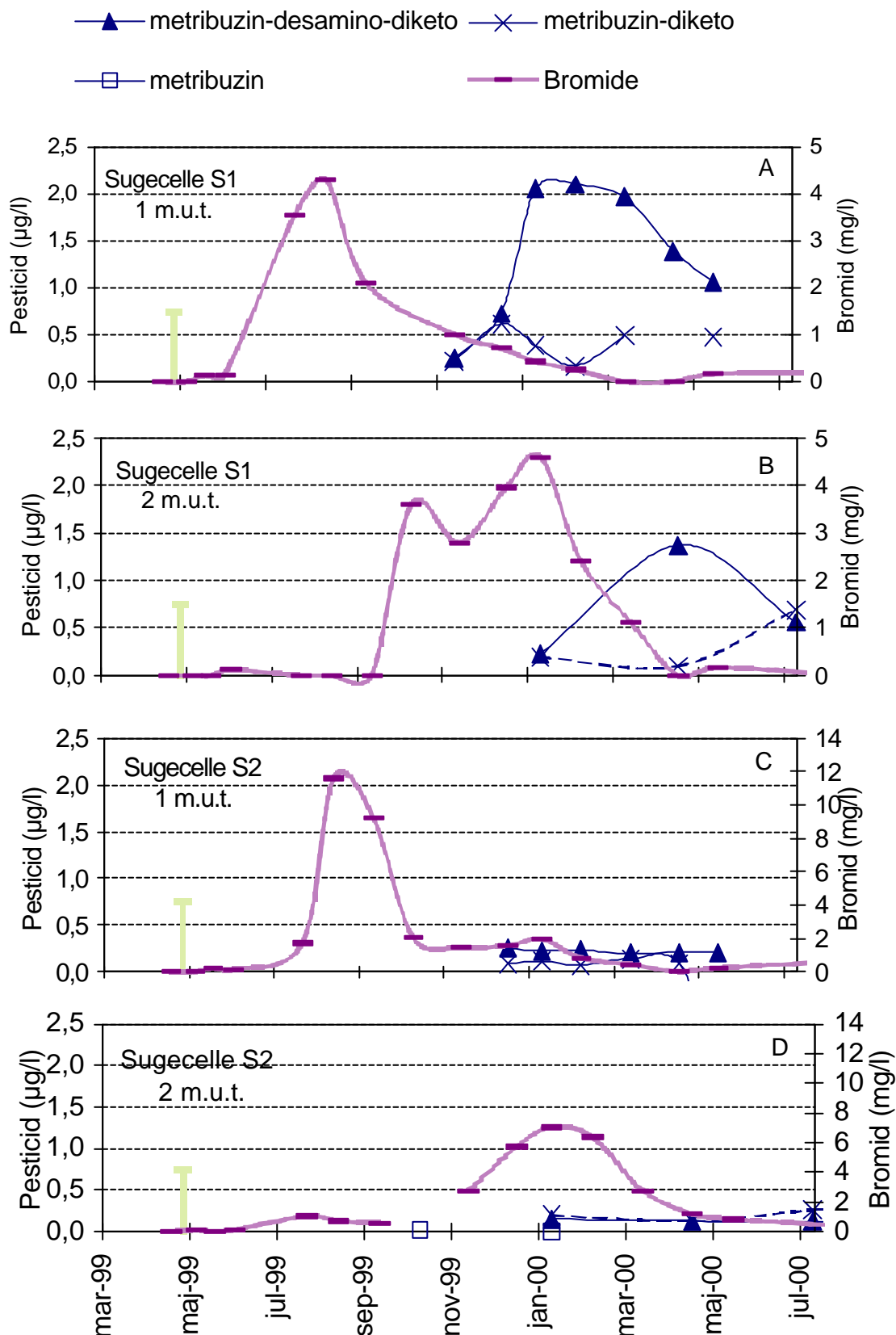
Tabel 3. Koncentrationen af desamino-diketo-metribuzin og diketo-metribuzin i grundvand (µg/l). Groundwater concentration of desamino-diketo-metribuzin and diketo-metribuzin (µg/l).

Moniteringsrede Filter dybde (m.u.t)	M1			M3			M4			M5			M6		
	3-4	4-5	5-6	3-4	4-5	5-6	3-4	4-5	5-6	3-4	4-5	5-6	3-4	4-5	5-6
Desamino-diketo-metribuzin															
Screening	*	*	***	*						*	*	***	*		
09-sep-99										<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
04-nov-99	<0,2	<0,2	*	<0,2	*	<0,2	<0,2	<0,2	*	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
08-dec-99										0,08	0,04	0,04	0,07	0,07	0,05
04-jan-00										0,06	0,02		0,05	0,06	0,06
03-feb-00	0,04	0,03	0,09	0,04	0,03	<	0,03	0,04		0,02	<	<	0,02	0,02	0,02
02-mar-00										<	0,02	0,02	0,04	0,05	0,03
06-apr-00										<	<	<	0,03	0,02	0,02
10-maj-00	0,05	0,02	0,08	<	<	<	0,04	0,04	0,03	<	<	<	<	0,02	0,03
07-jun-00										<	<	<	<	0,05	<
05-jul-00											<	<		<	<
Diketo-metribuzin															
Screening	*	*	***	***						*	*	*	*		
09-sep-99										<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	*	*
04-nov-99	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	*	<0,2
08-dec-99										<	0,06	0,23	0,33	0,32	0,33
04-jan-00										<	<		<	0,13	0,06
03-feb-00	0,10	0,07	0,19	0,09	0,12	0,14	0,14	0,17		0,06	0,07	0,10	0,19	0,19	0,20
02-mar-00										<	0,03	0,07	0,10	0,10	0,16
06-apr-00										<	0,04	0,06	0,10	0,17	0,20
10-maj-00	0,06	0,04	0,08	0,08	<	<	0,11	0,08	0,12	<	<	0,08	0,10	0,13	0,09
07-jun-00										<	<	<	0,09	0,06	
05-jul-00											<	0,07		0,17	0,31

***) Positive prøver i intervallet 0,1 - 0,5 µg/l

*) Positive prøver i intervallet 0,05 - 0,5 µg/l

<) Under detektionsgrænsen, der - hvis intet andet er angivet - ligger mellem 0,02 og 0,05 µg/l



Figur 5. Koncentrationen af desamino-diketo-metribuzin, diketo-metribuzin samt bromid i sugeceller. Concentration of desamino-diketo-metribuzin, diketo-metribuzin and bromide in suction cups.

Foreløbig konklusion

Udfra det første års monitorering på Tylstrup lokaliteten kan der drages følgende konklusioner:

- Det anvendte monitoringskoncept vurderes at være velegnet til at følge udvaskning af pesticider eller deres nedbrydningsprodukter på denne mark. Det har således været muligt at erkende de varierende strømningsforhold, der forekommer i en ellers relativt homogen sandformation. Der skal dog ske en udbygning med dybere filtre, så der kan måles på det grundvand, der forekommer mere end 6 meter under terræn.
- Inden for det første år er der ikke set tegn på udvaskning af ETU, et mobilt nedbrydningsprodukt fra mancozeb eller af linuron. Sidstnævnte stof er imidlertid relativt stærkt sorberende og transporteres derfor langsomt. En endelig konklusion vedrørende udvaskningen af linuron må derfor afvente de næste års resultater.
- To nedbrydningsprodukter fra metribuzin; diketo-metribuzin og desamino-diketo-metribuzin udvaskes til 1 m's dybde i koncentrationer, der ligger væsentligt over 0,1 µg/l. Selv i 2 m's dybde forekomme disse stoffer i koncentrationer over 0,1 µg/l. Nedbrydningsprodukterne vurderes endnu ikke nået ned til grundvandet, som forekommer 3-4 meter under terræn.
- Tidligere behandling med metribuzin har imidlertid givet anledning til en vis grundvandsforurening. Specielt diketo-metribuzin forekommer i høje koncentrationer op til 0,33 µg/l.

Monitoreringen foregår stadig, hvorfor det er for tidligt at komme med en endelig konklusion. Før en sådan kan fremkomme, vil det tillige være nødvendigt med en grundig evaluering af resultaterne bl.a. gennem modelsimulering af udvaskningen.

Litteratur

- Frich P Rosenørn, Madsen H & Jensen JJ. 1997. Observed Precipitation in Denmark, 1961-90. Danish Meteorological Institute.*
- Lindhardt B, Olsen P & Grant R. 2000. Varslingssystem for udvaskning af pesticider til grundvand. Danske Planteværnskonference 2000.*
- Lindhardt B, Olsen P, Abildtrup CH, Vosgerau H, Graversen P, Torp S, Iversen BV, Plauborg F, Jørgensen O & Rasmussen P. 2001. The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme: Site Characterization and Monitoring Design, 1999. GEUS, København.*