

Occurrence and behavior of pesticides during storm water infiltration

Doctoral Thesis

Author(s):

Bucheli, Thomas D.

Publication date:

1997

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001904225>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. ETH ex. B

Diss. ETH No. 12414

**OCCURRENCE AND BEHAVIOR OF PESTICIDES
DURING STORM WATER INFILTRATION**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZÜRICH

for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by

THOMAS DANIEL BUCHELI
Dipl. Natw. ETH
born November 9, 1967
citizen of Zürich and Schwarzenberg (LU)

accepted on recommendation of
Prof. Dr. R. P. Schwarzenbach, examiner
Prof. Dr. R. Herrmann, co-examiner
Dr. S. R. Müller, co-examiner



Zürich, 1997

Summary

In recent years, artificial infiltration of storm water (rainwater from impervious areas, such as roads, and roofs) has become increasingly important in urban areas, as it reduces the overloading of sewer systems, and prevents the unwanted dilution of wastewaters. Furthermore, it supports the local natural water cycle in heavily populated regions by recharging the groundwater. Because of these benefits, direct infiltration of unpolluted storm waters is even enforced by Swiss legislation. However, the present uncertainties on the quality of storm waters, and in particular, of roof runoff waters, render the principle of storm water infiltration somewhat ambiguous. The major goal of this work was to contribute to the still rather scarce knowledge on the occurrence and behavior of pesticides and nitrophenols (NPs) in storm water infiltration systems.

For this purpose, an analytical method was developed for the routine simultaneous determination of neutral and acidic pesticides at the low ng/L concentration level in natural waters. It has been validated for, and applied to three important pesticide classes, namely the triazines (e.g., atrazine, and its primary metabolites desethylatrazine, and deisopropylatrazine), the acetamides (e.g., alachlor, metolachlor, and dimethenamid), and the phenoxy acids (e.g., 2,4-D, dichlorprop, and mecoprop). Additionally, a new solid phase extraction material consisting of conglomerated clay minerals (CCMs) was designed that proved to be specifically suited for the selective extraction of nitroaromatic compounds (NACs, and other planar aromatic compounds with electron withdrawing substituents) from aqueous solutions. A fully automated analytical method, using CCMs and online SPE-HPLC, was established for the analysis of selected NPs (e.g., DNOC, and 2,4-DNP), nitrotoluenes (NTs) and nitrobenzenes (NB, e.g., TNT, 4-A-2,6-DNT, and 1,3-DNB) in natural waters.

These analytical tools allowed to trace a set of important pesticides in rainwater, runoff from different types of roofs, and percolating waters during artificial storm water infiltration. From various field studies, the following main results were obtained: the investigated pesticides were mainly present in rainwater during their application period (March to June for most compounds). Atrazine was by far the most important pesticide, and its concentration in rainwater surpassed the Swiss, and EC drinking water standards for single compounds of 100 ng/L several times. Atmospheric deposition mainly occurred in a first flush manner, i.e., with highest concentrations at the begin of a rain event. Pesticide occurrence in roof runoff was found to be heavily influenced by the type of roof. Whereas the pesticide runoff from roofs with little storage capacity usually mirrored the atmospheric washout dynamics, particularly the flat roofs had a strongly equalizing effect on the deposition pattern. The concomitant determination of pesticide

concentrations in roof runoff, and percolating waters of a storm water infiltration site revealed that no significant elimination of these compounds took place on their way into the subsurface.

Annual pesticide loads in rainwater in Switzerland were found to be within the range of a few percent of the applied amount at most. The pesticide load discharged from the atmosphere via roof runoff and artificial storm water infiltration into the subsurface may locally reach a similar order of magnitude as the groundwater pesticide charge in agricultural areas.

NPs were found to occur regularly in rainwaters at concentrations that frequently exceeded the drinking water standards. Also, the annual loads that locally may be transported into the subsurface by storm water infiltration are assumed to be significantly higher for NPs than for pesticides.

Flat roofs equipped with bituminous membranes containing the root protection agent Preventol® B 2 were found to permanently deliver (R,S)-mecoprop. This herbicide was measured in the respective roof runoffs in concentrations of usually 1 to 30 µg/L. Local annual loads in storm water infiltration sites were estimated to reach numbers that equal the amounts used in agriculture, i.e., around 1 kg/ha.

Based on these results, the investigated compounds may be divided into three different categories with regard to their significance for storm water infiltration:

1) Atmospherically delivered pesticides are, even though the respective storm waters do not meet the drinking water standards at times, not likely to cause a significant pollution problem within storm water infiltration sites.

2) Atmospherically delivered NPs, however, may, in terms of occurrence, concentrations, and annual loads, be of significant environmental concern, especially when considering the aggravating characteristics of storm water infiltration sites, such as the concentration of atmospheric loads, and the accelerated passage of the subsurface.

3) Roof delivered (R,S)-mecoprop must be attributed maximal relevance with respect to storm water infiltration and groundwater contamination potential. Concentrations, and annual loads exceed the ones of the atmospherically delivered pesticides by up to 1000 fold.

These findings lead to the conclusion that, when designating contribution areas around drinking water wells or springs, as suggested by experts, storm water infiltration sites should be specifically evaluated.

Zusammenfassung

Während der letzten Jahre hat die künstliche Versickerung von Meteorwasser (auf versiegelte Flächen fallender Niederschlag) insbesondere in dicht besiedelten Gebieten an Bedeutung gewonnen, da sie die Überlastung der Kanalisationsanlagen reduziert und die unerwünschte Verdünnung von Abwässern verhindert. Des weiteren unterstützt sie den natürlichen lokalen Wasserhaushalt durch die Grundwasserneubildung. Aufgrund dieser Vorteile ist die Versickerung von unverschmutztem Meteorwasser in der Schweiz gesetzlich vorgeschrieben. Wegen der bestehenden Ungewissheit über die Qualität von Meteor-, und im speziellen von Dachwasser, bleibt ihre Anwendung jedoch zwiespältig. Das hauptsächliche Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb, einen Beitrag zum Verständnis des Auftretens und Verhaltens von Pestiziden und nitroaromatischen Substanzen (NAS) in Meteorwasserversickerungsanlagen zu leisten.

Zu diesem Zweck wurde eine spurenanalytische Methode zur gemeinsamen Bestimmung von neutralen und sauren Pestiziden in natürlichen Wässern entwickelt. Sie wurde für drei wichtige Pestizidklassen validiert und angewendet, nämlich für die Triazine (z. Bsp. Atrazin, sowie seine wichtigsten Abbauprodukte Desethylatrazin und Desisopropylatrazin), die Acetamide (z. Bsp. Alachlor, Metolachlor und Dimethenamid) und die Phenoxyalkansäuren (z. Bsp. 2,4-D, Dichlorprop und Mecoprop). Des weiteren wurde ein neues Festphasenextraktionsmaterial auf der Basis von Tonmineralien entwickelt, welches sich besonders zur selektiven Extraktion von NAS und anderen planaren aromatischen Verbindungen mit elektronenziehenden Substituenten eignet. Die Verwendung dieses Materials in einer online SPE-HPLC Methode ermöglichte eine vollautomatische Analyse von ausgewählten Nitrotoluolen und Nitrobenzolen (z.Bsp. TNT, 4-A-2,6-DNT und 1,3-DNB), sowie Nitrophenolen (NP, z.Bsp. DNOC und 2,4-DNP).

Diese analytischen Methoden erlaubten, eine Reihe wichtiger Pestizide im Regen, verschiedenen Dachabflüssen, sowie in Sickerwässern während der künstlichen Versickerung von Meteorwasser zu verfolgen. Diverse Feldstudien ergaben folgende Resultate: Die untersuchten Pestizide traten hauptsächlich während ihrer jeweiligen Applikationsperiode (März bis Juni) im Regenwasser auf. Atrazin war bei weitem das wichtigste Pestizid. Seine Konzentration überschritt mehrmals den schweizerischen Trinkwasser-Toleranzwert, sowie den Trinkwasser-Grenzwert der EU von jeweils 100 ng/L. Die atmosphärische Deposition der untersuchten Pestizide erfolgte grösstenteils mit maximalen Konzentrationen zu Beginn eines Regenereignisses, d.h. über einen First Flush. Das Auftreten der Pestizide im Dachabfluss war stark abhängig vom

untersuchten Dachtyp. Während Dächer mit geringer Speicherkapazität die Dynamik der atmosphärischen Deposition der Pestizide in ihrem Abfluss widerspiegeln, bewirkten insbesondere Flachdächer eine Dämpfung des Konzentrationsverlaufes. Die gleichzeitige Analyse von Pestiziden im Dachabfluss und in Sickerwässern einer Meteorwasserversickerungsanlage ergab, dass während der Infiltration keine signifikante Elimination dieser Verbindungen stattgefunden hatte.

Geschätzte jährliche Pestizidfrachten im Regen lagen in der Schweiz im Bereich von wenigen Prozent des landwirtschaftlichen Verbrauchs. Die Fracht, welche aus der Atmosphäre über Dachabflüsse und künstliche Meteorwasserversickerung in den Untergrund gelangt, könnte lokal in derselben Grössenordnung liegen wie die Pestizidfracht einer vergleichbaren landwirtschaftlichen Fläche.

Messungen der NP im Regenwasser ergaben, dass diese regelmässig in Konzentrationen auftraten, welche die Trinkwasser-Toleranzwerte überschritten. Ausserdem waren die abgeschätzten jährlichen Frachten, die lokal über die Meteorwasserversickerung in den Untergrund gelangen können, deutlich höher als diejenigen der untersuchten Pestizide.

Flachdächer, die mit Bitumenbahnen ausgerüstet waren, welche das Wurzelschutzmittel Preventol® B 2 enthielten, setzten permanent (R,S)-Mecoprop frei. Dieses Herbizid wurde in den entsprechenden Dachabflüssen in Konzentrationen zwischen 1 und 30 µg/L gemessen. Die Frachten, welche über die entsprechenden Versickerungsanlagen in den Untergrund gelangten, wurden auf bis zu 100 % der landwirtschaftlich ausgebrachten Menge geschätzt, d.h. ca. 1 kg/ha.

Aufgrund dieser Resultate können die untersuchten Substanzklassen hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Meteorwasserversickerung in drei Kategorien unterteilt werden:

1) Atmosphärisch deponierte Pestizide werden, auch wenn sie während der Anwendungsperiode die Trinkwasser-Toleranzwerte im Regenwasser überschreiten können, die Grundwasserqualität im Einzugsgebiet von Meteorwasserversickerungsanlagen kaum beeinträchtigen.

2) Atmosphärisch deponierte NP können hingegen aufgrund ihres ganzjährigen Auftretens in vergleichsweise hohen Konzentrationen und der daraus resultierenden Frachten von einer gewisser Umweltrelevanz sein. Dies insbesondere wegen der spezifischen Eigenheiten von Versickerungsanlagen, wie der Aufkonzentrierung der atmosphärischen Frachten, und der beschleunigten Infiltration.

3) Spezielle Bedeutung kommt dem Herbizid (R,S)-Mecoprop aus Flachdächern zu. Ihm muss von allen untersuchten Substanzen in den entsprechenden Versickerungsanlagen das höchste Grundwasser-Gefährdungspotential zugewiesen

werden. Konzentrationen und jährliche Frachten übertreffen diejenigen der atmosphärisch deponierten Pestizide um einen Faktor von bis zu 1000.

Aufgrund dieser Resultate lässt sich folgern, dass bei der Festlegung von Zuströmbereichen um Trinkwasserfassungen, wie sie von Experten vorgeschlagen wird, auch Meteorwasserversickerungsanlagen berücksichtigt und überprüft werden sollten.