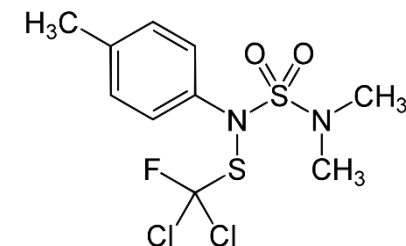


ATV Vintermøde 2023

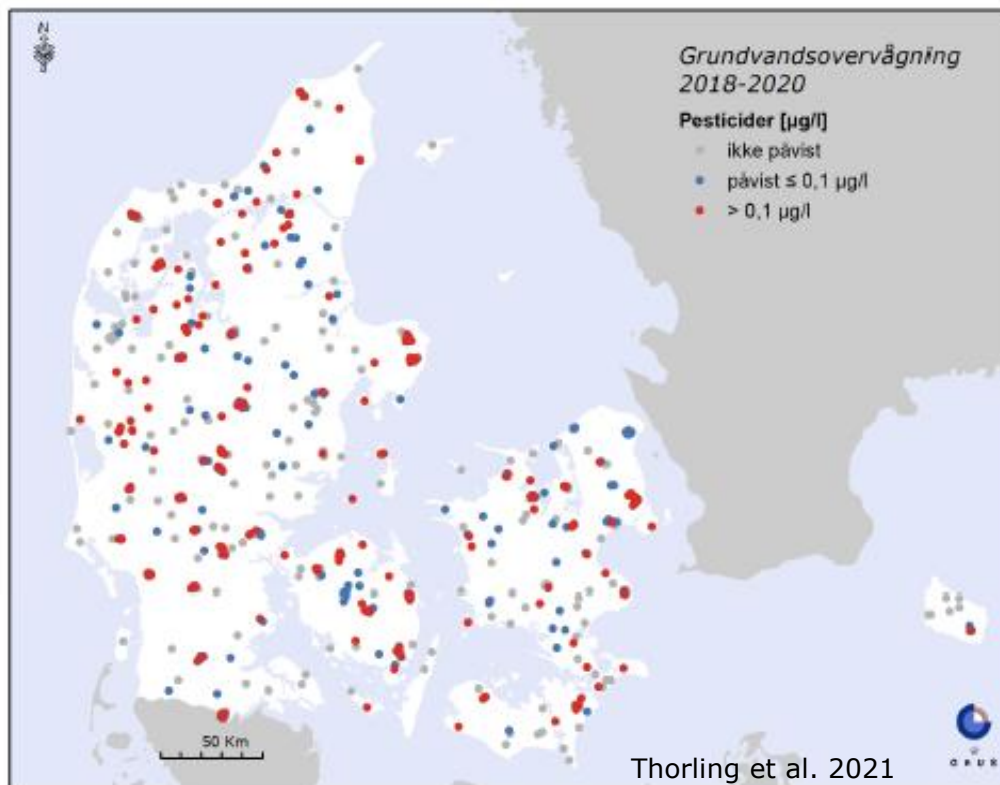
Annika S. Fjordbøge, Klaus Mosthaf, Josefine L.G. Hansen, Majken Frederiksen, Poul L. Bjerg

Pesticidstoffers skæbne i moræneneler – en kilde til langvarig udvaskning

Pesticidfund i grundvandsovervågningen



- Omkring 40% af GRUMO indtag har fund af ét eller flere enkeltstoffer over 0,1 µg/L
- Nedbrydningsprodukter fra pesticider der ikke har haft godkendt anvendelse i en årrække er blandt de hyppigst fundne i grundvandet



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-dimethylsulfamid)	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
MDPC (methyl-desphenyl-chloridazon)	16,4	6,4	Metribuzin-desamino-diketo	1,5	0,1
Atrazin, desisopropyl-	7,0	0,6	DEIA	1,5	0,2
CTAS (chlorothalonilamid sulfonsyre R417888)	4,3	1,3	Alachlor ESA	1,5	0,1
Atrazin, desethyl-	3,8	0,4	Dimethachlor ESA	1,4	0,5
Atrazin	3,6	0,4	4-CPP	1,3	0,2
Bentazon	3,4	1,3	CTAS (chlorothalonilamid-sulfonsyre)	1,2	0,1
Metribuzin-desamino-diketo	2,8	0,4	Hexazinon	1,2	0,2
(2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre ^a	2,8	0,8	Mechlorprop	1,1	0,1
CGA 62826	2,6	0,6	Metazachlor ESA	0,9	0,5
Dimethachlor ESA	2,1	0,4	2,6-DCPP (2-(2,6-dichlor-phenoxy)propionsyre)	0,9	0,1

Formål og fokus

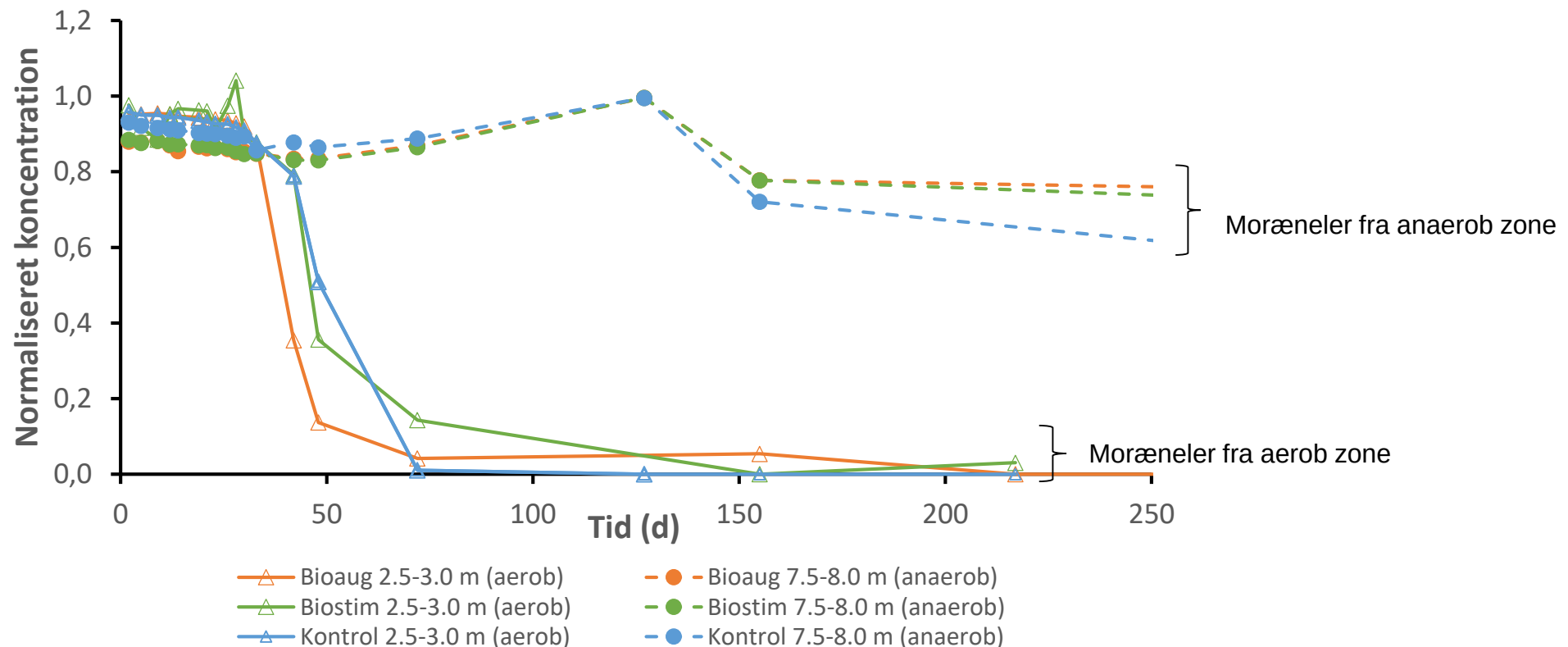
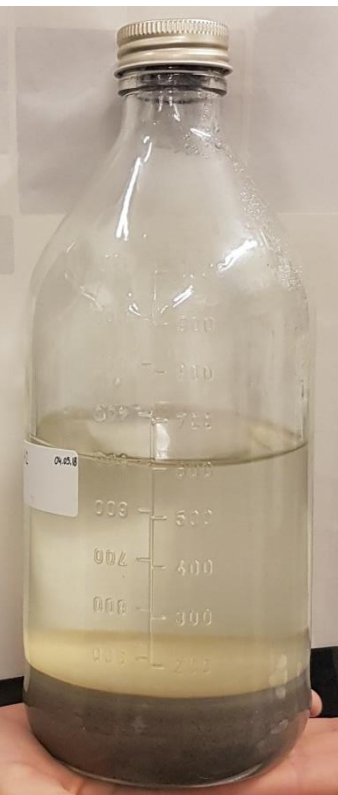
- Opnå en bedre forståelse af udbredelsen af pesticidstofferne i moræneleren og de relaterede processer i forhold til nedbrydning og forsinkelse
 - stor betydning for undersøgelser og risikovurdering
- Fokus er på nogle af de pesticidstoffer der ikke har haft godkendt anvendelse de seneste årtier, men som ligger i top 10 over de mest fundne pesticidstoffer i grundvandet
 - Chloridazon og nedbrydningsproduktet desphenyl chloridazon anvendes som et gennemgående eksempel

Konceptuel forståelse af pesticidpunktkilder

- Nogle af udfordringerne:
 - Mangel på data (nedbrydning, sorption) under forhold relevante for pesticidernes skæbne i punktkilder (ikke landbrugsjorde)
 - Analytiske mangler – kommercielle jordanalyser kun for nogle stoffer og med relativt høje detektionsgrænser
 - Mangel på målte tidsserier til forståelse af tidshorisonten for pesticidpåvirkningen af grundvandsressourcen
- Igangværende samarbejdsprojekter der inkluderer:
 - Laboratorieforsøg for at bestemme parametre af betydning for pesticiders skæbne i moræneler (sorption/desorption, nedbrydning) og udvikle analysemetoder
 - Feltundersøgelser til bestemmelse af den vertikale fordeling i moræneleren
 - Modellering med henblik på den tidsmæssige udvikling i udbredelsen

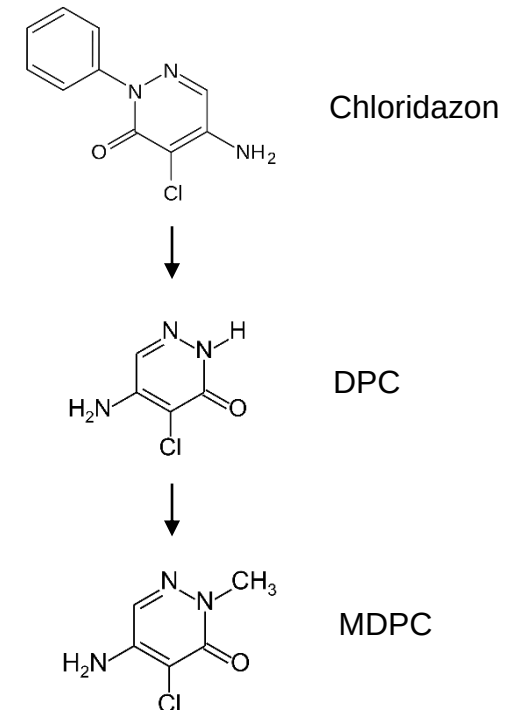
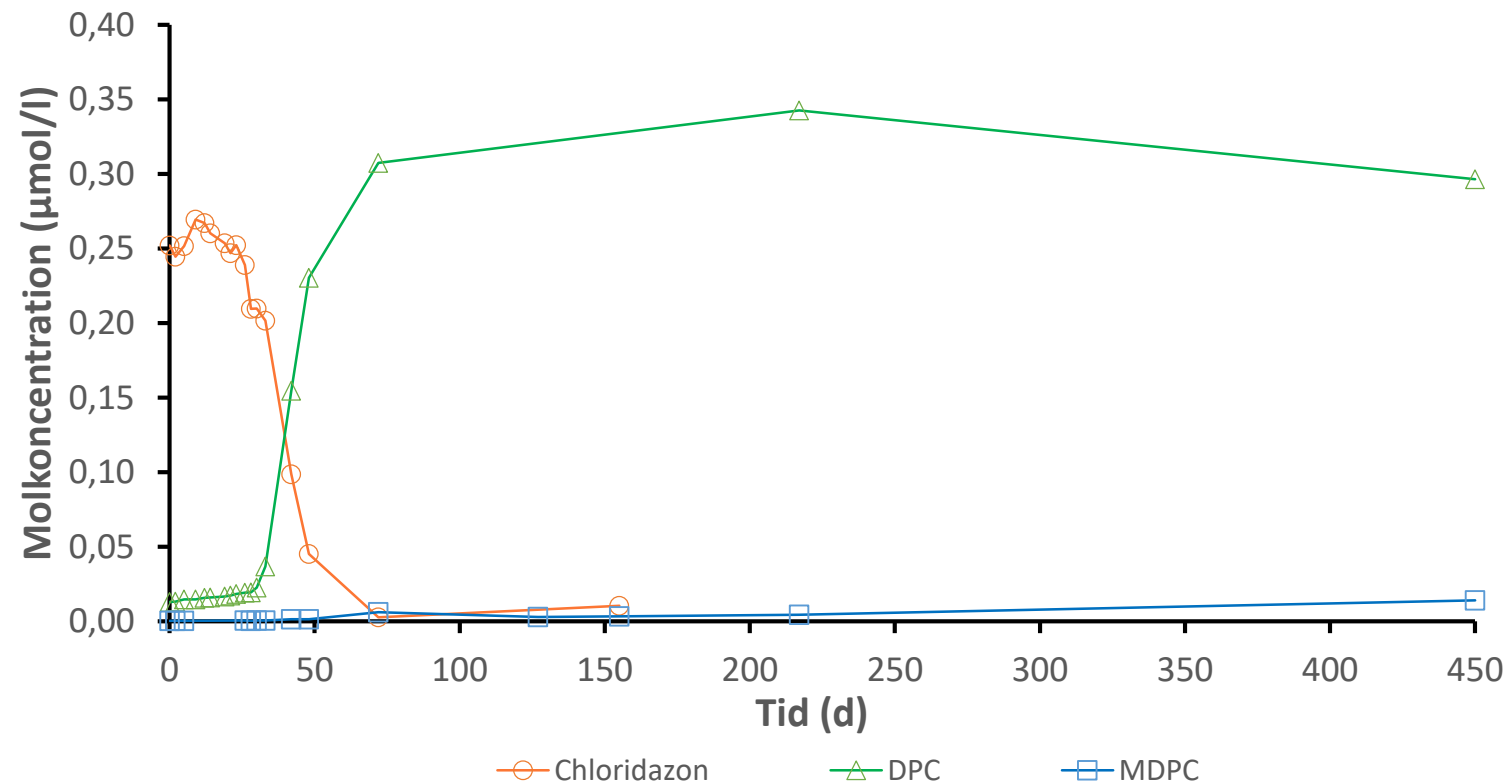
Nedbrydning i moræneler (chloridazon)

- Hurtig nedbrydning af chloridazon (efter lagfase) i moræneler fra den aerobe zone
- Ingen nedbrydning af chloridazon i moræneler fra den anaerobe zone
- Begrænset effekt af bioaugmentering (MOB) eller stimulering (ilt, metan)



Nedbrydning i moræneler (chloridazon)

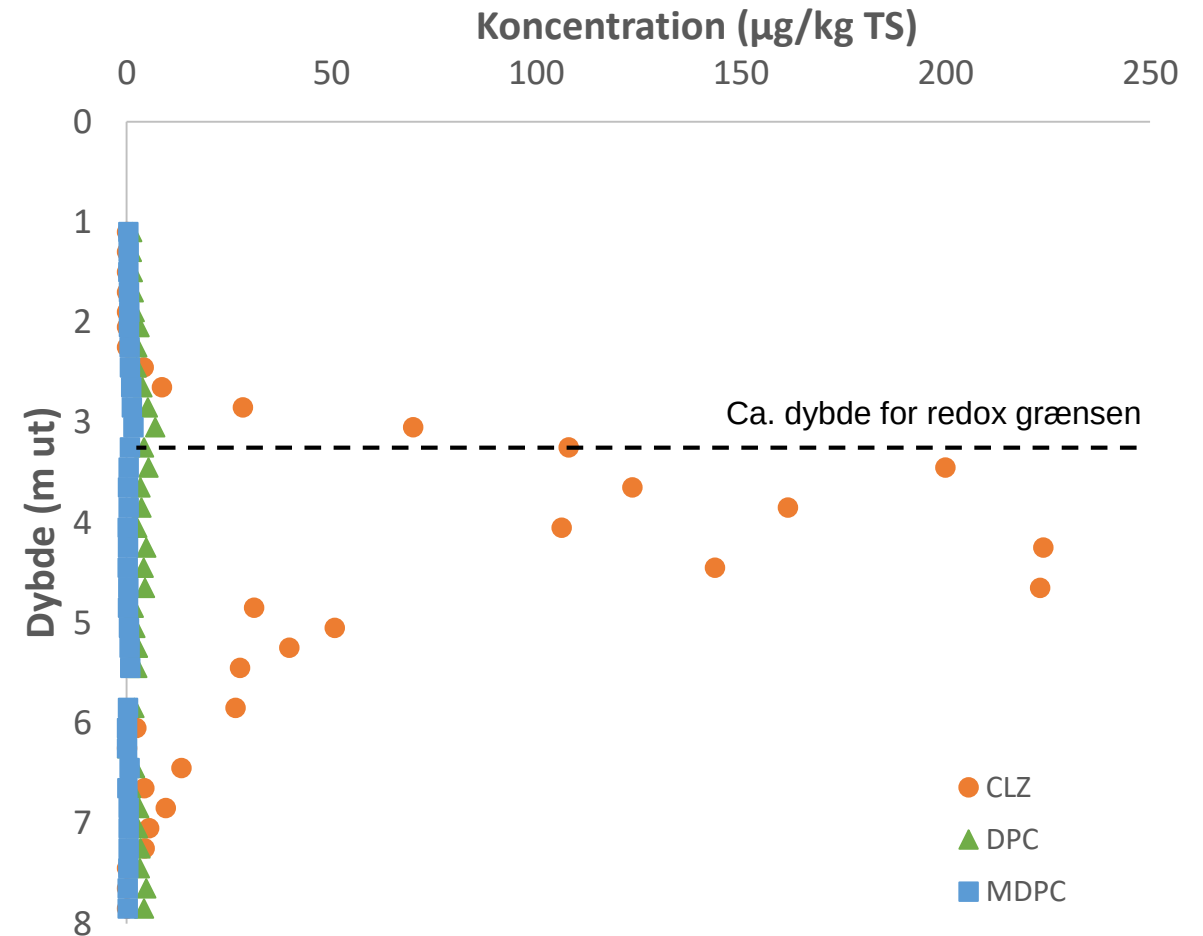
- Fuld omdannelse til DPC
- Meget langsom videre omdannelse til MDPC
 - også i forsøg med DPC som udgangspunkt (stimuleret ilt, metan, ammonium)



Nedbrydning i punktkilde (chloridazon)

Feltobservationer ved redox grænsen

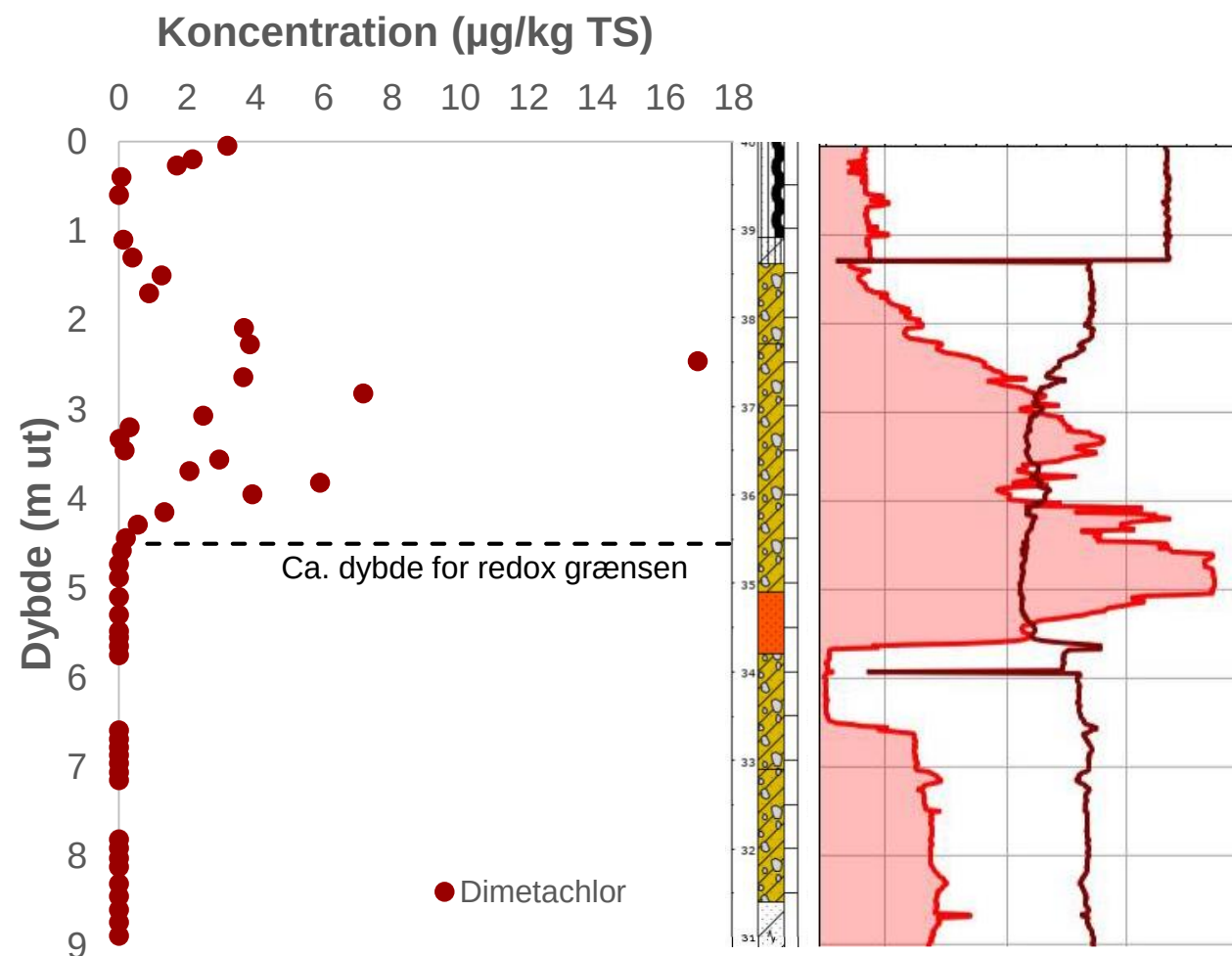
- Begrænsede koncentrationer af chloridazon under aerobe forhold
 - heller ikke fundet i den aerobe zone på andre lokaliteter
- Top med høje koncentrationer af moderstoffet umiddelbart omkring/under redoxgrænsen
- Stemmer overens med observationerne fra nedbrydningsforsøgene



Nedbrydning i punktkilde (dimethachlor)

Feltobservationer

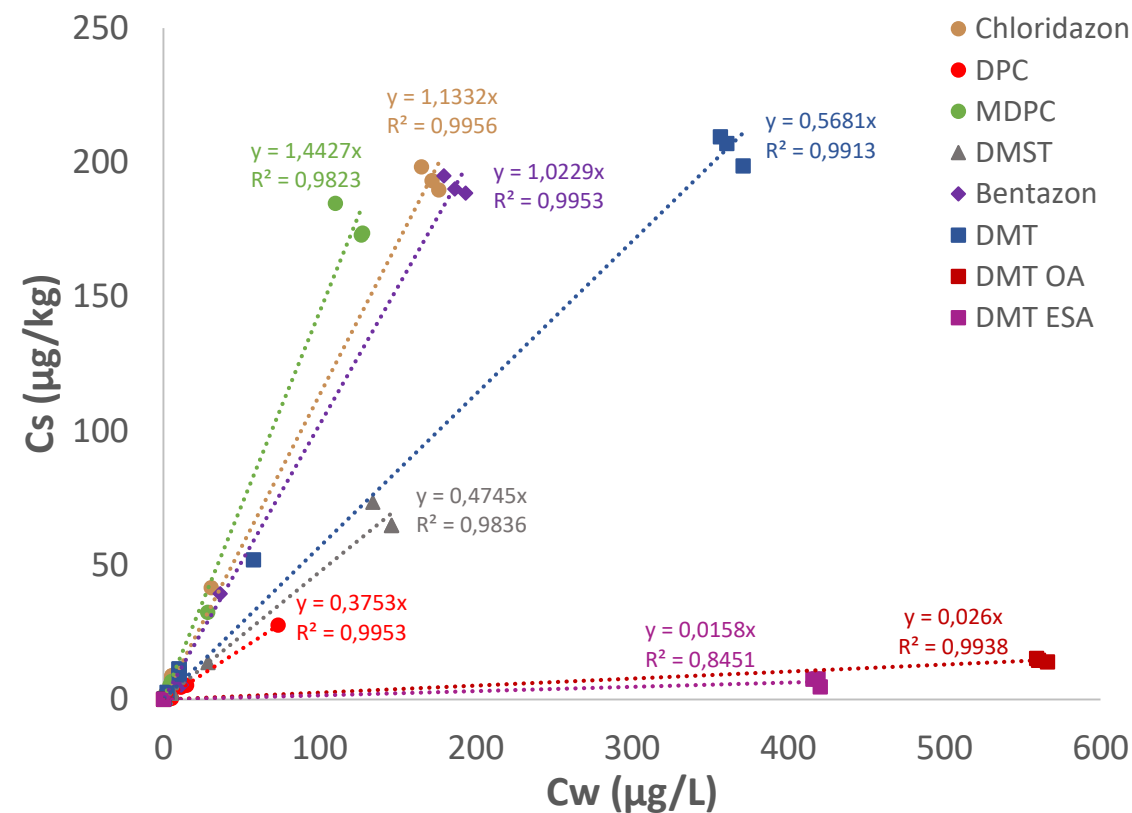
- Det omvendte billede for dimethachlor
 - stadig forurening tilbage under aerobe forhold
 - ingen forurening med moderstoffet under redox-grænsen
- Mere kompleks geologi
 - Betydning af sandlag
- Mere komplekse nedbrydningsveje for dimethachlor (forventes nedbrudt både aerobt og anaerobt)
 - Opstilling af forsøg til at afklare nedbrydningen i moræneler nærmere



Forsinkelse gennem moræneler

Sorptionsegenskaber

- Relativ god overensstemmelse med hvilke pesticidstoffer der ud fra litteraturen må forventes at sorbere mest/mindst
- Tendens til at undervurdere sorptionen til moræneleren, hvis der tages udgangspunkt i det organiske kulstof og fordelingskoefficienter (K_{oc} el. K_{foc}) fra litteraturen
- De bestemte K_d -værdier varierer omkring én størrelsesorden fra den mindst til den mest sorberende moræneler
 - I nogle dæklag må der forventes en betydelig forsinkelse af udvaskningen til magasinet



Forsinkelse gennem moræneler

Sorptionsegenskaber

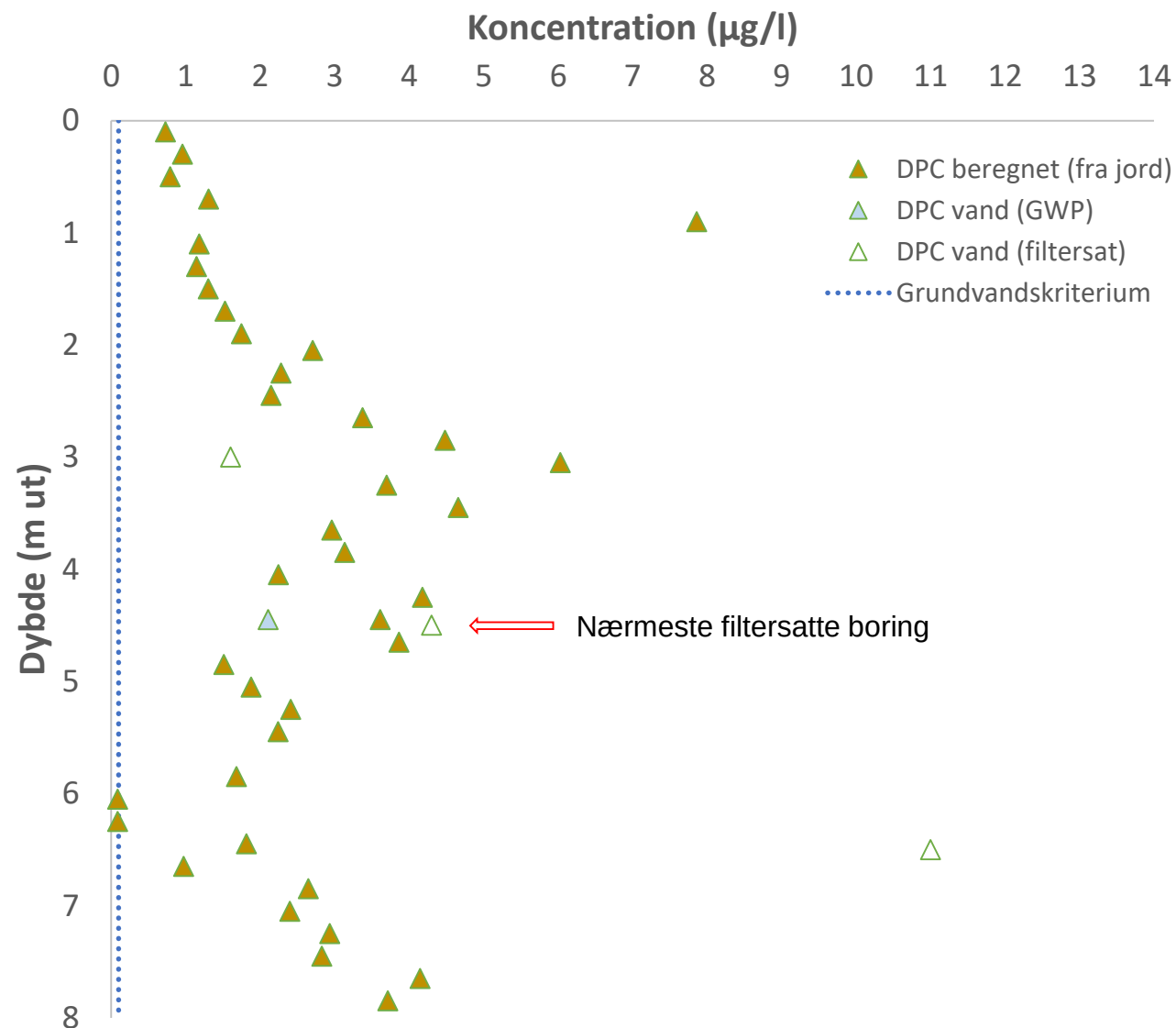
- Relativ god overensstemmelse med hvilke pesticidstoffer der ud fra litteraturen må forventes at sorbere mest/mindst
- Tendens til at undervurdere sorptionen til moræneleren, hvis der tages udgangspunkt i det organiske kulstof og fordelingskoefficienter (K_{oc} el. K_{foc}) fra litteraturen
- De bestemte K_d -værdier varierer omkring én størrelsesorden fra den mindst til den mest sorberende moræneler
 - I nogle dæklag må der forventes en betydelig forsinkelse af udvaskningen til magasinet

(EFSA litteratur, gns)

	"Muld" (toc >0.2%)	ML (toc <0.1%)	ML (toc >0.1%)	Sand (toc <0.1%)	Sand (toc >0.1%)	Kalk (toc <0.1%)	$K_{foc} \times f_{oc}$ (toc = 0.1%)
CLZ	1,1	1,1	2,8	0,10	0,37	<0,1	0,20
DPC	0,56	0,24	0,58	<0,1	0,10	<0,1	0,05
MDPC	1,9	1,0	1,9	0,26	0,54	0,24	0,09
DMST	0,67	0,47	1,9	0,10	n.d.	<0,1	0,08
DMS	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0
Bentazon	0,22	0,24	0,34	<0,1	n.d.	0,11	0,06
DMT	0,35	0,57	3,4	0,23	n.d.	0,11	0,07
DMT OA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0
DMT ESA	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01
373464	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	(0)?
369873	0	0	0	0	0	0	(0)?

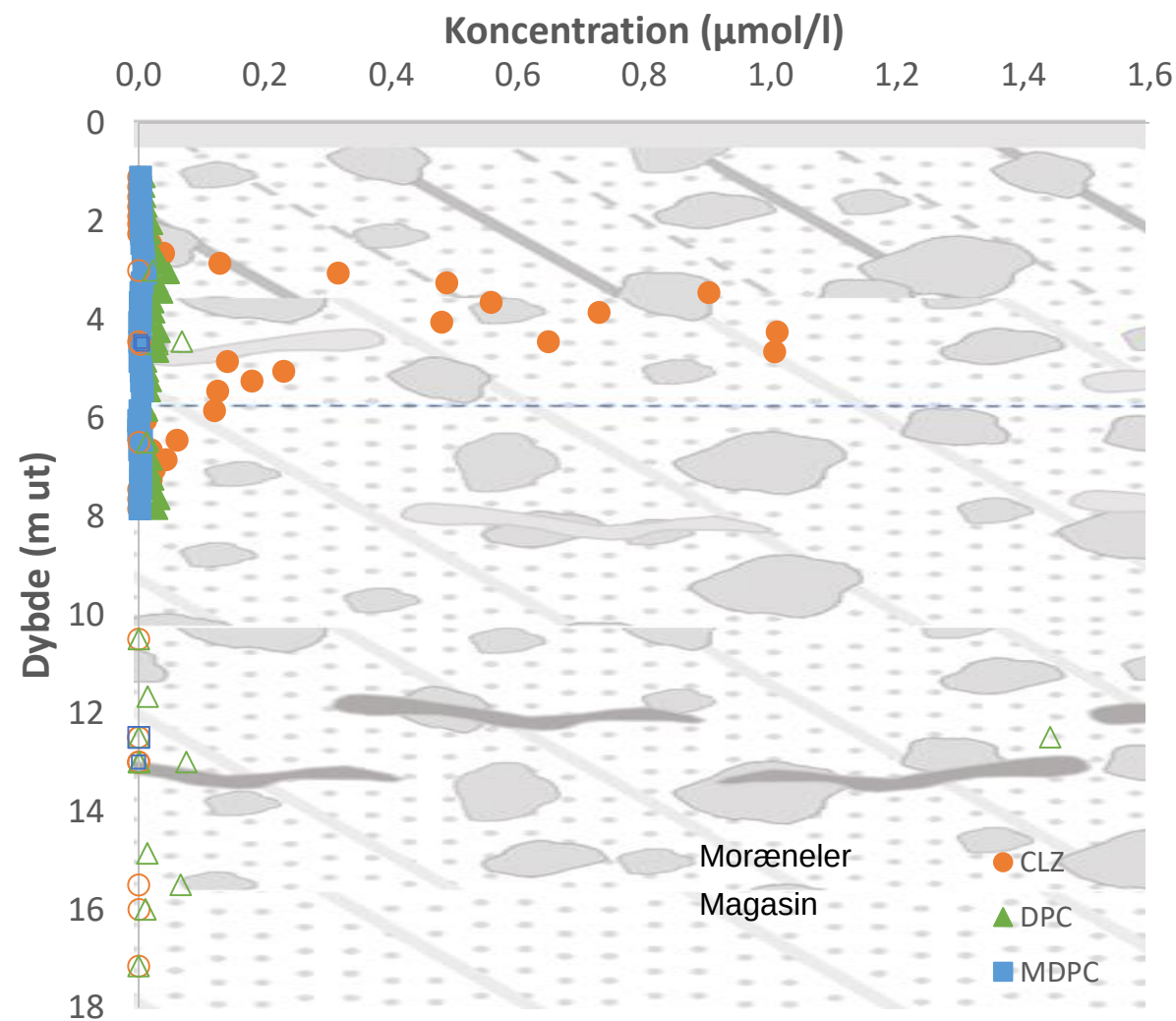
Jordanalyser

- Jordanalyser fra kerneprøver giver et langt mere detaljeret billede af den vertikale fordeling
- God overensstemmelse mellem de fra kernerne beregnede ligevægtskoncentrationer i vand og de målte i filtre og med GWP
- Jordanalyser bidrager betydeligt til en bedre forståelse af udbredelsen



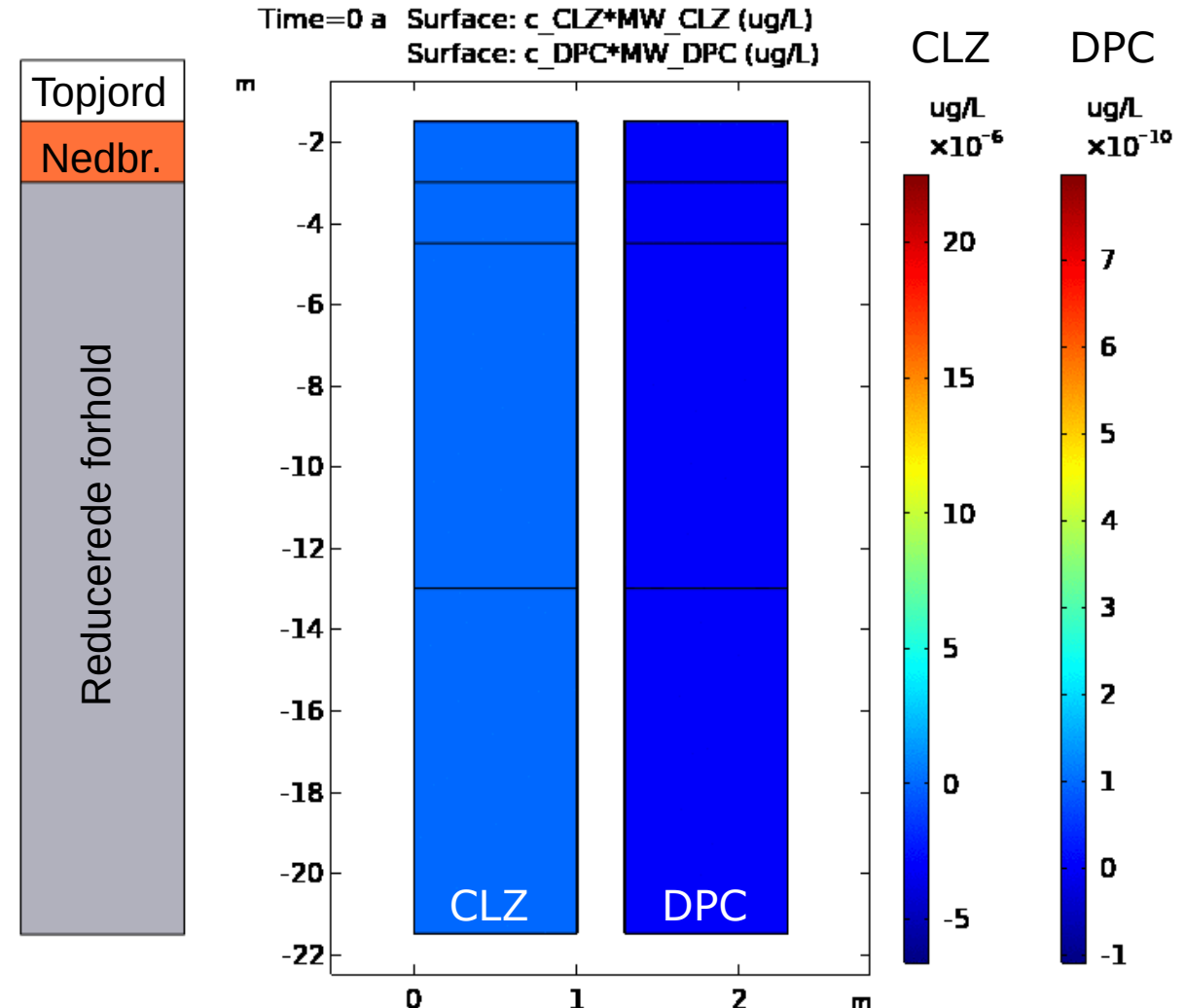
Vertikal fordeling i moræneler (chloridazon)

- Hovedparten af chloridazon er i 4-5 m ut
 - Høje koncentrationer af et ellers hurtigt nedbrydeligt pesticid kan stadig findes i punktkilden
- Hovedparten af DPC i 11-14 m ut
 - Mere mobilt nedbrydningsprodukt findes betydeligt dybere i dæklaget
 - Betydelige koncentrationer igennem hele dæklaget
 - Højere end i magasinet



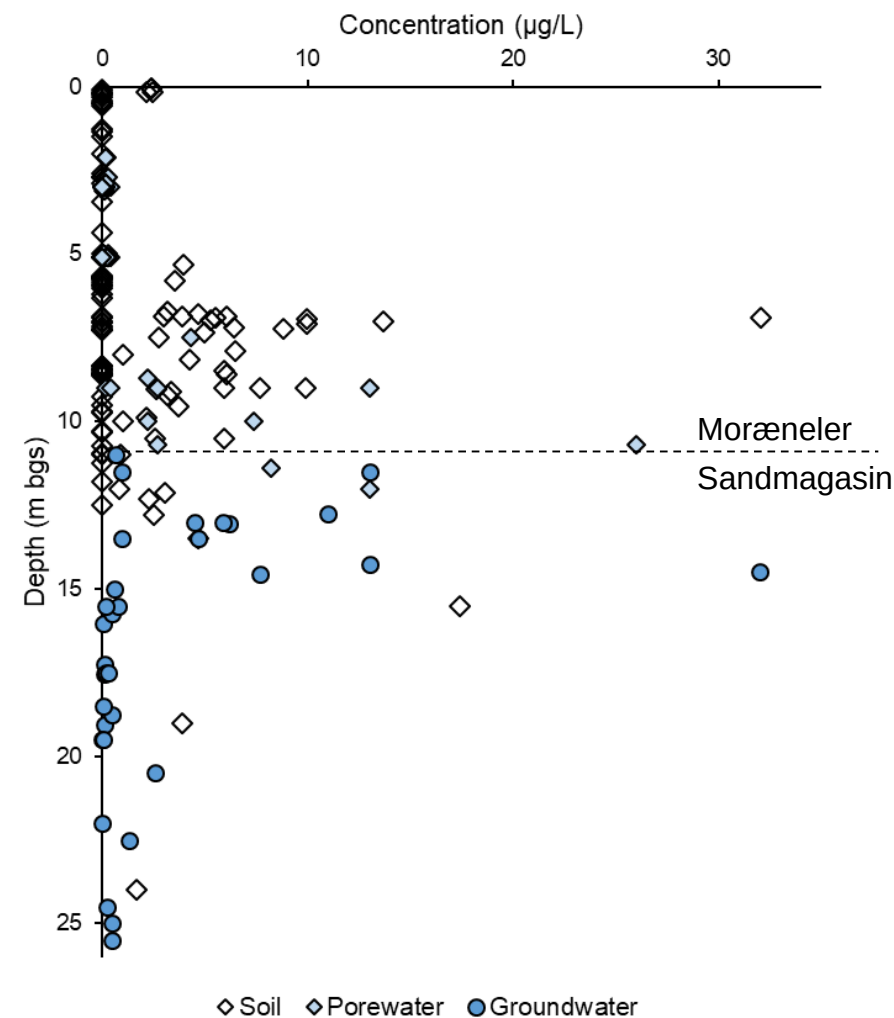
Vertikal transport (inkl. nedbrydning)

- Simulering af vertikal strømning og reaktiv transport
- Sekventiel nedbrydning $CLZ > DPC$
 - Ingen videre nedbrydning
- Forskellige sorptionsegenskaber fører til forskellige transporthastigheder
- Nedbrydning og forskellig stoftransport kan forklare forskelle i den vertikale fordeling



Vertikal fordeling i moræneler (DMS)

- Moderstoffer overvejende nedbrudt
- God overensstemmelse mellem ligevægtskoncentrationer fra jord (meget lav K_d), porevand og vand koncentrationer
- DMS meget mobilt, hovedsageligt i bunden af dæklaget og top af magasinet



Sammenfatning

- Jordanalyser:
 - Vigtigt redskab i forståelsen af udbredelsen af pesticidstoffer i moræneleren
- Nedbrydning:
 - Muligt med betydelig nedbrydning i moræneleren
 - Chloridazon nedbrydes hurtigt til DPC under aerobe forhold (ikke anaerobt), men meget begrænset videre nedbrydning til MDPC
 - Redox grænsen kan have stor betydning for den vertikale udbredelse
- Transport:
 - Selv relativt beskedne K_d kan forsinke udvaskningen til magasinet (fx DPC K_d ca. 0,5 l/kg, stadig ikke udvasket)
- Det samlede billede fra jordprofiler, nedbrydningsforsøg, sorptionsforsøg og modellering viser at både moder- og nedbrydningsstoffer stadig kan være tilstede i betydelige koncentrationer i moræneleren i en punktkilde længe efter (>25 år) stofferne ikke længere har godkendt anvendelse.

DTU

