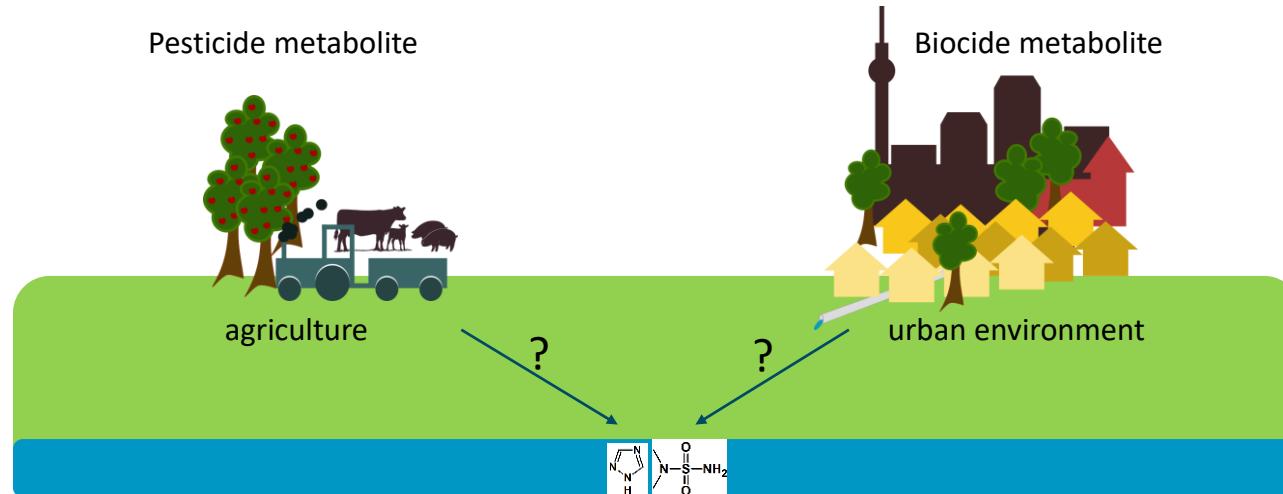


# Kilder til DMS og forventet varighed af DMS i dansk grundvand

CHRISTIAN NYROP ALBERS

*cal@geus.dk*



Øvrige bidragsydere:

*GEUS: Ulla E. Bollmann, Anders R. Johnsen, m.fl.*

*HOFOR: Liselotte Clausen, Gustav S. Schøller, Kristian Bitsch, Helle Sø*

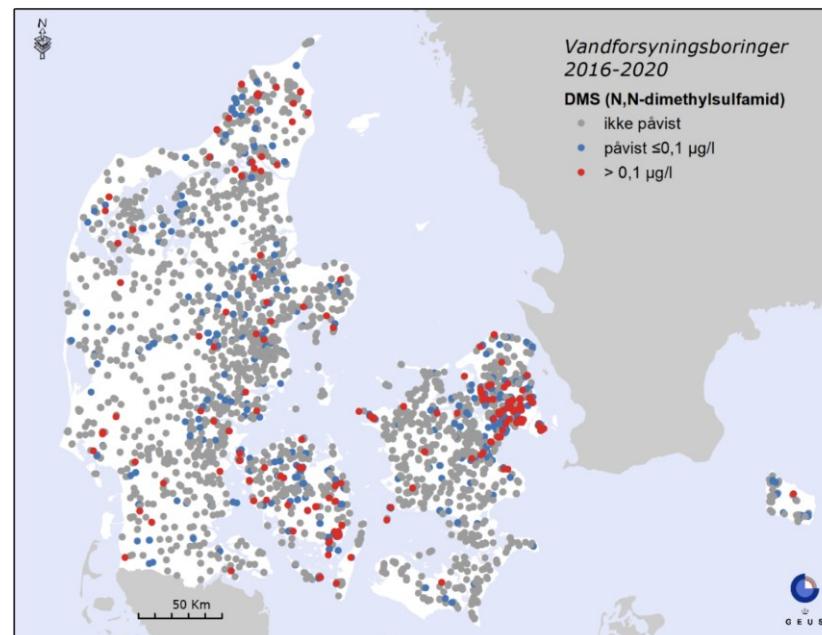
FUNGISOURCE-projektet blev finansieret af MSTs program for Bekæmpelsesmiddelforskning (2019-2022)

# Hvor udbredt er DMS hos vandforsyningerne?

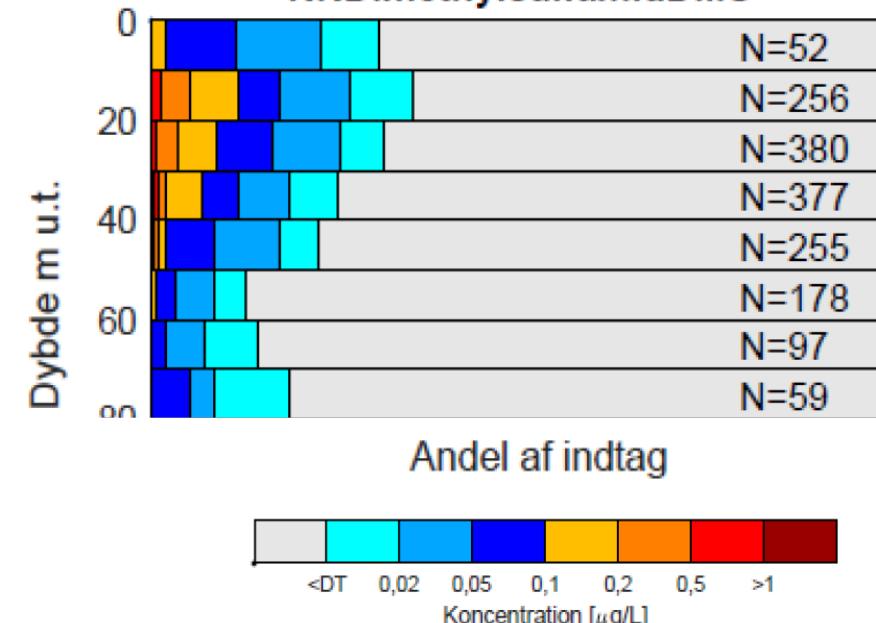
Aktive vandforsyningsboringer prøvetaget i 2022:

Stancode_Pesticidstof	Indtag, antal			Indtag, andel (%)	
	I alt	Med fund	>0,1 µg/L	Med fund	>0,1 µg/L
Maks. enkeltstof	2250	1149	296	51,1	13,2
1655_N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	1925	670	152	34,8	7,9
1448_Desphenyl chloridazon	1772	330	92	18,6	5,2

I Storkøbenhavn, detekteret i 152 af 208 indtag (73%)



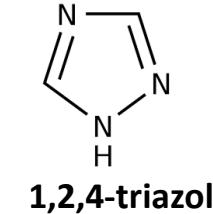
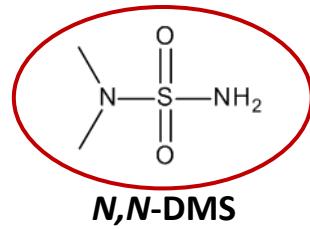
Dybdefordeling i "korte" vandforsyningsboringer ( $\leq 6m$ ):  
NNDimethylsulfamidDMS



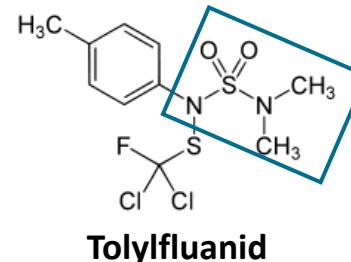
G E U S

# Baggrund for FungiSource-projektet

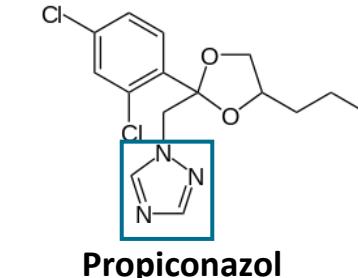
- To fungicidnedbrydningsprodukter (*N,N*-DMS og 1,2,4-triazol) findes udbredt i grundvandet



- Moderstofferne til begge stoffer anvend(t)es i landbrug og som biocid (f.eks. maling og træbeskyttelse)



Tolyfluanid



Propiconazol

- Bidrager biocidanvendelse til den udbredte grundvandsforurening?*
- Hvor længe efter anvendelse er nedbrydningsprodukterne et problem?*



# FungiSource-projektet

1. Kilstestyrkeberegn.

2. Vand- og jordprøver

3. Nedbryd. og sorp.

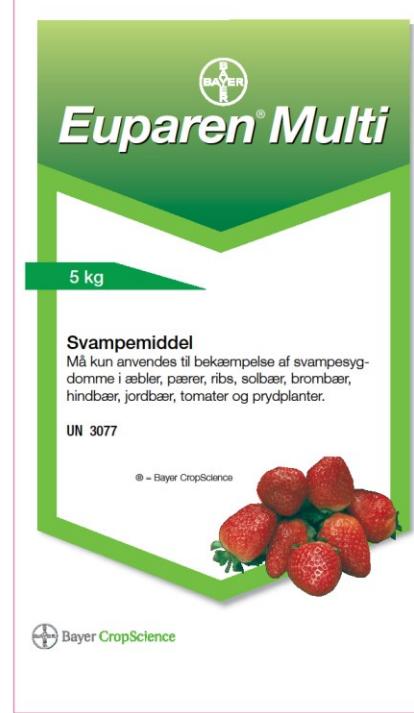
4. Modellering



## GORI Dækkende Træbeskyttelse 605

- Holdbarhed op til 8 år
- Trænger ind i træet og hæmmer skimmelvækst
- Giver en robust og holdbar beskyttelse af nyt og gammelt træværk
- Oliebaseret
- Nyt navn og design. Tidligere: GORI 88 Dækkende

Aktive stoffer (0,8% tolyfluanid. Baser: (0,5% propiconazol.



G E U S

# Salgsstatistikker m.m.

1. Kildestyrkeberegn.

2. Vand- og jordprøver

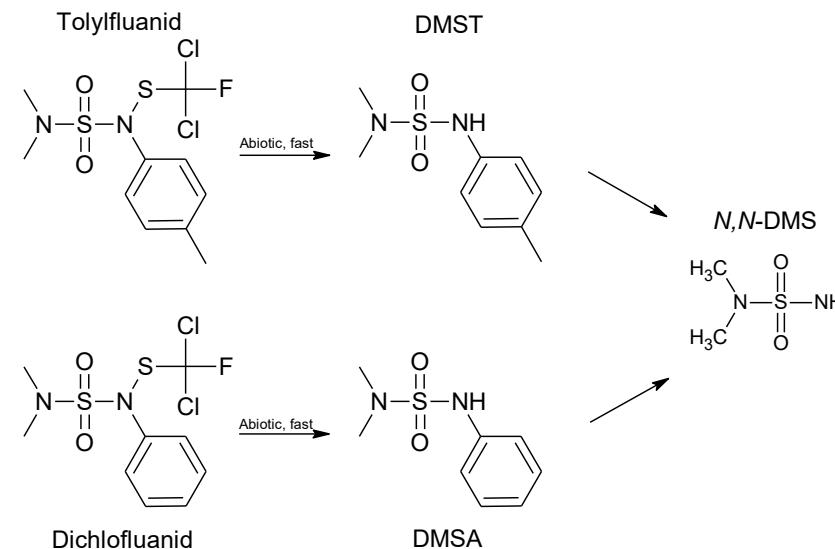
3. Nedbryd. og sorp.

4. Modellering

*Kort fortalt:* Det er lidt en jungle og ikke let at lave en udførlig opgørelse, men...

**...for DMS ser biocidanvendelsen ud til at have været langt den største og at være ophørt i 2015 (2007 i landbrug)**

Tolylfluanid er siden år 2000 vigtigste moderstof til DMS, dichlofluanid dog også i anvendelse som biocid indtil 2015



G E U S

# Nedsiver DMS så fra både bebyggelse og frugt/bær-marker?



Modelområde 1. v. HOFOR kilde XI  
Feltlokalitet: Kolonihaveområde ("Worst-case")



Modelområde 2. v. HOFOR, Havdrup  
Feltlokalitet: Jordbærmark -2010  
Sekundært: Marbæk/St. Rørbæk

# Feltundersøgelser

1. Kildestyrkeberegn.

2. Vand- og jordprøver

3. Nedbryd. og sorp.

4. Modellering

- Overjord undersøgt for rester af moderstoffer og intermediater
- Øvre grundvand prøvetaget med rammeboringer og filtersatte borer
- Dræn og åer prøvetaget i vinterhalvåret

## Vandprøver

- N,N-DMS
- 1,2,4-triazol

+ i udvalgte:

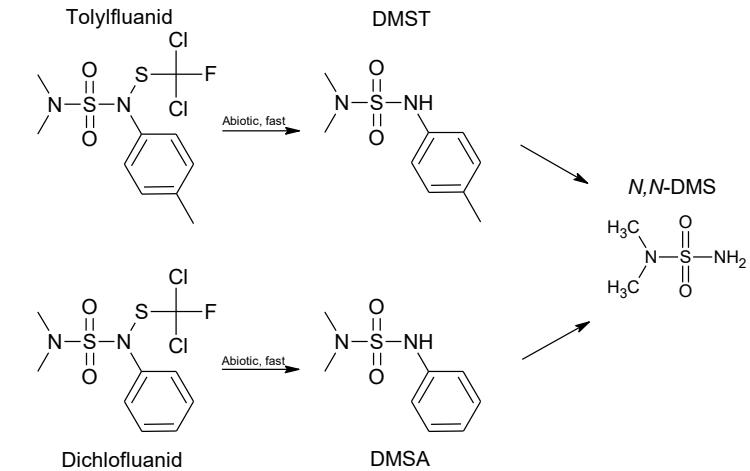
- DMST (tolylfluanid)
- DMSA (dichlofluanid)
- Propiconazol
- Tebuconazol
- Alder ( $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$ )
- Anioner+kationer+feltparametre

## Jordprøver

- DMST (tolylfluanid)
- DMSA (dichlofluanid)
- Propiconazol
- Tebuconazol

+ i udvalgte:

- N,N-DMS
- 1,2,4-triazol



# Vand- og jordprøver - Ballerup kolonihaveområde



**Røde** er drænprøver fra gamle markdræn.

**Gule** er boringer med dybdespecifik prøvetagning i sekundært sandmagasin.

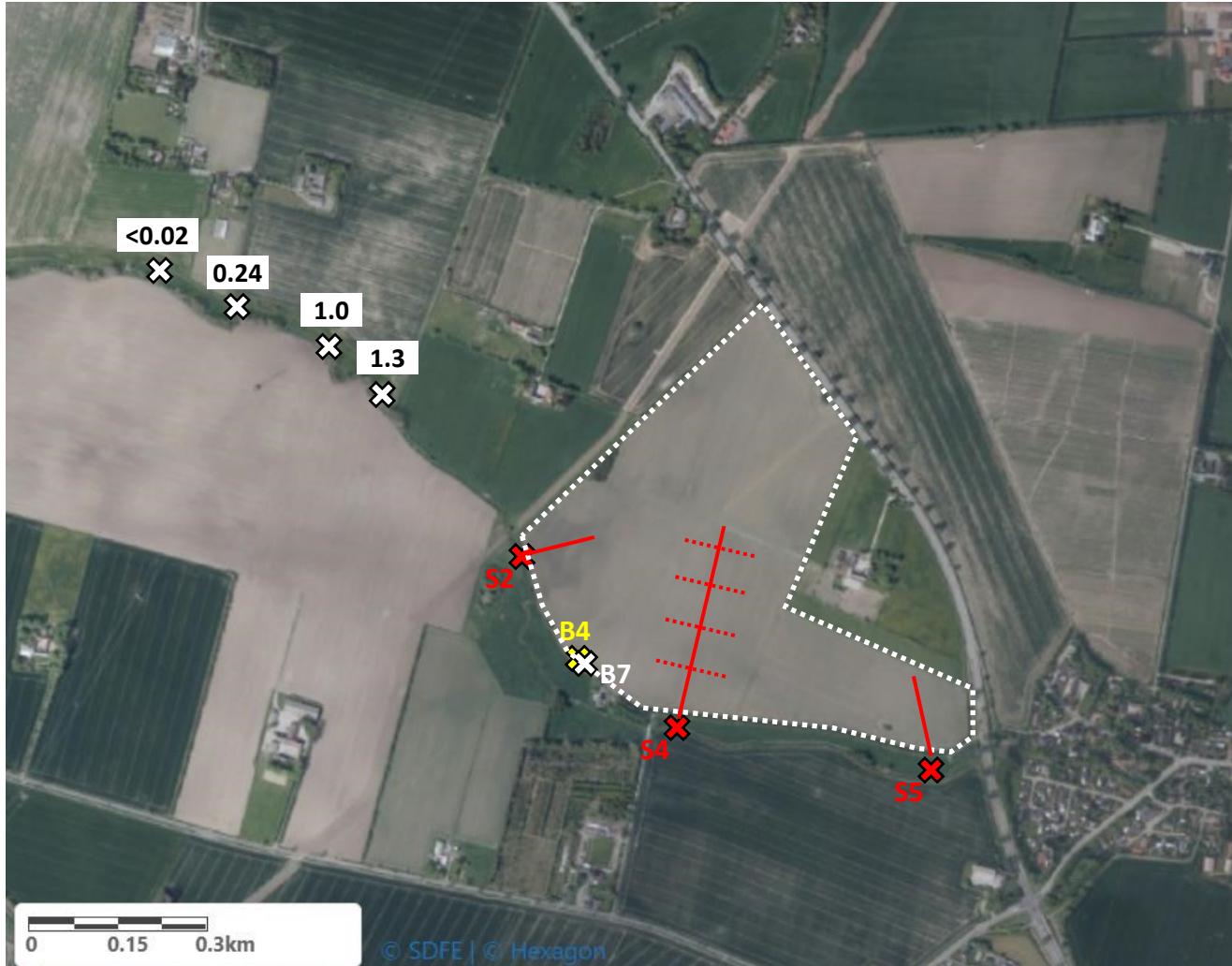
**Hvide** er boringer i kalk.

**Sorte** er jordprøver ved husfacader samt kvalitative afvaskningsprøver fra facader.



GEUS

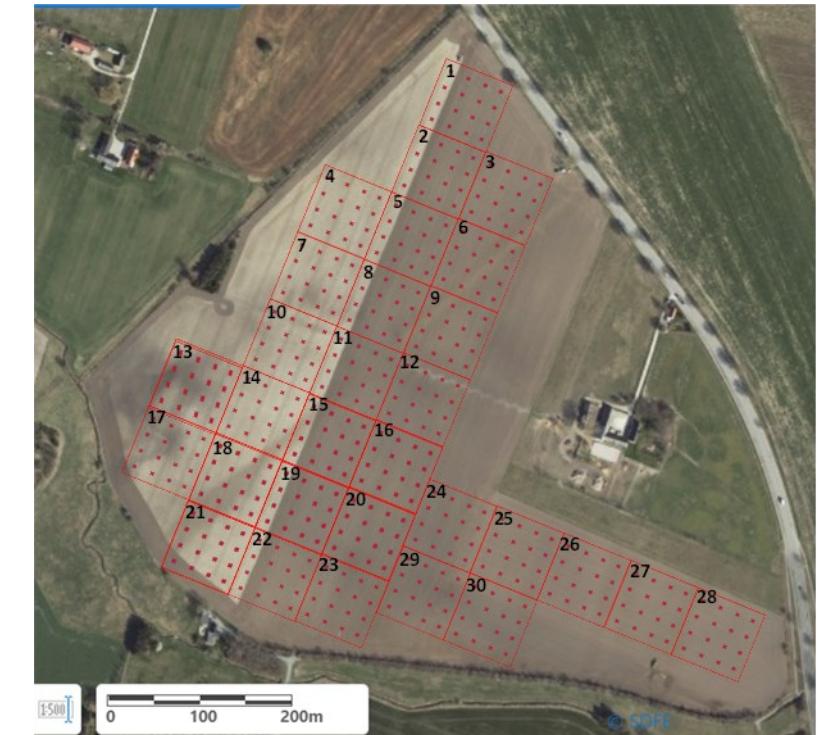
# Vand- og jordprøver - Havdrup/Solrød



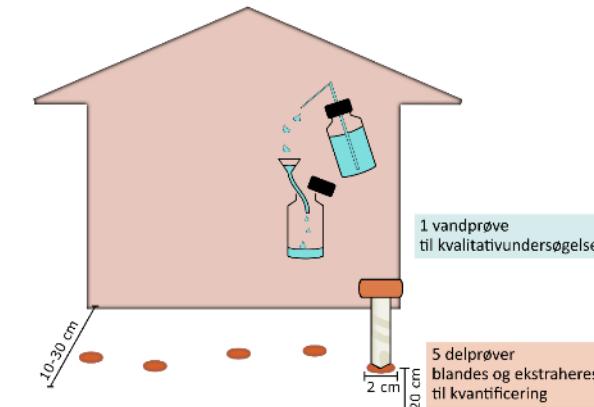
Tak til Reg. Sj.

Jordbær 1995-2010, nu omdrift (rullegræs 2021-)

Jordprøver:

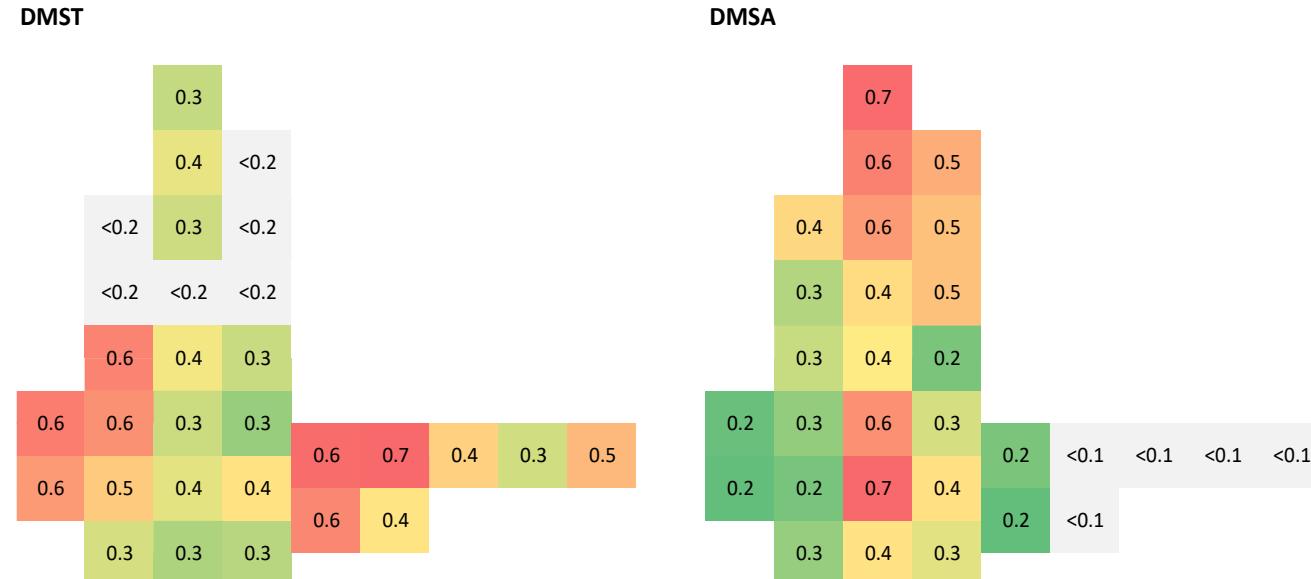


# Jord (og facadenvand)

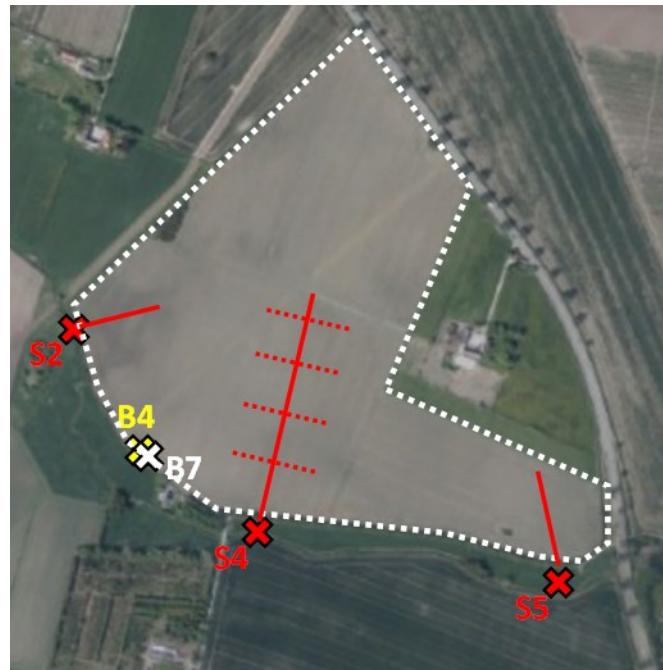
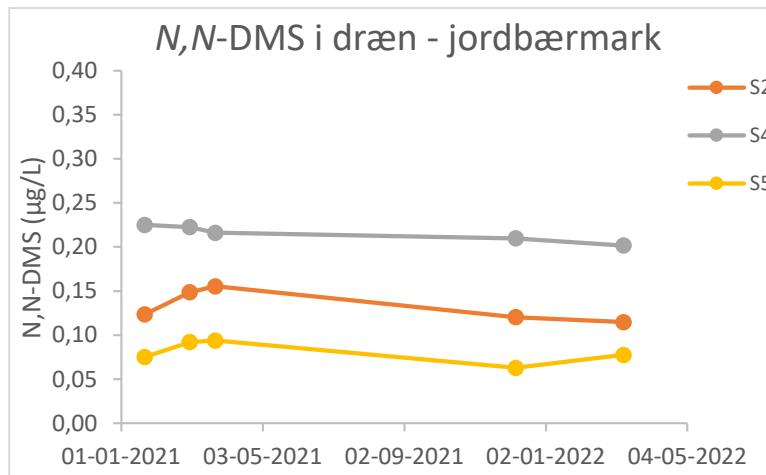
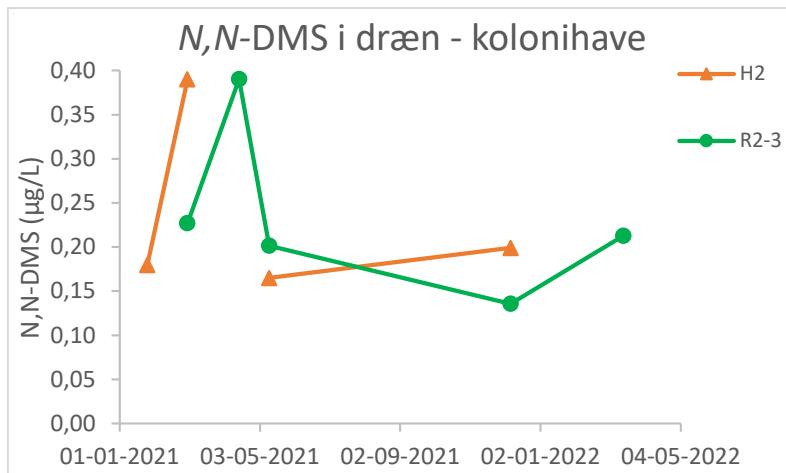


**Kolonihave (*n*=24):** Både tolylfluanid/DMST ( $\leq 1,4 \mu\text{g}/\text{kg}$ ), dichlofluanid/DMSA ( $\leq 2,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) og DMS ( $\leq 1,1 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) findes i jorden ved facader. Begge moderstoffer afvaskede fra facader i 2020 og 2021.

**Tidligere jordbærmark (*n*=30):** DMST og DMSA ( $\leq 0.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) men ingen målbar DMS ( $< 0,3 \mu\text{g}/\text{kg}$ ).  
Mønstre i DMST- og DMSA-koncentrationer:



# Draen

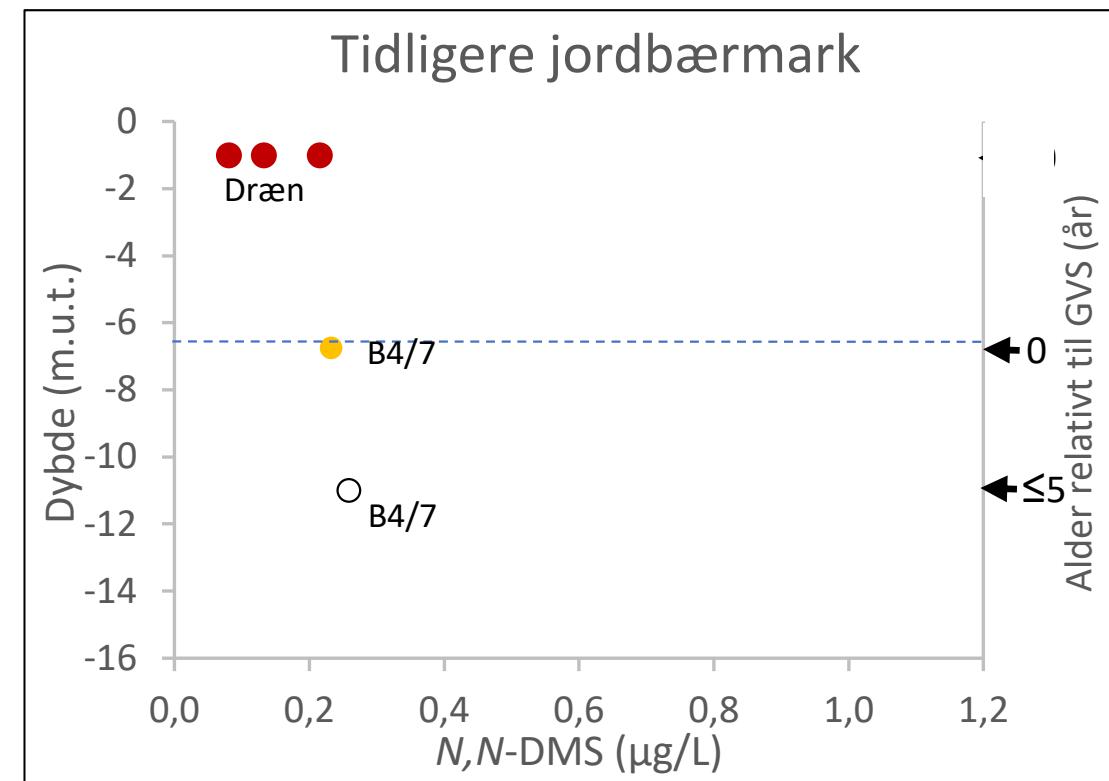
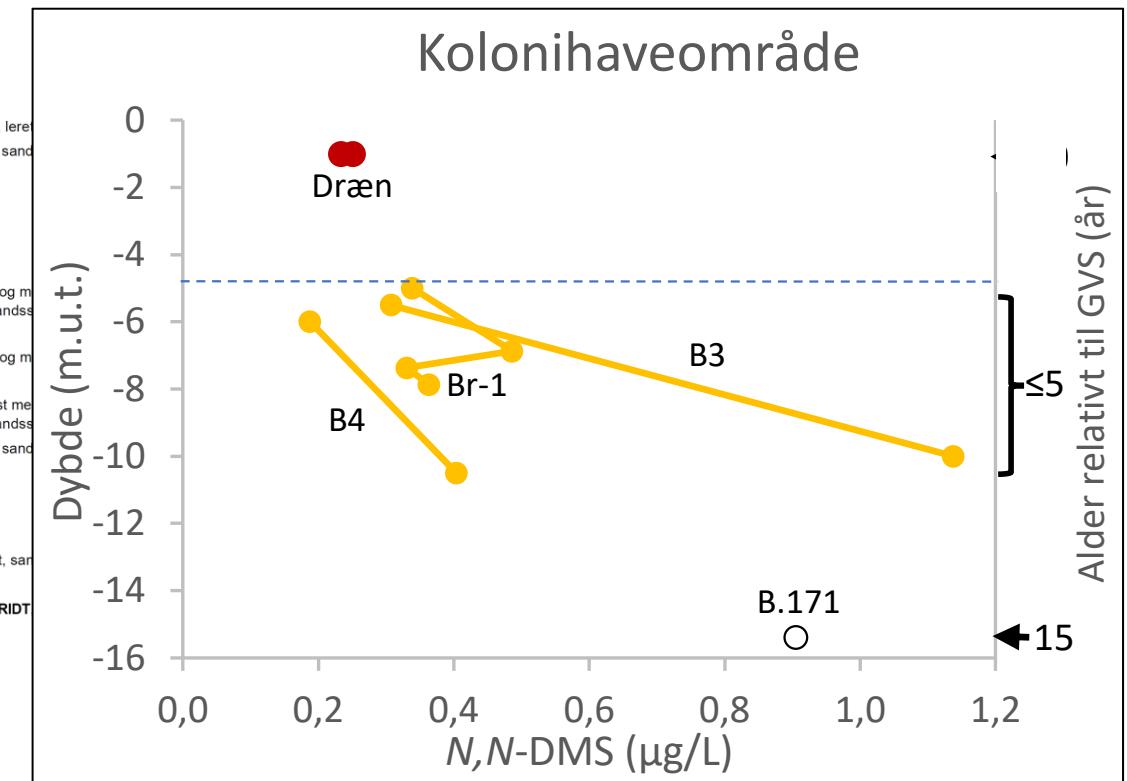


Fortsat *N,N-DMS* over grænseværdien på vej gennem de øverste jordlag i kolonihaveområdet og i den tidlige jordbærmark  
(samme i sugeceller på anden jordbærlokal.)



G E U S

# Vandprøver, opsummeret



- DMS er konstant eller stiger let med dybden på begge lokaliteter

*Biocidanvendelse i maling/træbeskyttelse kan ikke ignoreres ifht. grundvandsforurening, men både kolonihaveområder og tidligere jordbærmarker er kilder til DMS*

*Men hvad med byområder generelt?*

# Opmåling af behandlet træ

1. Kildestyrkeberegn.

2. Vand- og jordprøver

3. Nedbryd. og sorp.

4. Modellering

Vi har detaljeret opmålt behandlet træ i typiske bebyggelser i de to modelområder og fundet:

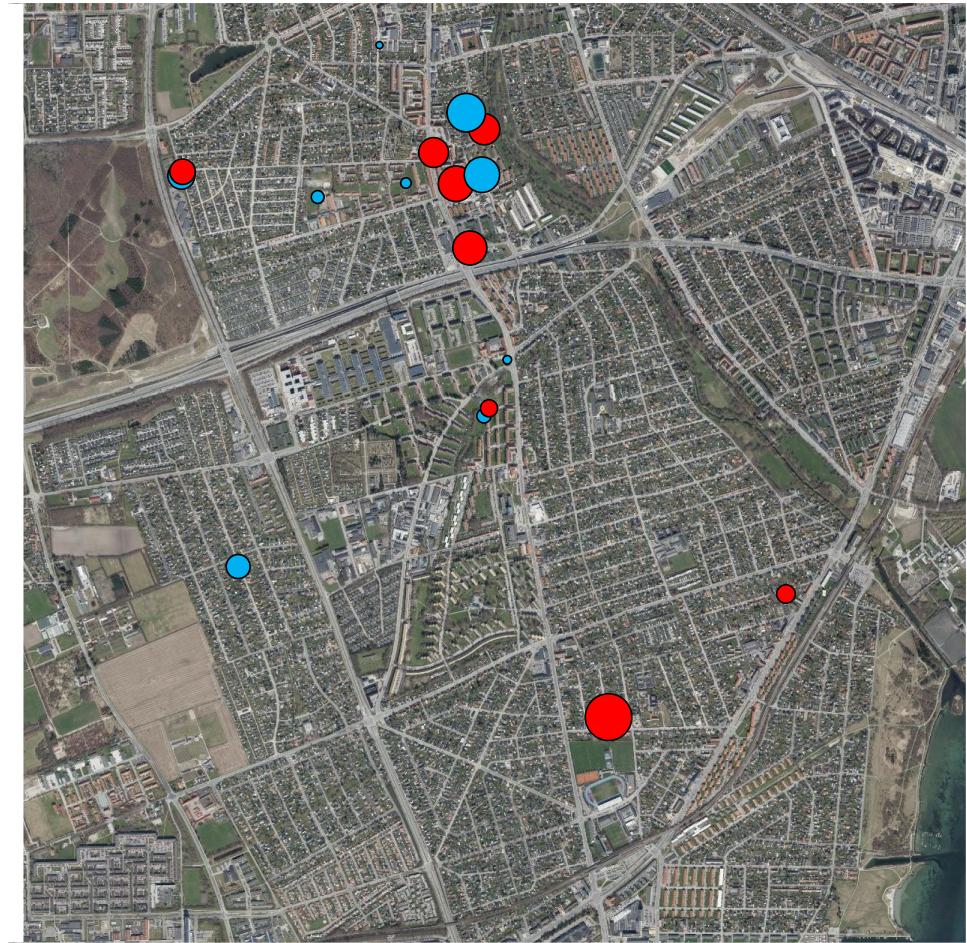
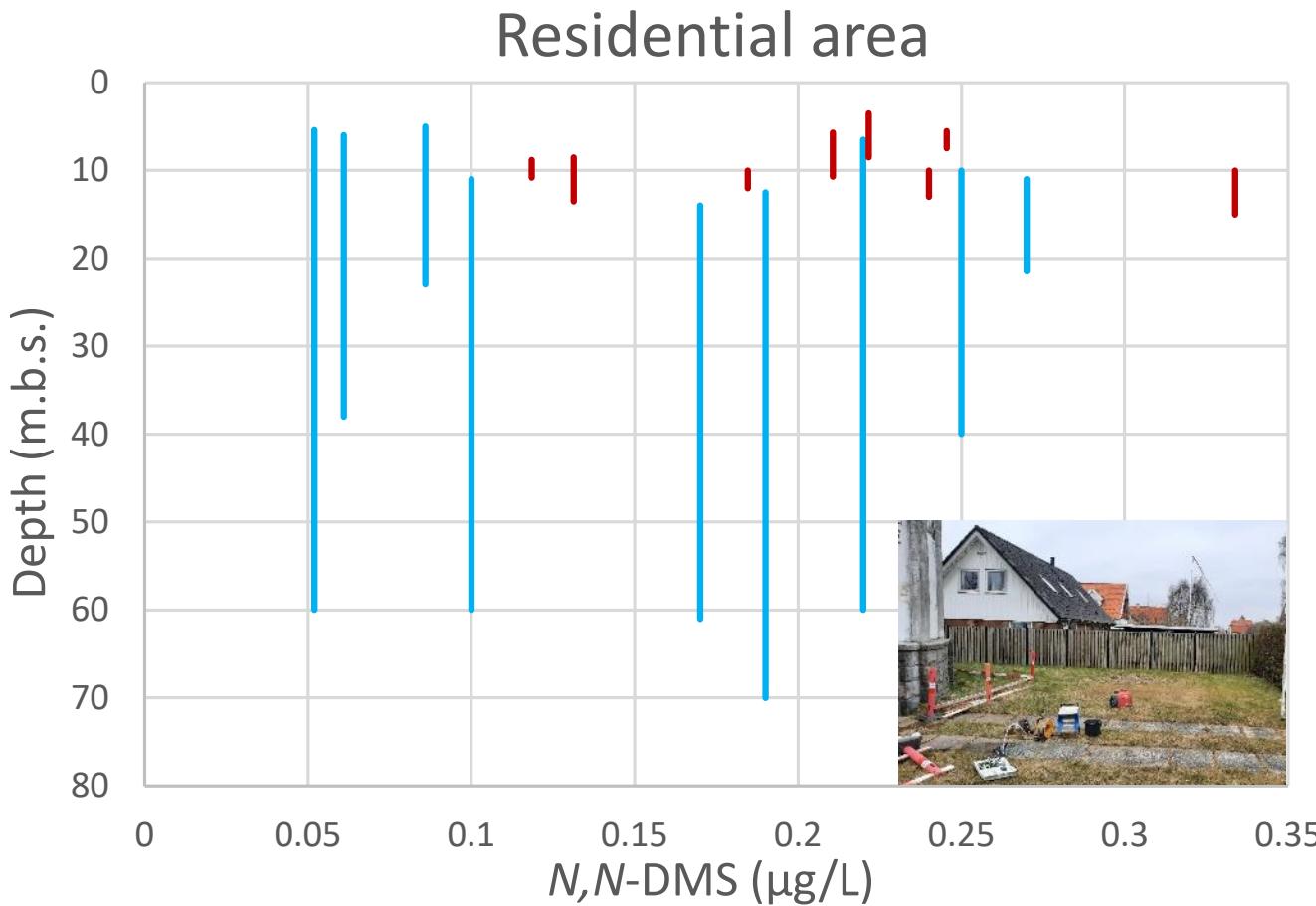
Type, summeret	Antal	Bemalet areal (m <sup>2</sup> )	Bemalet areal pr grundareal (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ) ±1 std.afv.
Kolonihavehuse, træ	5	125±36	<b>0,32±0,10</b>
Parcelhuse, mursten	13	130±42	<b>0,15±0,05</b>
Parcelhuse, træ	2	198±33	<b>0,24±0,07</b>
Rækkehuse, mursten	7	91±37	<b>0,44±0,16</b>



Parcelhuse og rækkehuse har næsten samme bemalede areal pr. grundareal som kolonihavehuse...



# DMS under byområde (Hvidovre)



## Kriterier for korte borer:

- Filterlængde er maksimalt 5 meter og filter er placeret i øverste del af kalkmagasinet
- Der er større villa- og/eller rækkehuskvarterer i nærområdet (dvs. inden for et par hundrede meter)
- Der er mindst 1000 m til områder med nylig anvendelse som landbrug/gartneri

# Laboratorieforsøgene

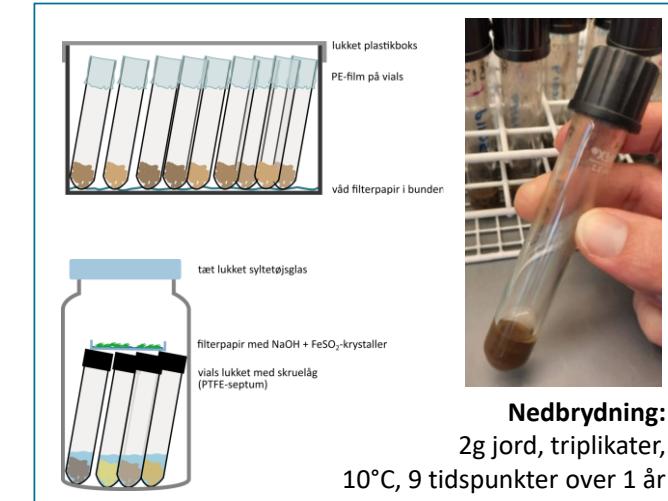
1. Kildestyrkeberegn.

2. Vand- og jordprøver

3. Nedbryd. og sorp.

4. Modellering

- Nedbrydning af N,N-DMS i overjord, underjord samt grundvandssediment med/uden ilt og nitrat (uforstyrret kerne)
- Nedbrydning af moderstoffer i overjord
- Sorption af DMS i alle dybder og moderstoffer i overjord



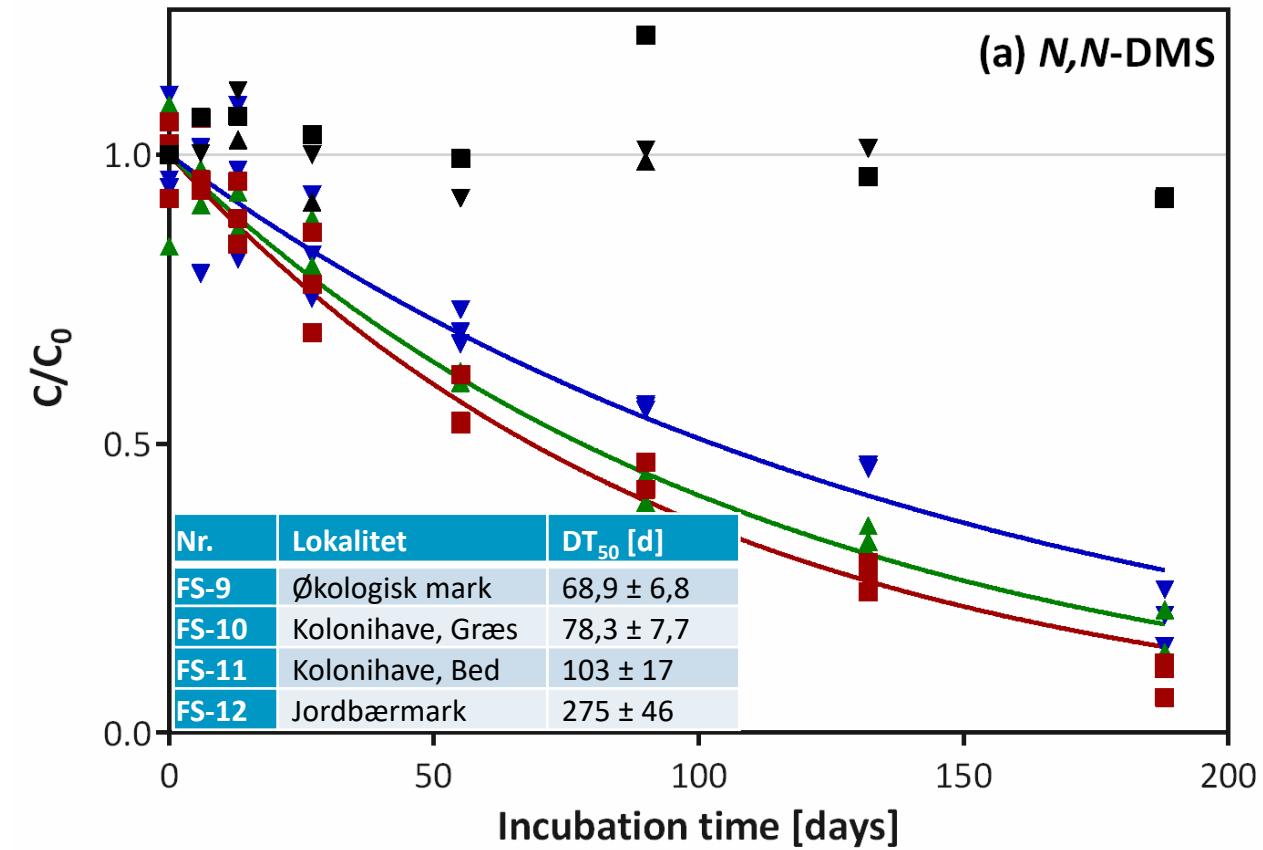
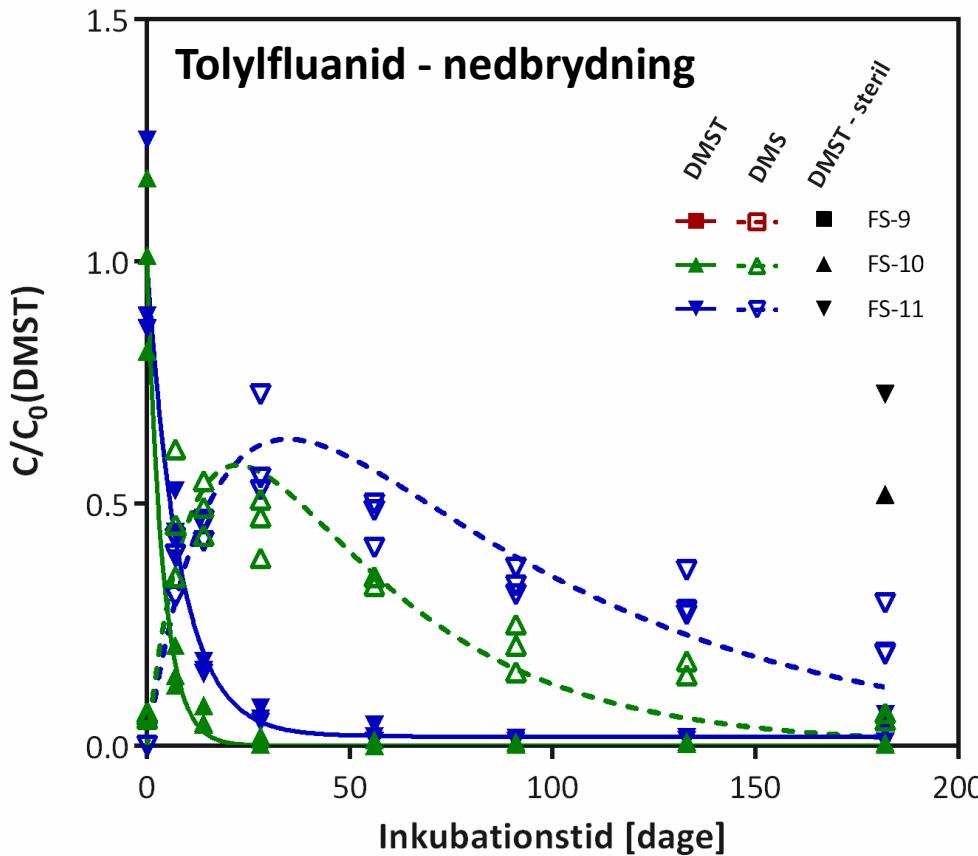
Med nedbrydningsforsøgene ville vi bl.a. gerne besvare:

- Hvad er omdannelsesprocenten for moderstoffer til DMS (input til model)?
- Er der nedbrydning af DMS i jord og grundvandssediment (input til model)?



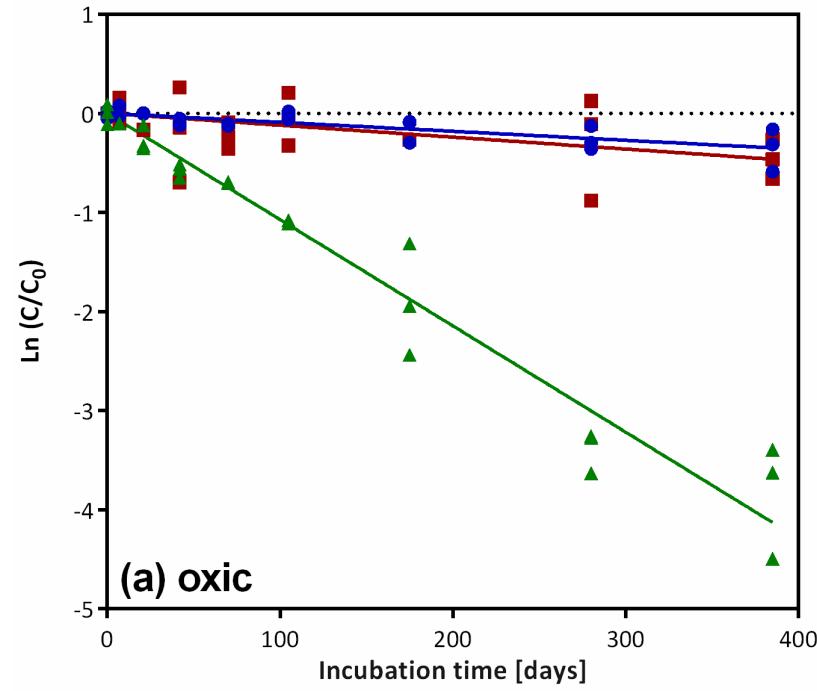
G E U S

# Nedbrydning - udvalgte resultater (overjord)



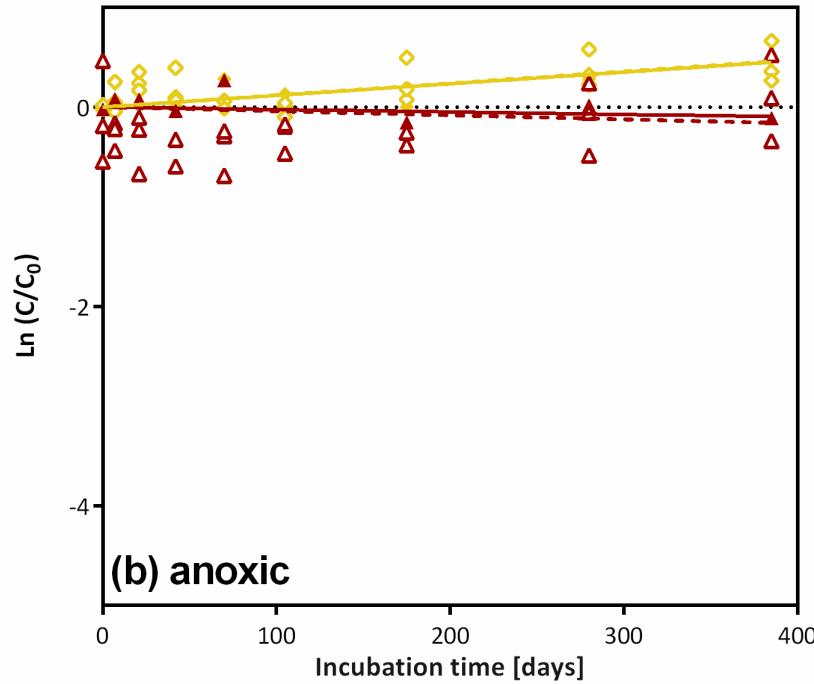
G E U S

# Nedbrydning - udvalgte resultater (DMS i dybde)



(a) oxic

- ▲ Core, 0.1-0.2m (FS1)
- Core, 0.5-0.6m (FS2)
- Core, 3.8-4.0m (FS3)



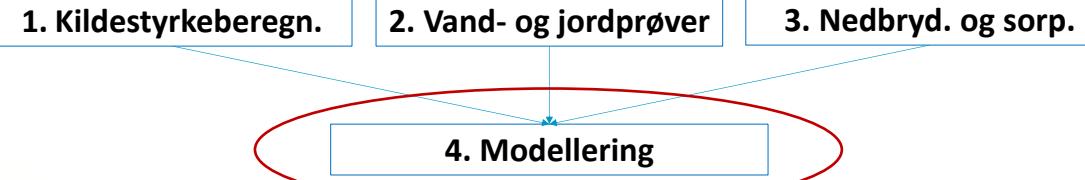
(b) anoxic

- + NO<sub>3</sub> ▲ Core, 0.1-0.2m (FS1)
- NO<sub>3</sub> ▲ Core, 0.5-0.6m (FS2)
- NO<sub>3</sub> ▲ Core, 3.8-4.0m (FS3)
- NO<sub>3</sub> □ Core, 6.8-7.0m (FS4)

Vi kunne have sparet os arbejdet med iltfrie inkubationer...  
– ingen målbar nedbrydning af DMS!

I øvrigt heller ingen målbar sorption i nogen jorde ( $K_d < 0,2$ )

# DMS – Hvad er varigheden?



## DMS-flux

Biocidanvendelse:  
Træbeskyttelse

Pesticidanvendelse: Bær-  
og frugtavl

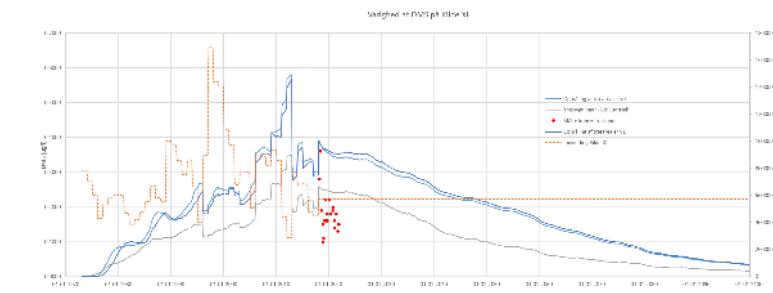
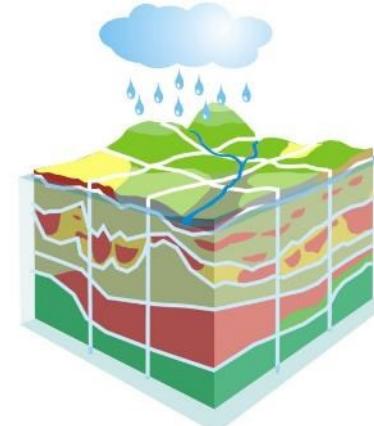
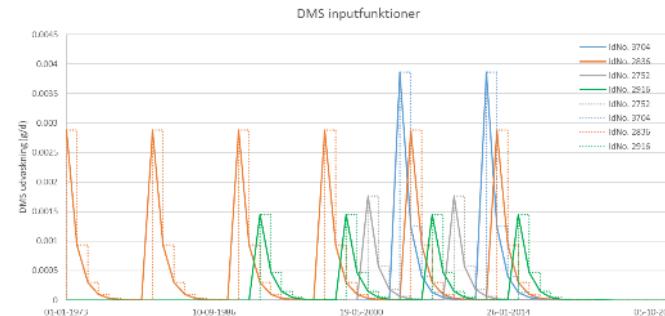


## Modelkoncept

Hydrologisk model +  
stoftransportmodul

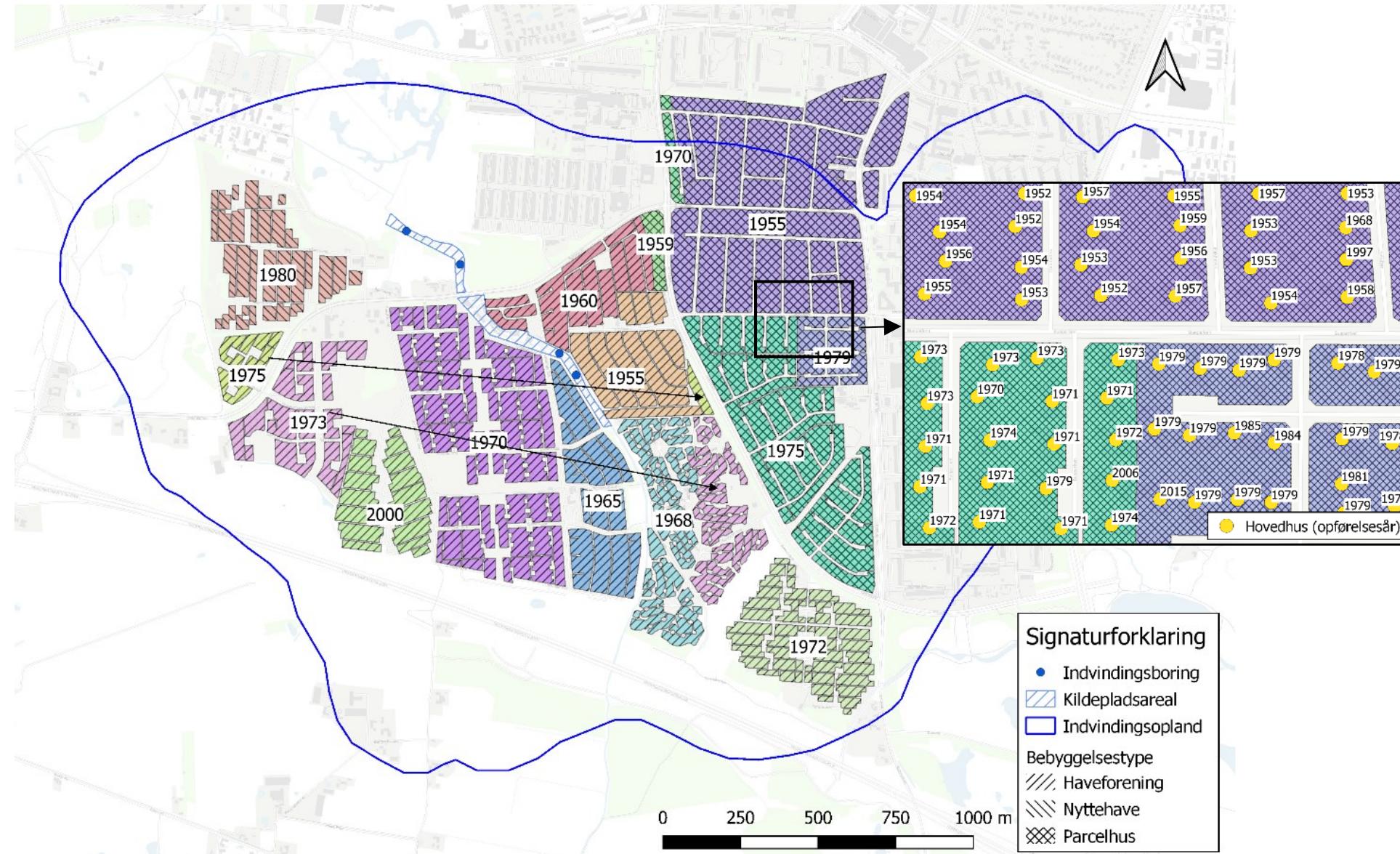


## Varighed



G E U S

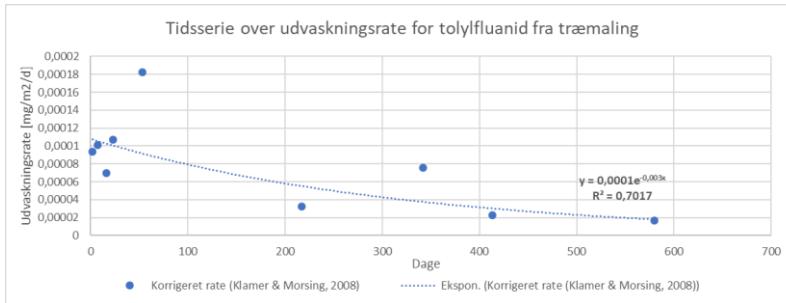
# Kilde XI – DMS-flux fra biocid-anvendelse



G E U S

# Input-flux for DMS

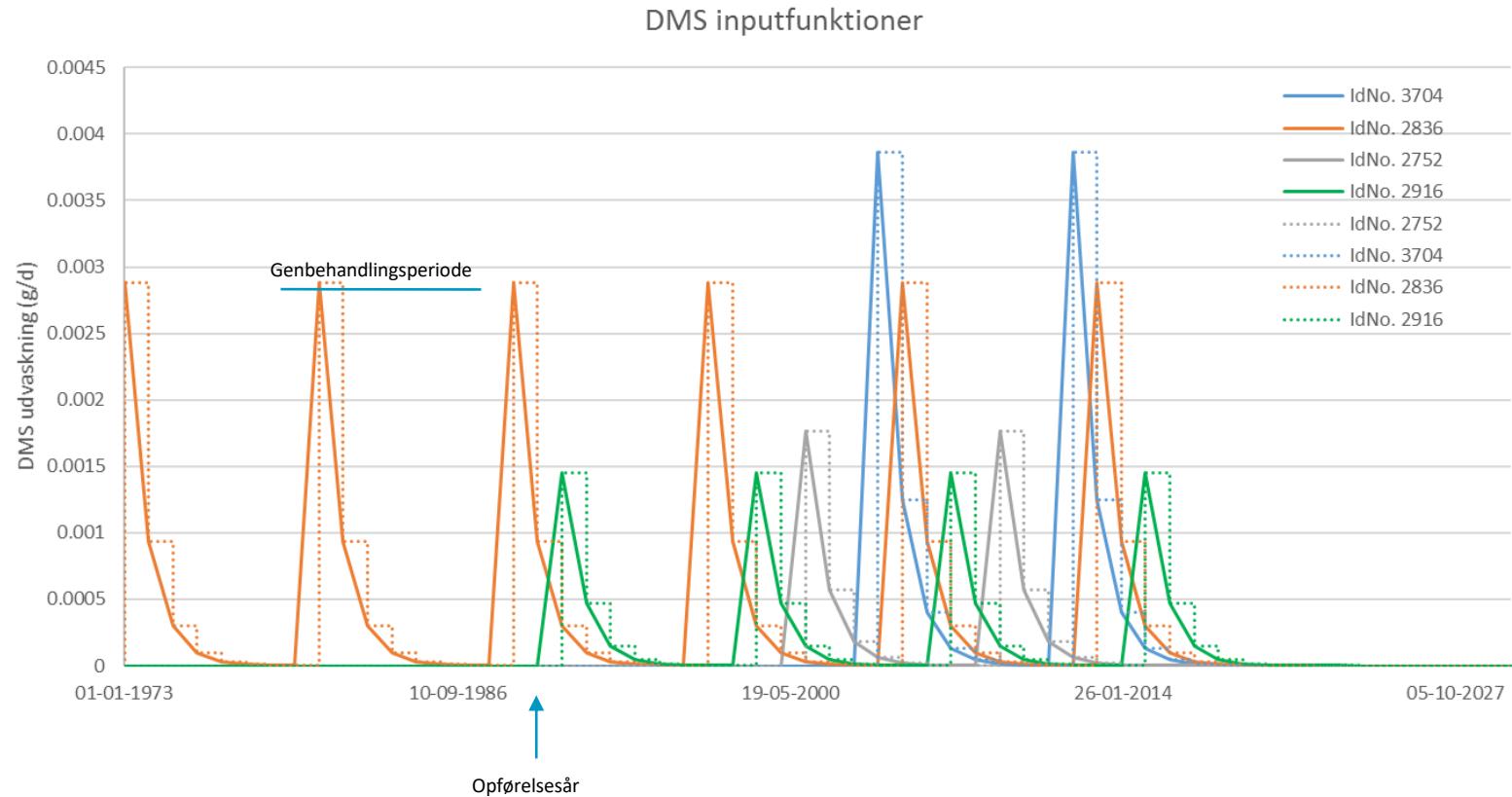
## Udvaskningsrate<sup>2</sup>



- Målinger af udvaskning – EFSA (Teknologisk Institut)

## Inputflux

- Opførelsesår<sup>1</sup>
- Genbehandlingsfrekvens – **8 år<sup>4</sup>**
- Startanvendelse – **1973<sup>5</sup>**
- Slutanvendelse – **2015<sup>6</sup>**



<sup>1</sup> BBR

<sup>2</sup> Klamer & Morsing, 2008

<sup>3</sup> MST anvisning – Risk assessment for produkttype 7, side 28

<sup>4</sup> Produktblad for GORI 88/605

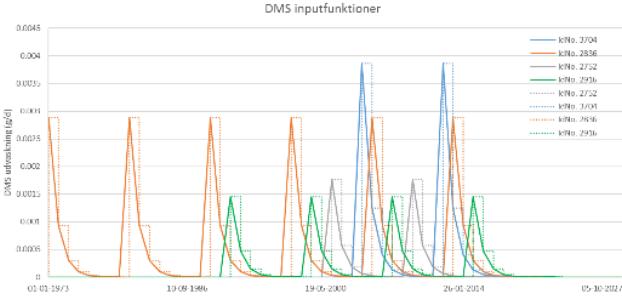
<sup>5</sup> MST bekæmpelsesmiddelstatistik

<sup>6</sup> SPIN2000.net

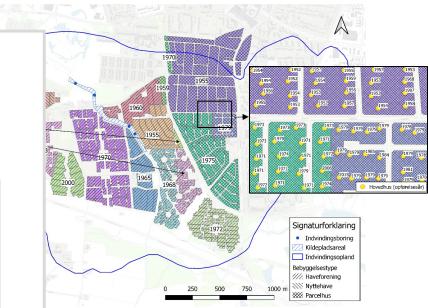
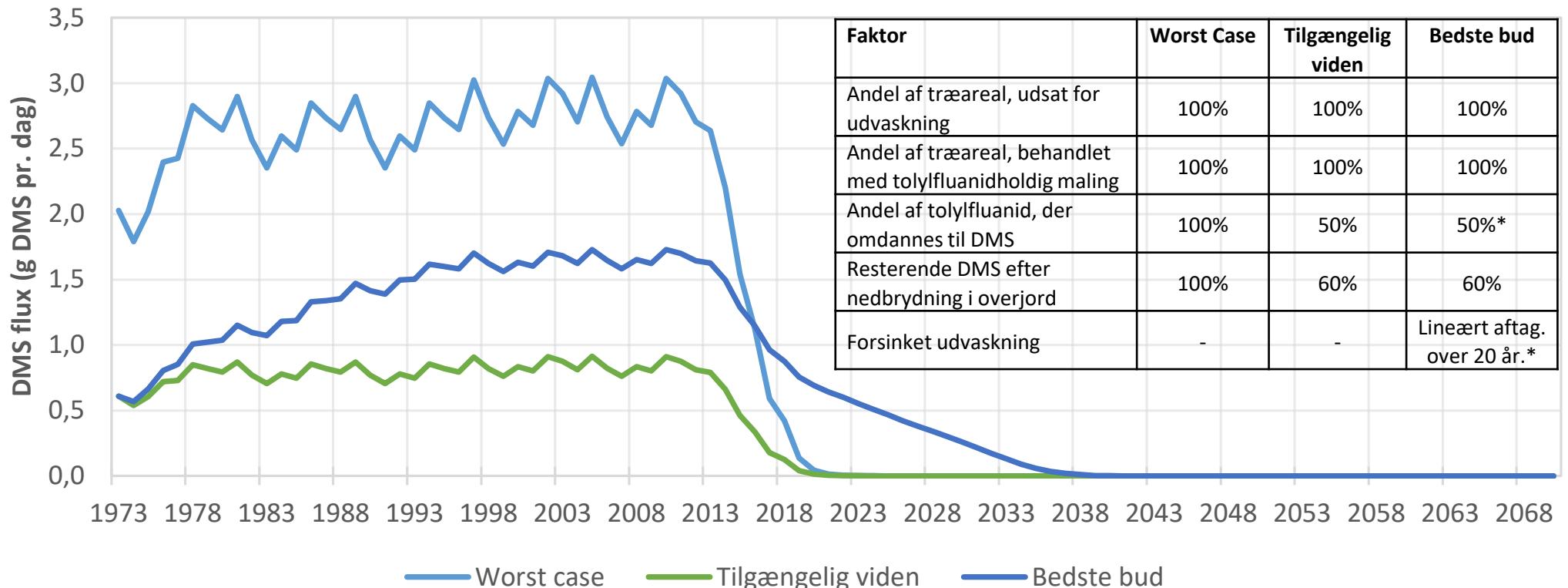


G E U S

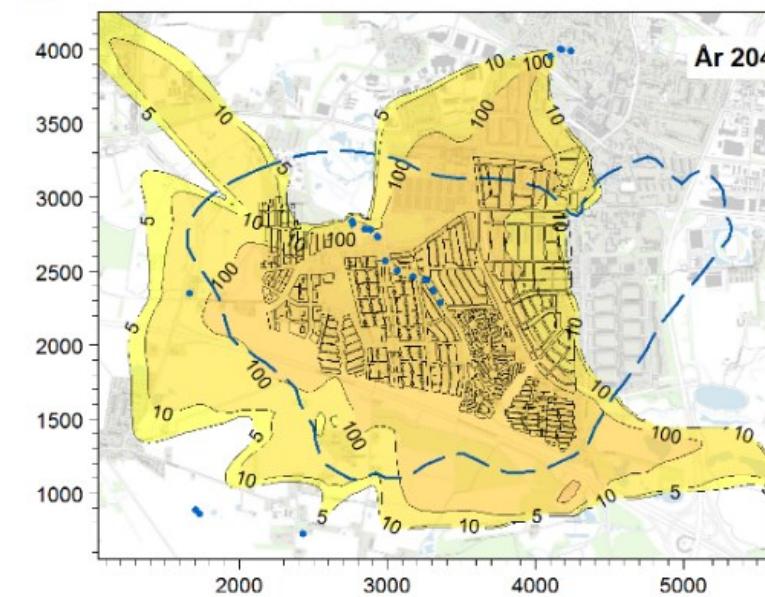
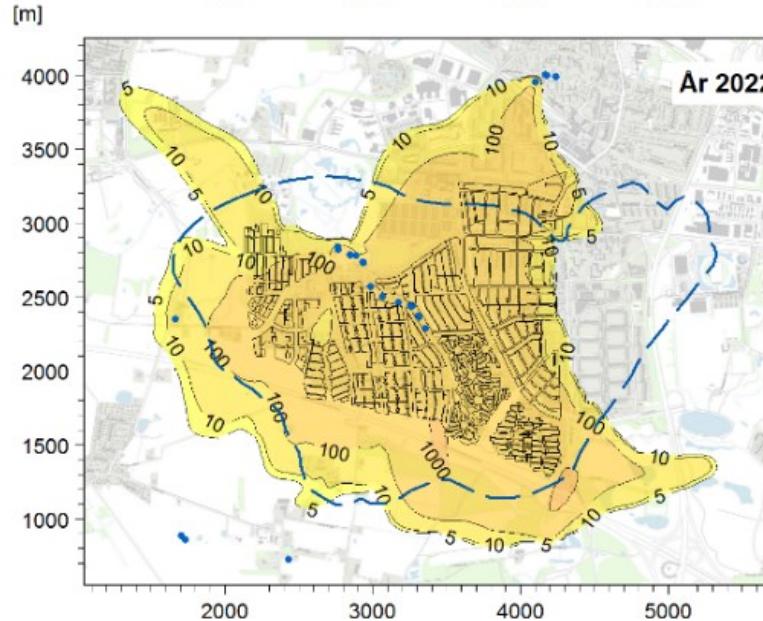
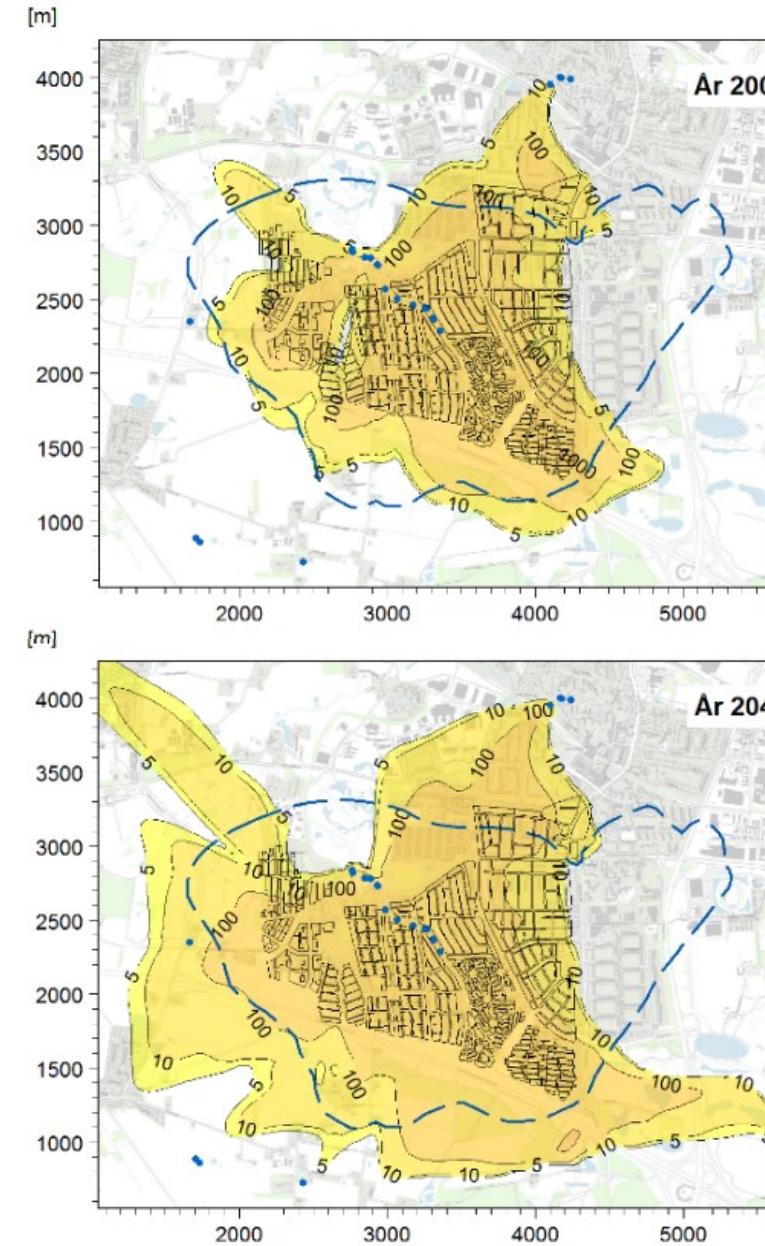
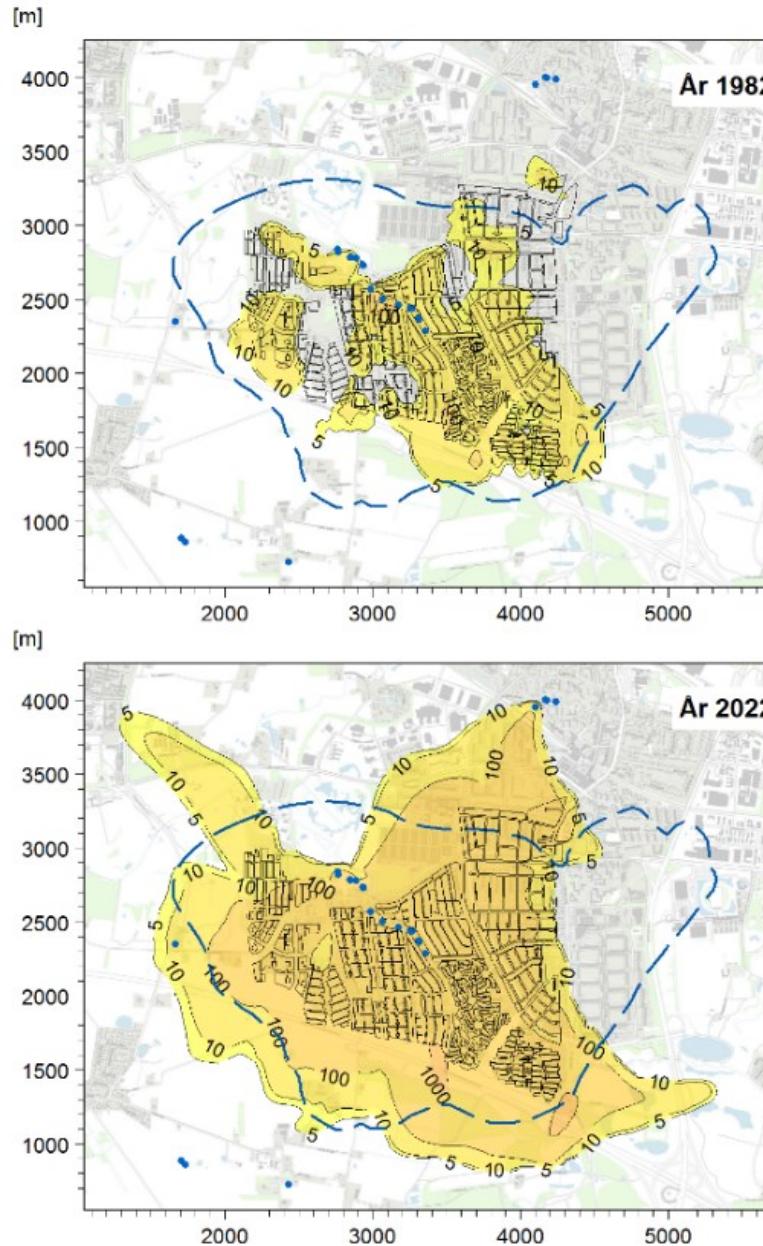
# Input-funktion for DMS



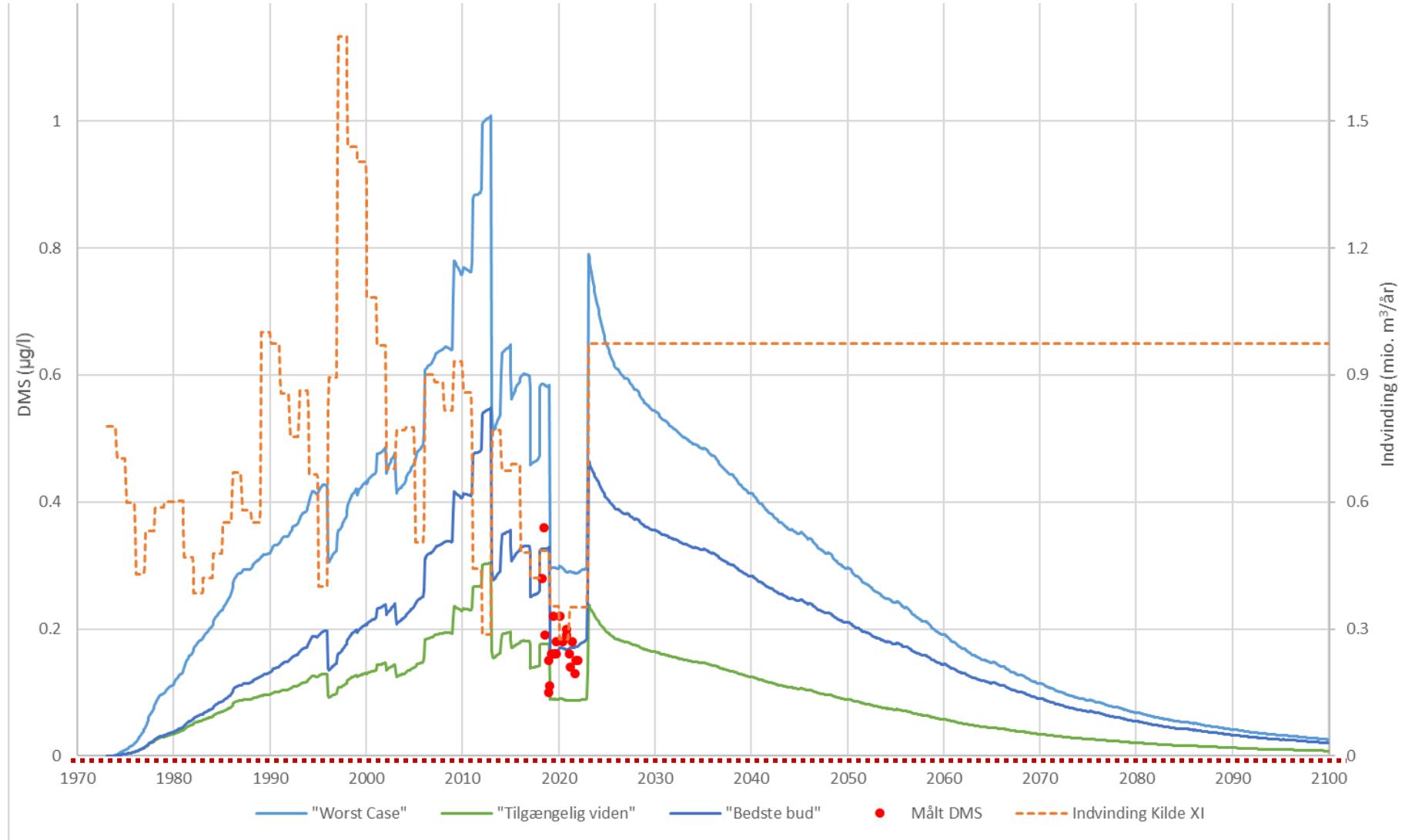
Samlet DMS-flux fra bebyggelse i de tre modelleringscenarier for Kilde XI



# DMS i kalkmagasinet – Kilde XI

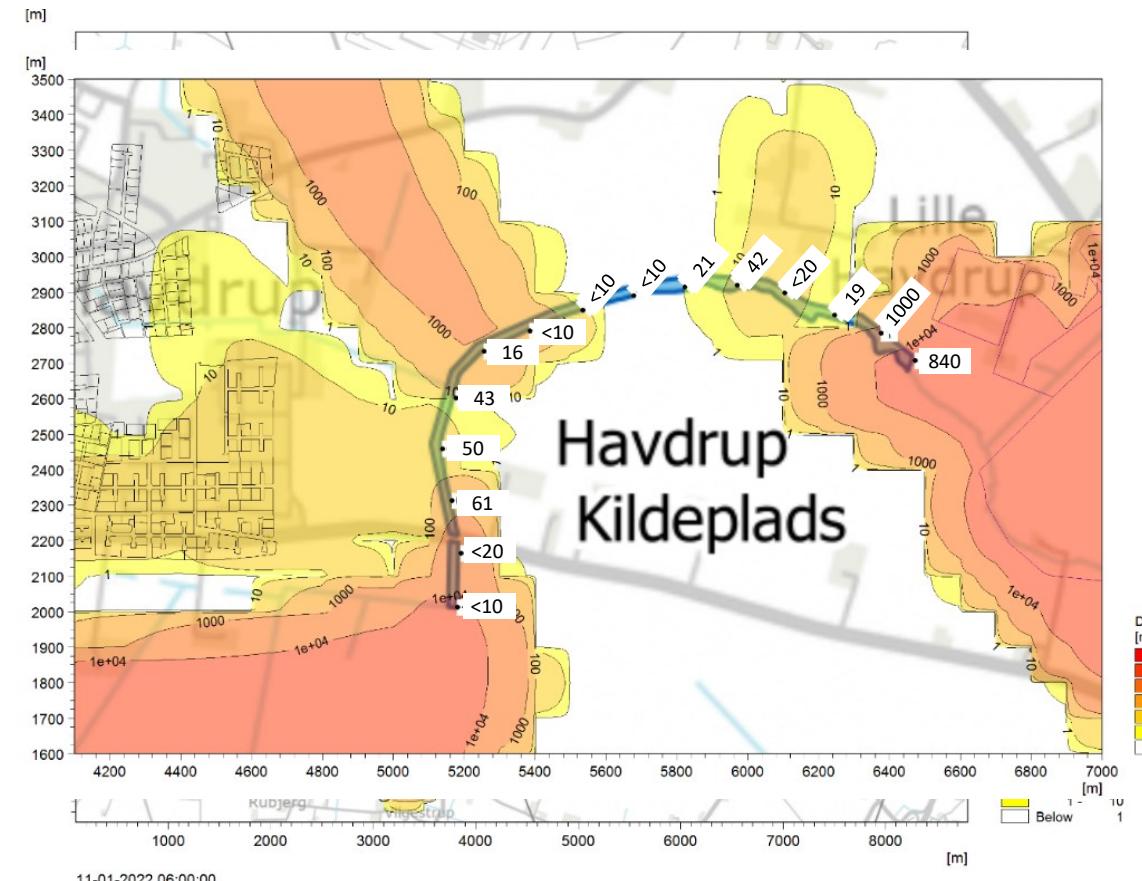
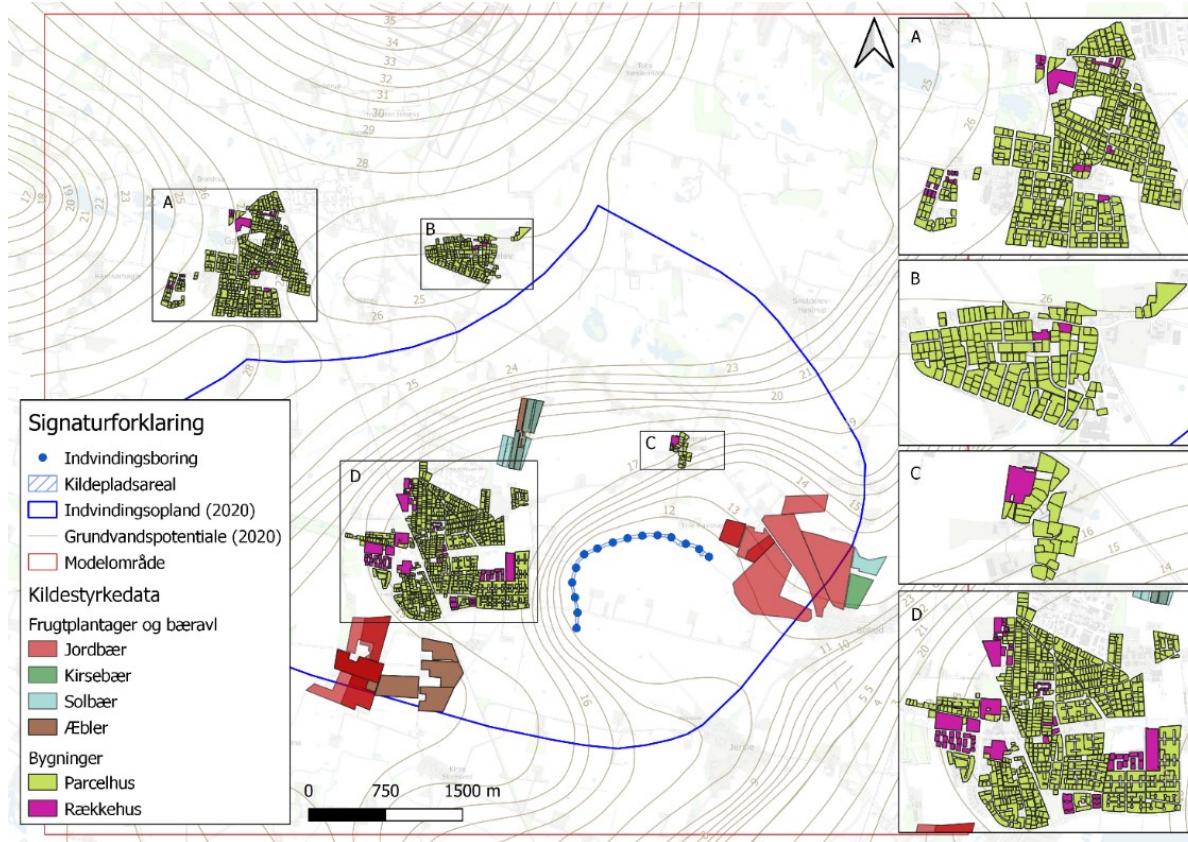


# DMS varighed – Kilde XI indvinding



G E U S

# Modellering på landbrugslokalitet (Havdrup)

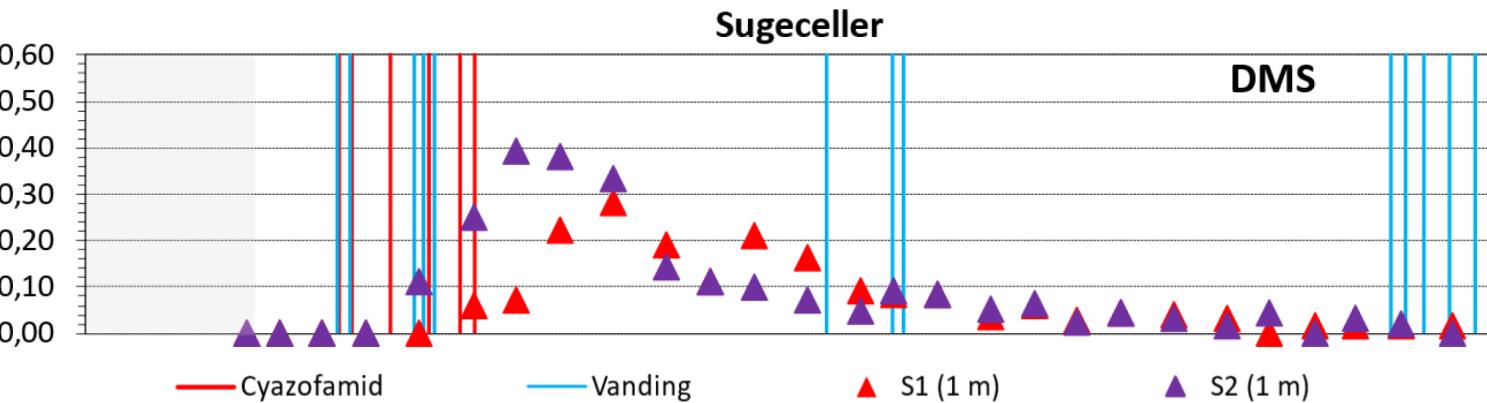


11-01-2022 06:00:00

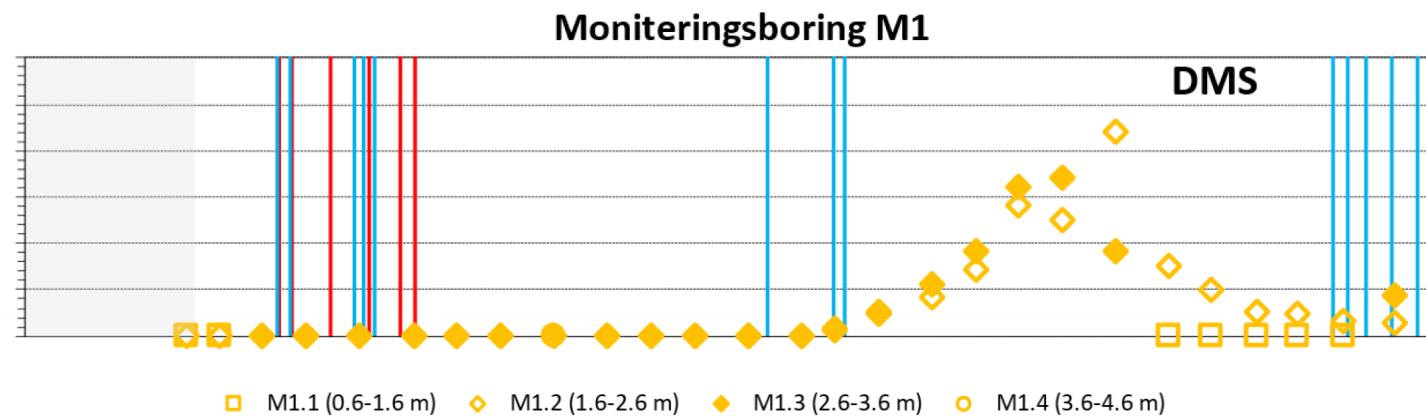
Modelkoncept ser ud til at virke for byområder, men ikke for frugt/bær-avl

# Cyazofamid – ”ny” DMS-kilde

Koncentration ( $\mu\text{g/L}$ )



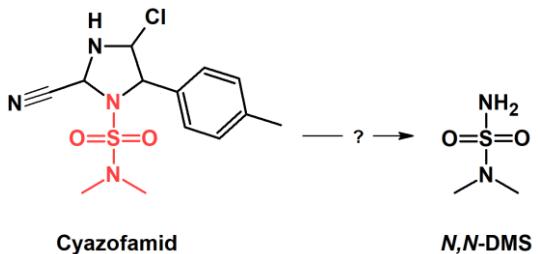
Koncentration ( $\mu\text{g/L}$ )



VARSLINGSSYSTEM FOR UDVASKNING AF PESTICIDER TIL GRUNDVAND

Ekstraordinær afrapportering  
af cyazofamid-test på VAP-marken  
i Jyndevad inklusiv understøttende  
laboratorieforsøg

MONITERINGSPERIODE  
APRIL 2020 TIL JUNI 2022

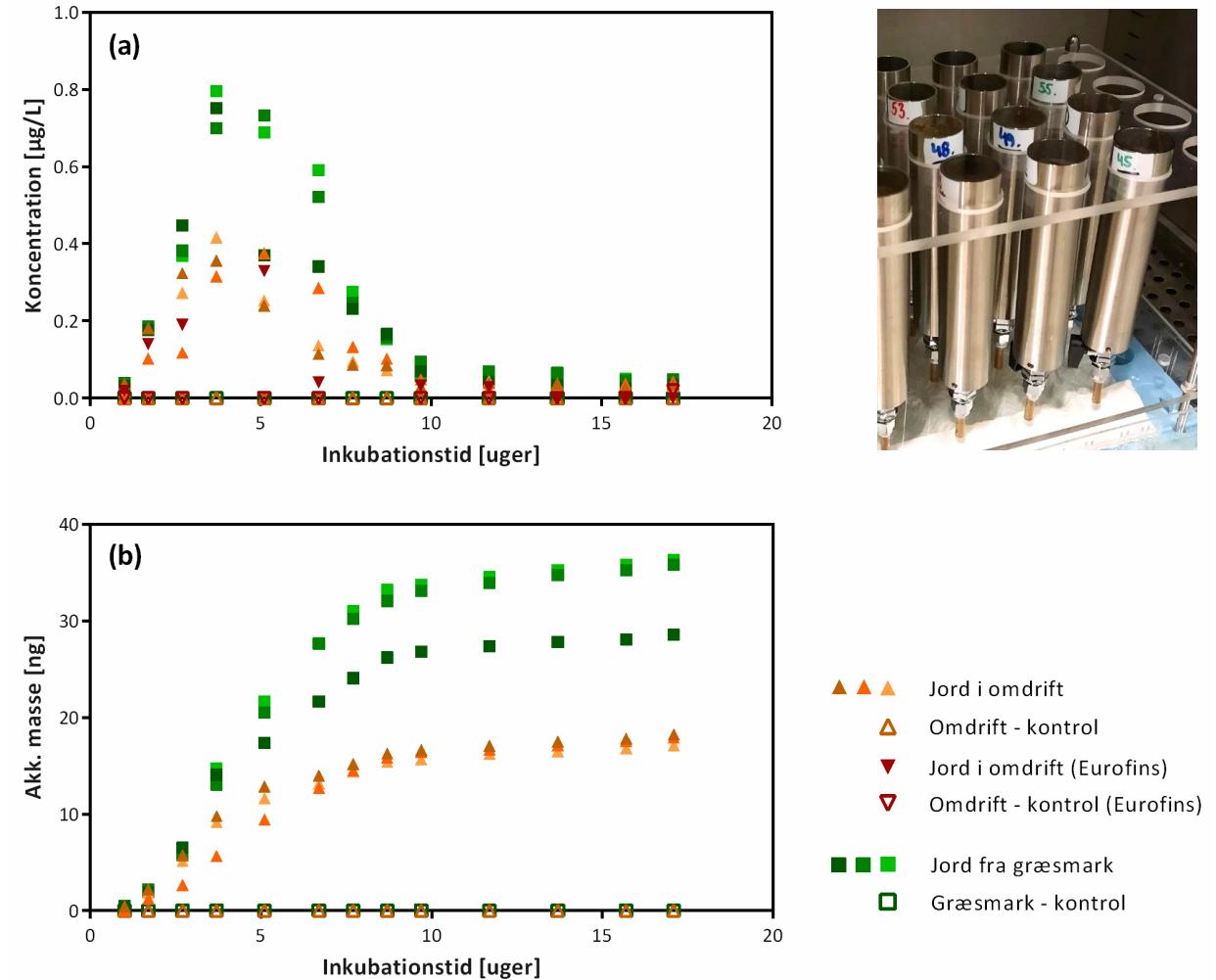
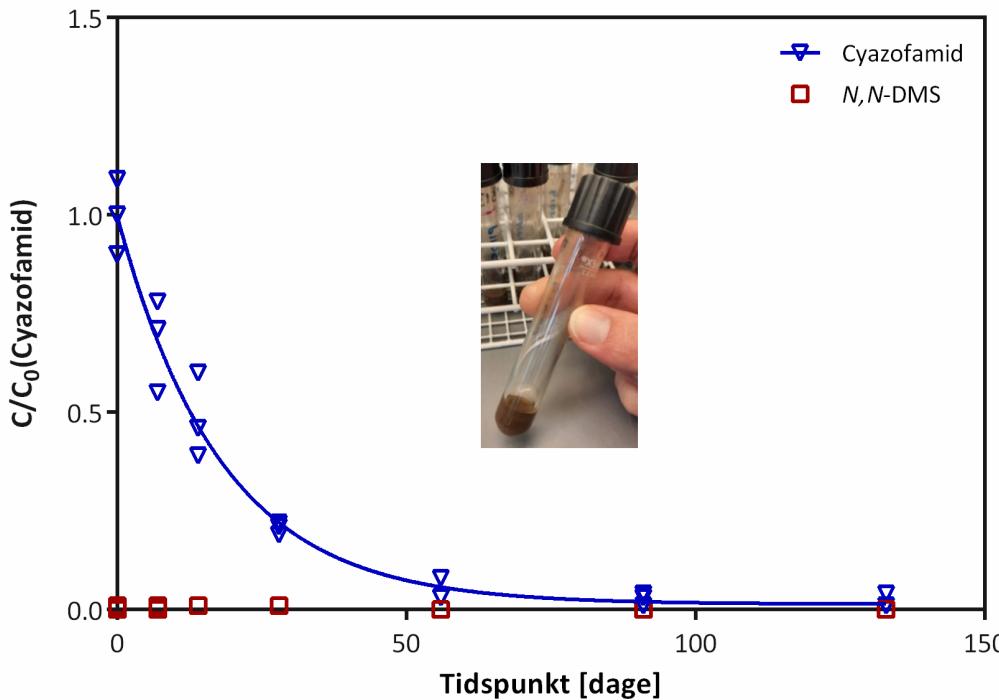


Anvendt i  
kartofler  
2004-2022

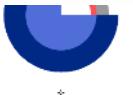


G E U S

# Understøttende laboratorieforsøg i FungiSource

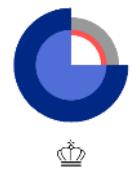
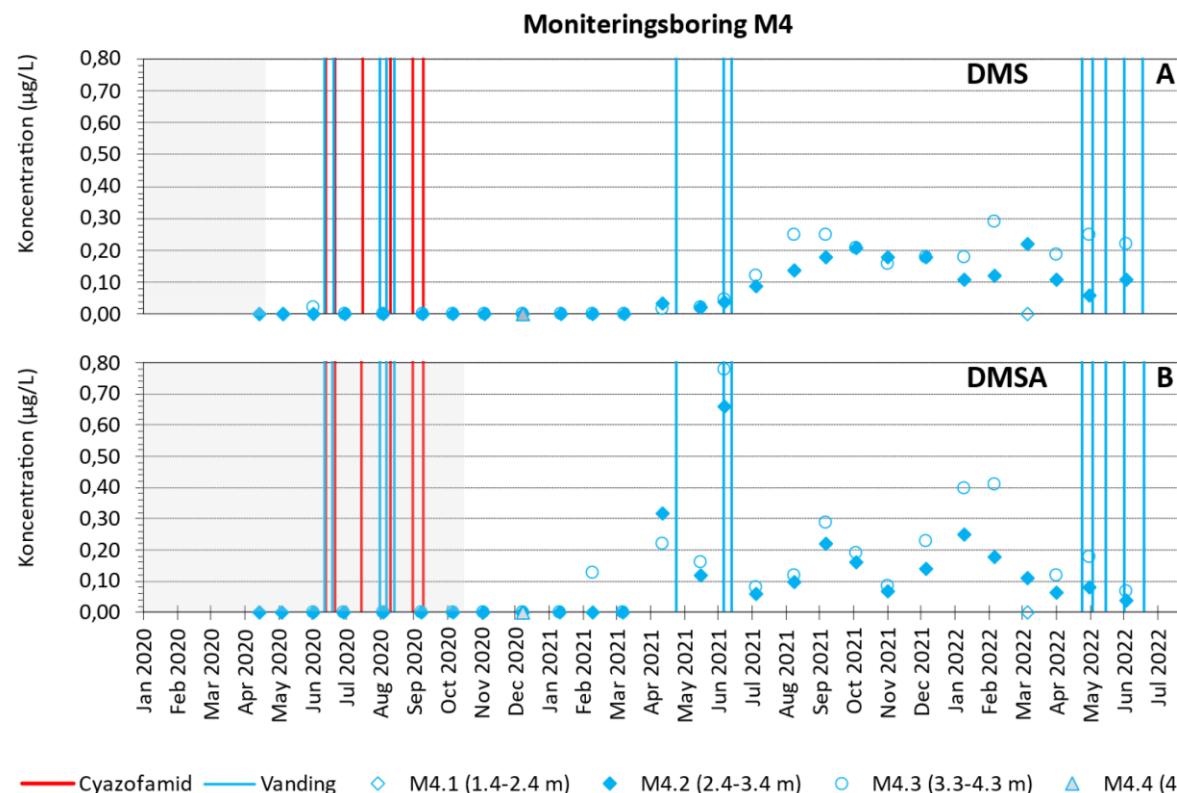
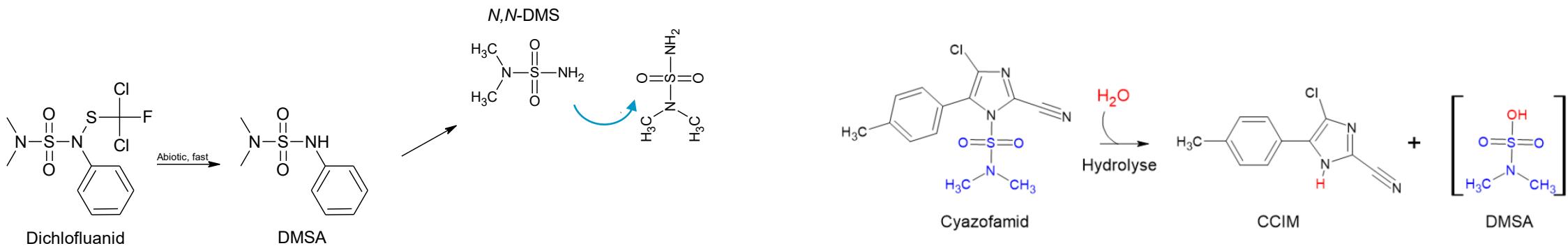


Altså ingen tvivl om at cyazofamid danner DMS – ca. 1% i testede jorde  
...dog ingen kartoffeldyrkning efter 2004 på FungiSource-modelområder



G E U S

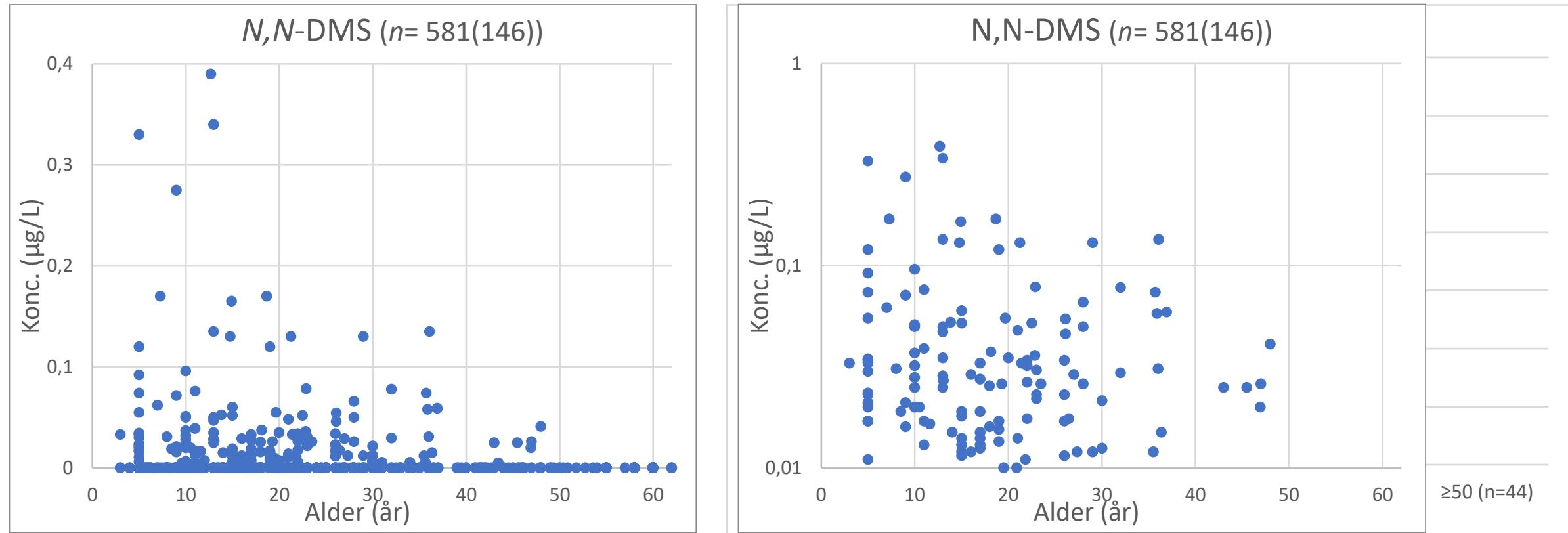
# DMSA eller DMSA?



G E U S

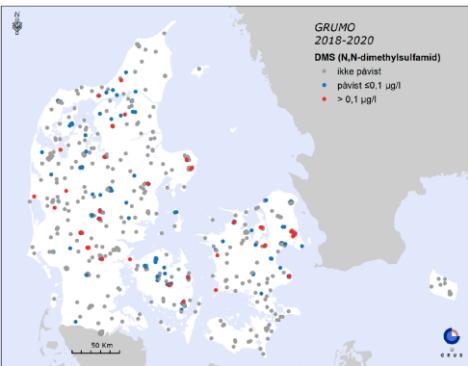
# Perspektivering

## – DMS i GRUMO-boringer, hvor vi har estimeret alder



Passer fint med at salget startede for ca. 50 år siden

Vandværksvand i DK er typisk 20-50 år gammelt...



# Konklusioner

Byområder:

- **Der er stadig moderstof på facader og DMS på vej ned, men tilsyneladende aftagende**

Tidligere jordbærmarker (og anden frugt/bær?):

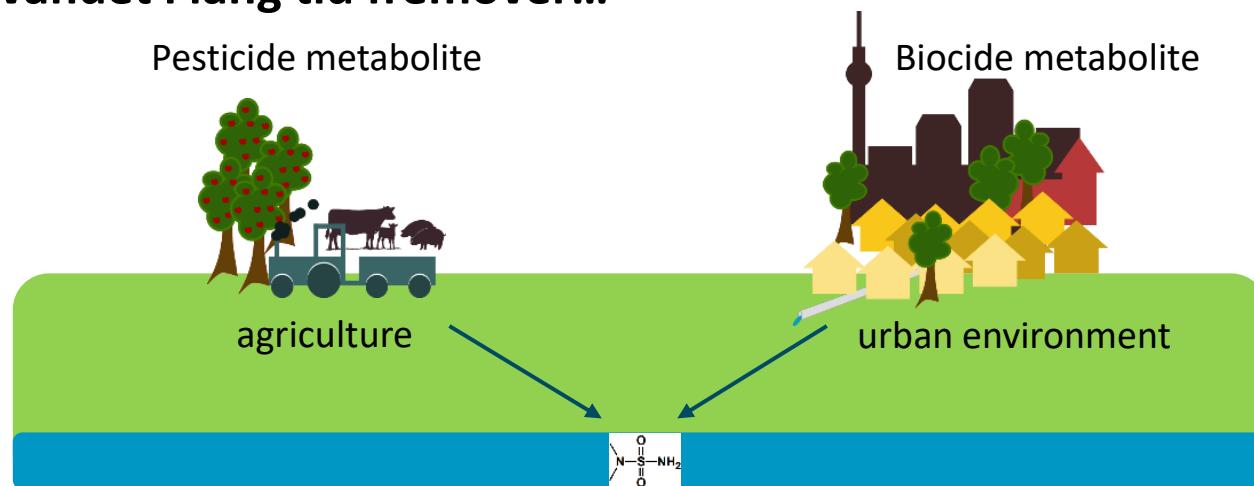
- **$\geq 14$  år efter: Moderstof-spor i jorden og stadig DMS på vej ned**

Ny kilde:

- **Cyazofamid (kartoffelmarker) er fra 2004 også kilde til DMS – komplicerer billedet...**

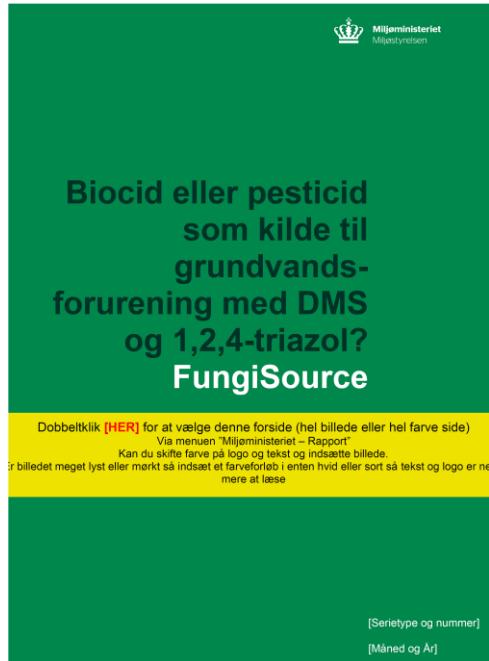
Generelt:

- **DMS nedbrydes meget langsomt eller slet ikke, når det har forladt rodzonen – der kommer til at være DMS i grundvandet i lang tid fremover...**



# Meget smart kan man læse rapporten på mst.dk - og indtil da...

DMS er udbredt i grundvand i byområder - langt over grænseværdien | WaterTech (PRO)



## VAND & JORD

- VANDLØB OG CO<sub>2</sub> OVERMATNING
- LAR POTENTIALE – ET SCREENINGSVERKTØJ
- KORTLÆGNING AF KILDER TIL FOSFORTAB
- LAVHUNDJORD TIL NATURGENOPRETNING
- MEMBRANER TIL HØJMOSER
- NYT DANSKE FORSKNINGSSKIB
- **DMS-FORURENING AF GRUNDVAND I BYER**

### Grundvand under byområder er forurenset med DMS

DMS er den hyppigst fundne pesticidrest i grundvandet. Svampe-midlerne, som kan lede til DMS, er anvendt i både landbrug og som biocid i træbeskyttelse/maling. Selvom man ikke normalt tænker på biocidanvendelse som en stor trussel mod grundvandets kvalitet, har vi derfor undersøgt forekomsten af DMS under byområder, hvor der ikke kan forventes andre kilder end biocidanvendelse.

## DMS er udbredt i grundvand i byområder - langt over grænseværdien

Forurening 31. januar kl. 06:06

Jordbærmarker er hovedkilde til de højeste DMS-koncentrationer i Danmark | WaterTech (PRO)

## Jordbærmarker er hovedkilde til de højeste DMS-koncentrationer i Danmark

Forurening 3. februar kl. 06:09

### Science of the Total Environment

Urban areas as sources of the groundwater contaminants N,N-dimethylsulfamide (N,N-DMS) and 1,2,4-triazole

Science of the Total Environment 881 (2023) 163377

