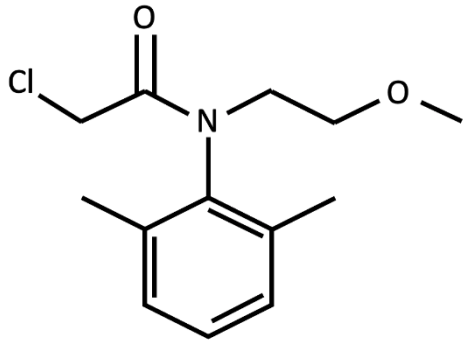


## ATV Vintermøde 2024

*Annika S. Fjordbøge, Klaus Mosthaf, Esther Schott, Signe B. Hestad, Sara M. Johansen, Poul L. Bjerg og Jens Aabling*

# Vurdering af dimethachlor og dens nedbrydningsprodukter som en langvarig kilde til grundvandsforurening: Nedbrydning og transport i moræneler og kalk

# Dimethachlor



Aktivstof i "Teridox 500EC"  
(500 g/l dimethachlor)

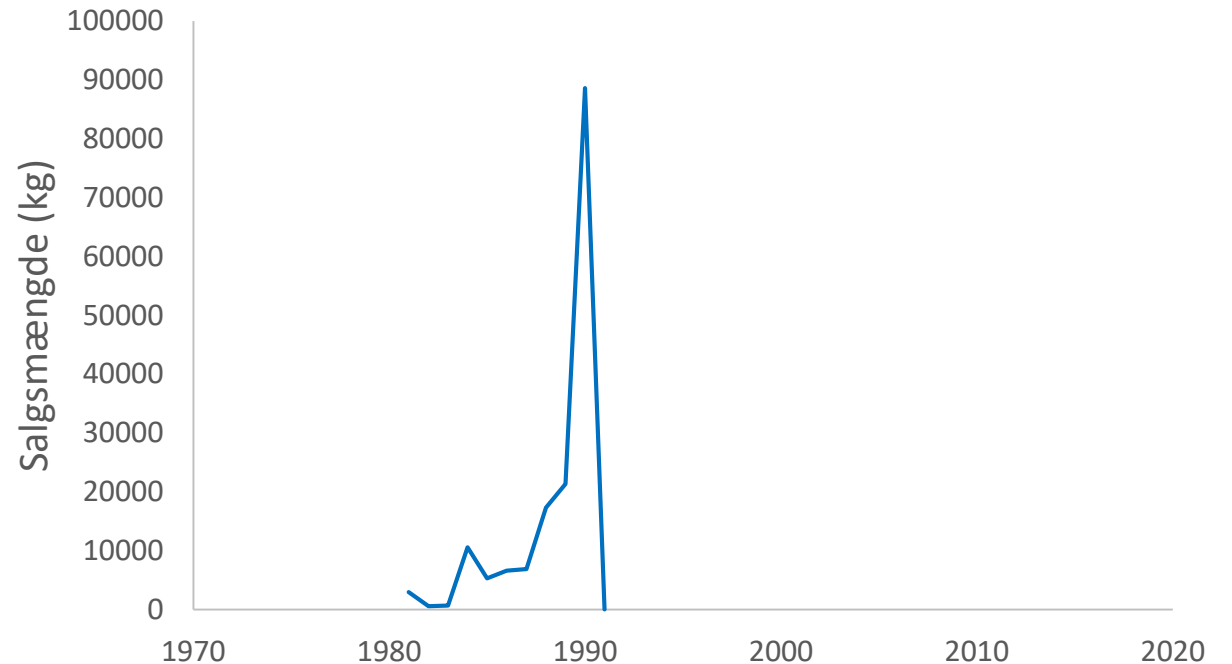


Anvendt som ukrudtsmiddel  
ved dyrkning af raps

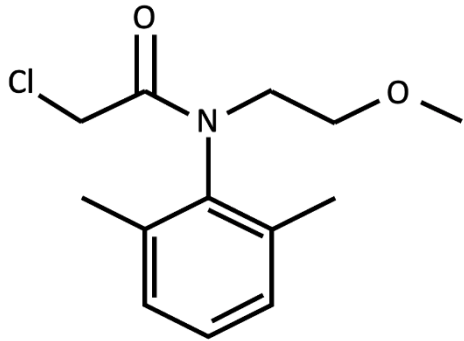
## Anvendelse:



- Godkendt og solgt i kort periode (1980 – 1990)
- Seneste anvendelse >30 år siden



# Dimethachlor



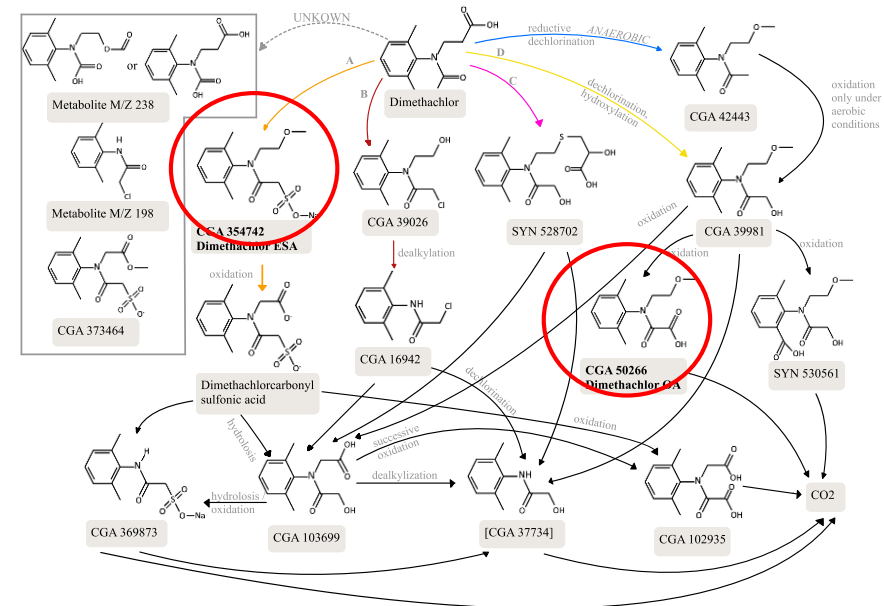
Aktivstof i "Teridox 500EC"  
(500 g/l dimethachlor)



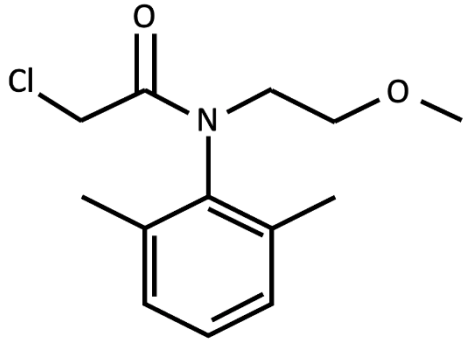
Anvendt som ukrudtsmiddel  
ved dyrkning af raps

## Stofegenskaber:

- (Moderat) mobilt ( $K_{foc} \approx 70$ )
- Ikke persistent ( $DT_{50} \approx 7$  d)
- Mange nedbrydningsprodukter via forskellige nedbrydningsveje



# Dimethachlor



Aktivstof i "Teridox 500EC"  
(500 g/l dimethachlor)



Anvendt som ukrudtsmiddel  
ved dyrkning af raps

## Fund:



Hyppigst fundne dimethachlor nedbrydningsprodukter på forurenede grunde:

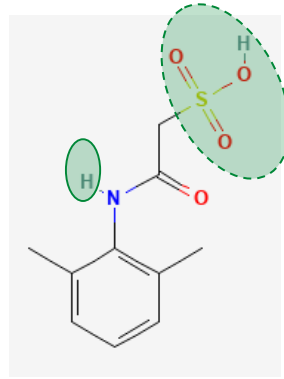
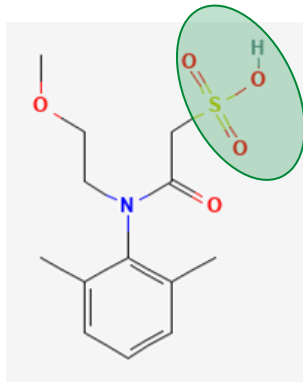
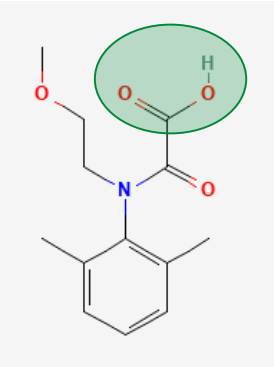
- Dimethachlor OA
- Dimethachlor ESA

*Moderstoffet findes i enkelte tilfælde terrænnært*

Hyppigst fundne nedbrydningsprodukter i grundvand:

- (2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre
- Dimethachlor ESA
- Dimethachlor OA

# Hyppigste nedbrydningsprodukter



## Dimethachlor OA:

- Meget mobilt ( $K_{foc} \approx 2,6$ ;  $K_{oc} \approx 1,5$ )
- Ikke persistent ( $DT_{50} \approx 13$  d)
- Primært nedbrydningsprodukt i jord (op 36%)

## Dimethachlor ESA:

- Meget mobilt ( $K_{foc} \approx 3,7$ ;  $K_{oc} \approx 1,9$ )
- Ikke persistent ( $DT_{50} \approx 8$  d)
- Vigtigt nedbrydningsprodukt i jord (op til 16%)

## (2,6-...)-methansulfonsyre:

- Meget mobilt ( $K_{oc} ???$ )
- Persistent ( $DT_{50} ???$ )
- Nedbrydningsprodukt fra ESA



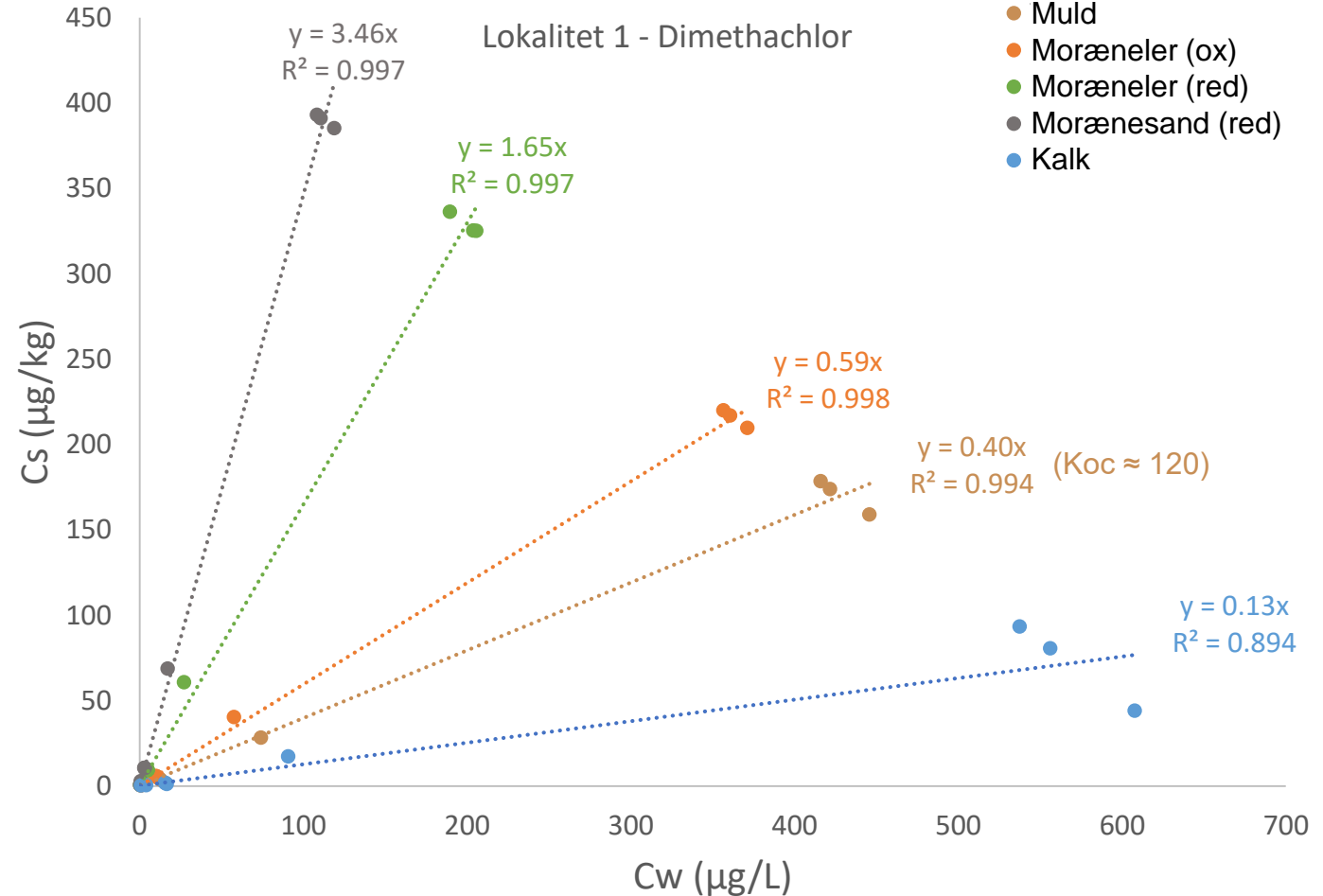
# Motivation og formål

- Motivation:
  - Flere af nedbrydningsprodukterne fra dimethachlor findes fortsat i forbindelse med både punktkildeundersøgelser og i grundvandsovervågningen
    - Moderstoffet er vurderet til at være ikke persistent og nedbrydningsprodukterne meget mobile
    - Stoffet har ikke haft godkendt anvendelse i >30 år
- Samarbejdsprojekt med Region Sjælland om risikovurdering af pesticidpunktkilder med formål at:
  - opnå en bedre forståelse af dimethachlor forbindelsernes egenskaber under grundvandsrelevante forhold
  - undersøge den vertikale fordeling i udvalgte punktkilder
  - vurdere stoftransporten mellem en punktkilde og en nedstrøms forsyningsboring vha. modellering med henblik på at vurdere varighed af pesticidpåvirkningen

# Stofegenskaber: Sorption

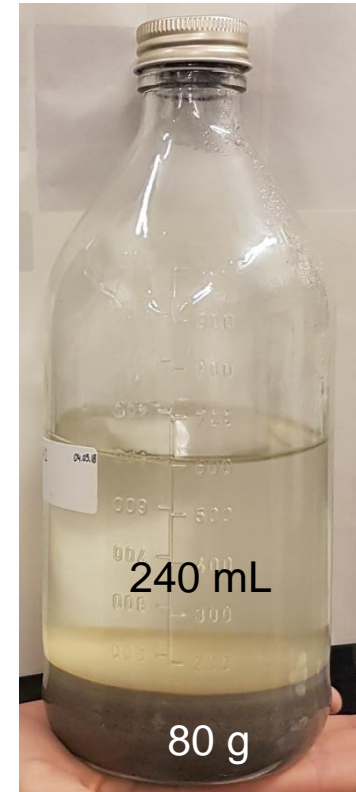
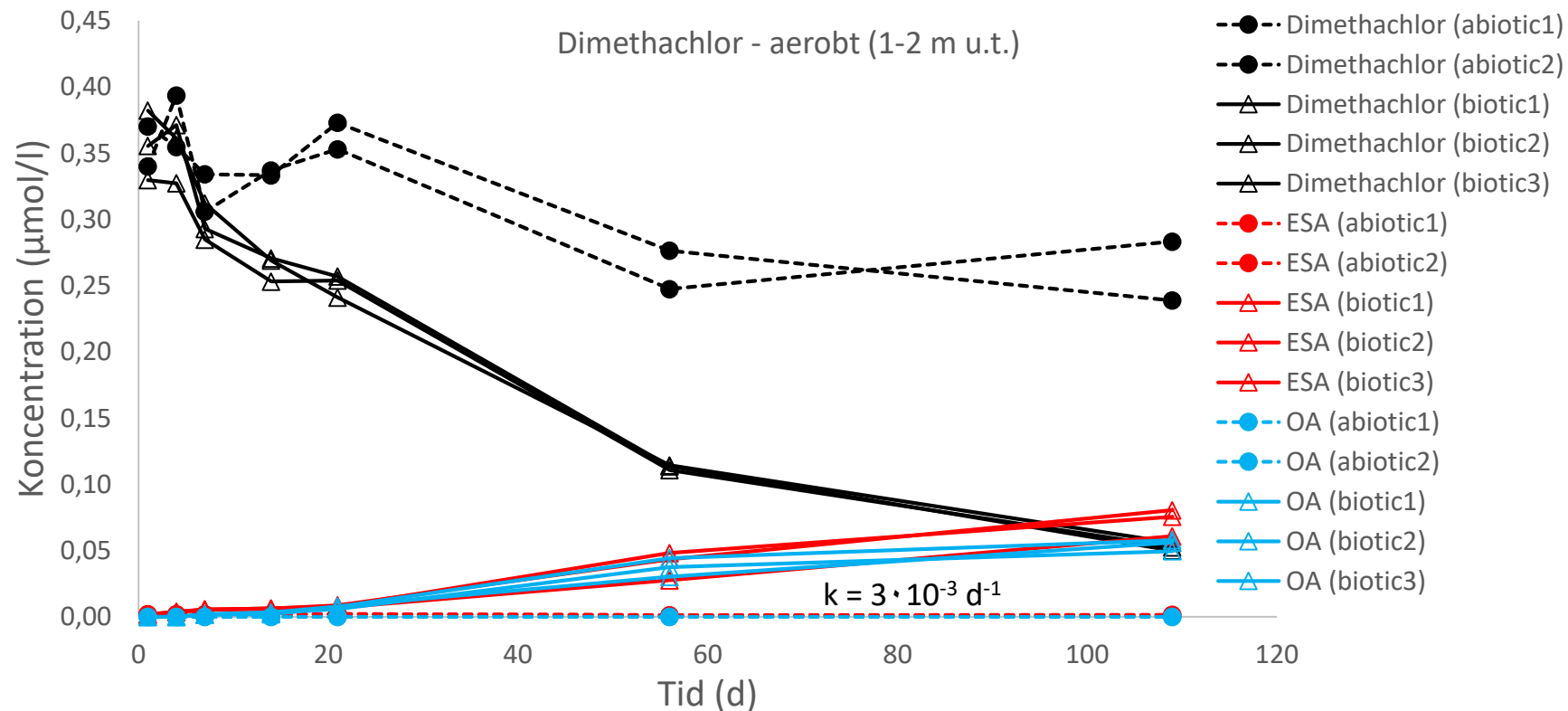
- Sorption i muld i god overensstemmelse med litteratur
- Betydelig variation i  $K_d$  for moræneler/sand (moderstof)
- Meget begrænset sorption af nedbrydningsprodukterne
- $K_{oc}$  baseret sorption: undervurdering i moræneler/sand for moderstoffet

Geologi (# jorde)	Dimethachlor $K_d$ (l/kg)	Nedbrydningsprodukter $K_d$ (l/kg)
Muld (N = 2)	0,31 – 0,40	<0,1
Moræneler/sand (N=13)	0,27 – 3,8	<0,1
Sand (N = 3)	0,23 – 1,0	<0,1
Kalk (N = 3)	0,02 – 0,28	<0,1



# Stofegenskaber: Aerob nedbrydning

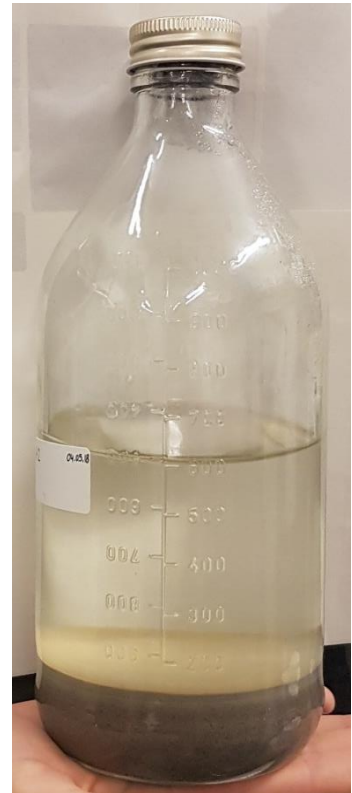
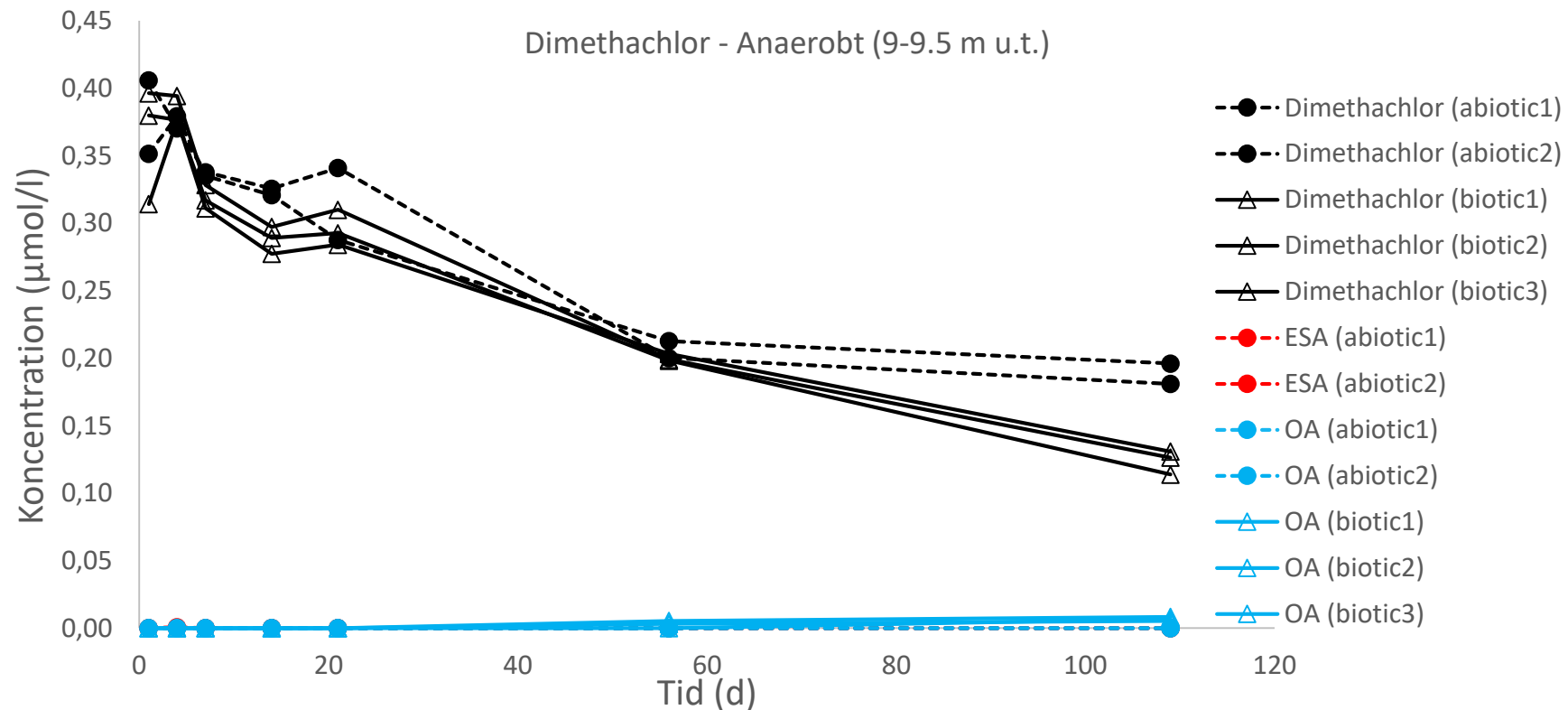
- Dimethachlor er moderat persistent
  - Nogenlunde ligelig omdannelse til ESA og OA (ikke fuld massebalance)
  - Sorption af moderstoffet (fald i abiotisk)





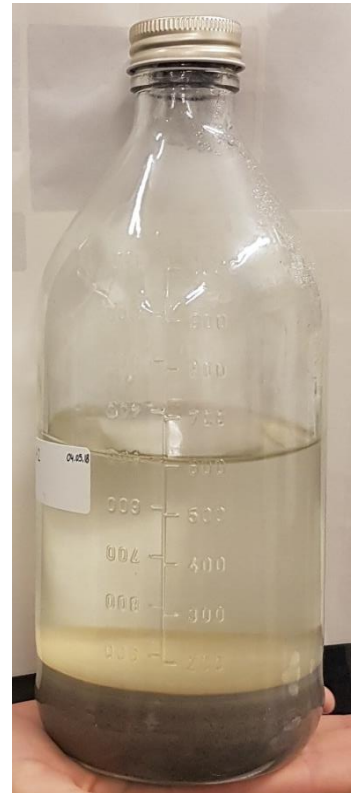
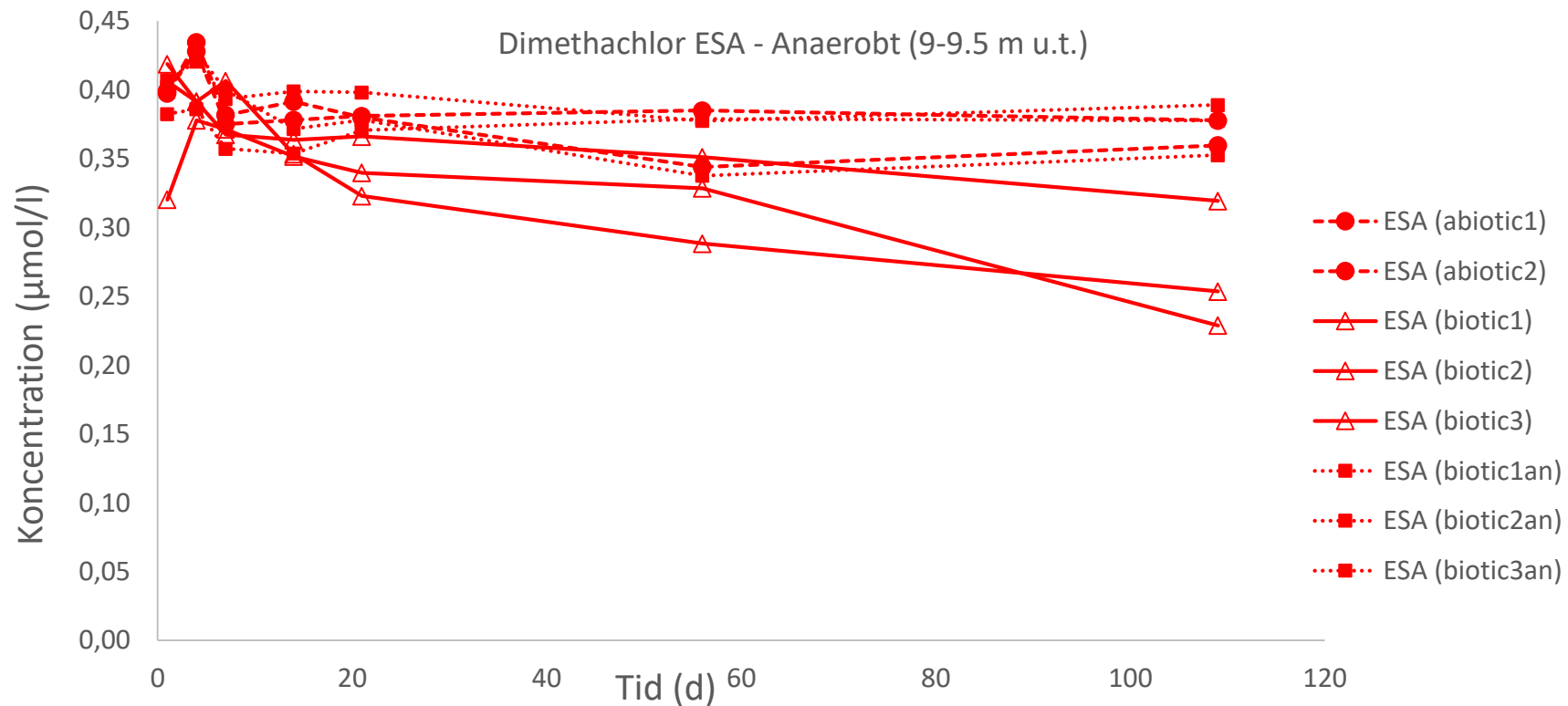
# Stofegenskaber: Anaerob nedbrydning

- Betydelig lagfase og langsommere nedbrydning i den anaerobe zone
  - Omdannelse til andre produkter end OA og ESA
  - Sorption af moderstoffet (fald i abiotisk)



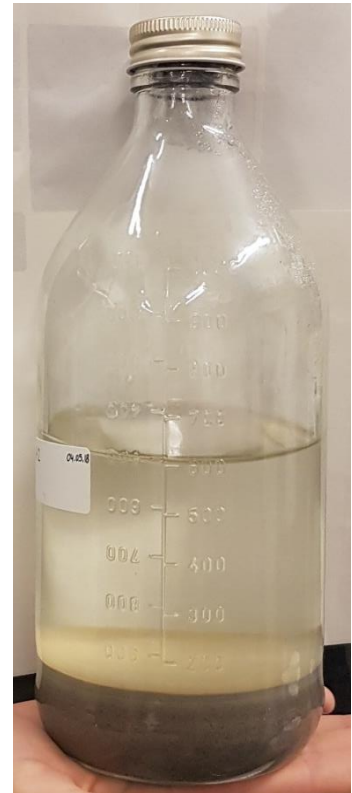
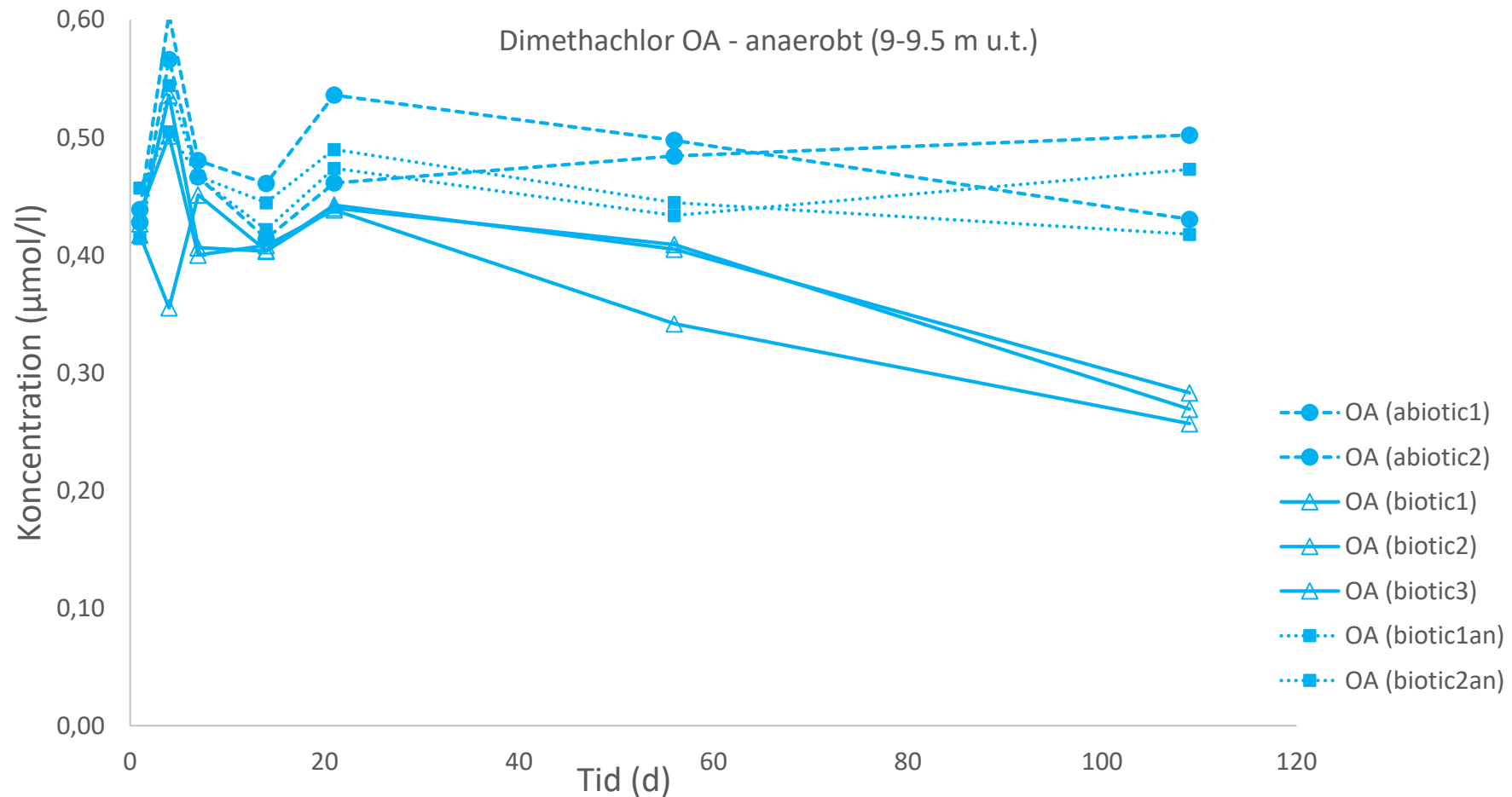
# Stofegenskaber: Nedbrydning af ESA

- Ingen nedbrydning i aerob zone (1-2 m u.t., ikke vist) – og ingen sorption
- Begyndende nedbrydning ved stimulering med ilt i anaerob zone – uvist hvilke(t) nedbrydningsprodukt(er)

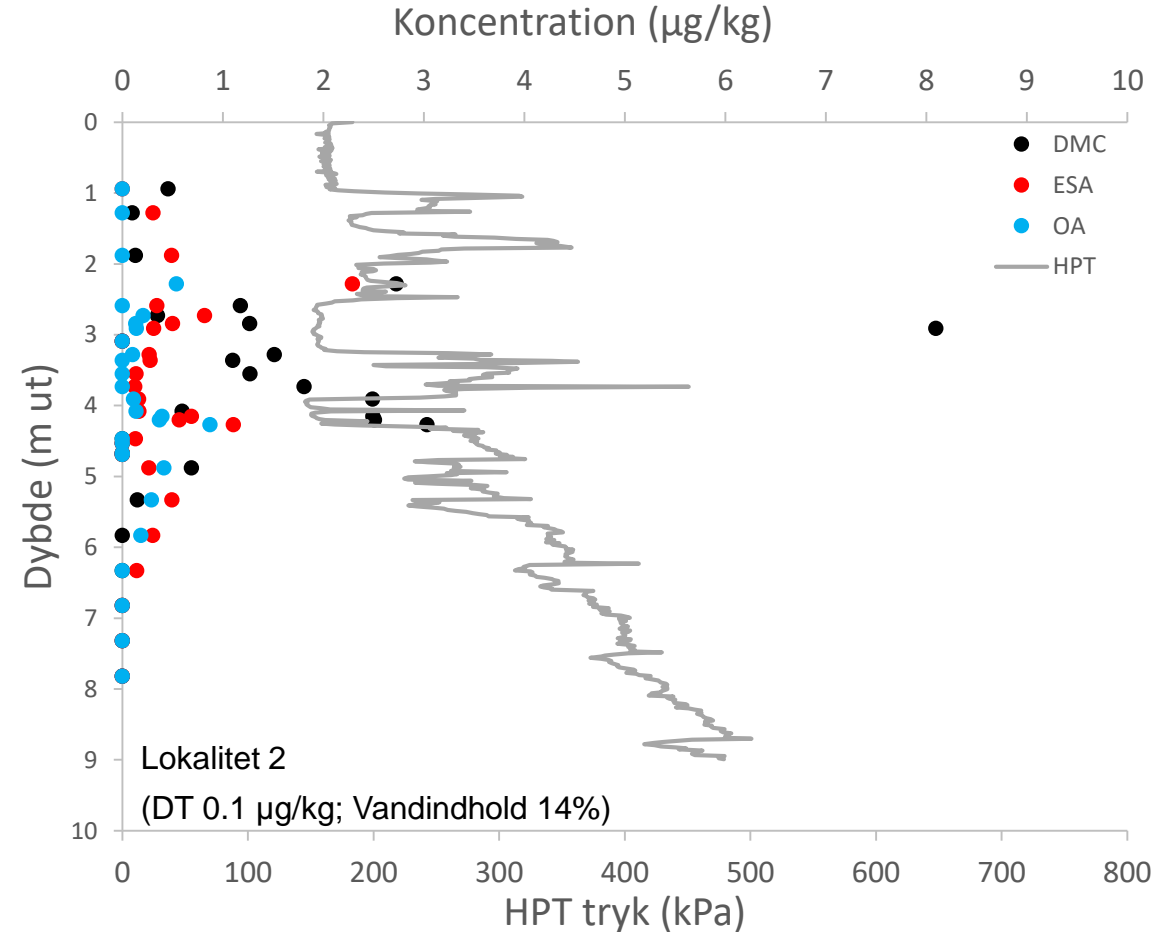
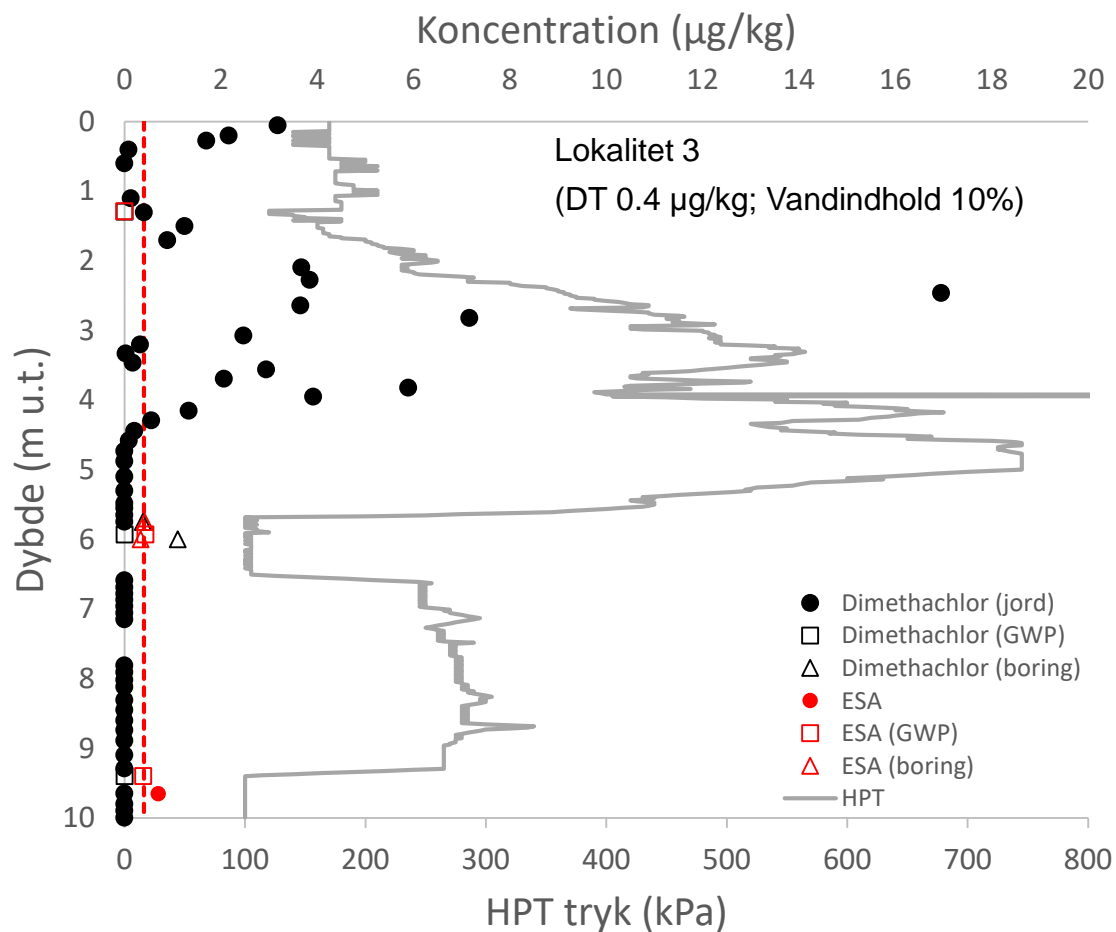


# Stofegenskaber: Nedbrydning af OA

- Lignende som for dimethachlor ESA – lidt hurtigere nedbrydning

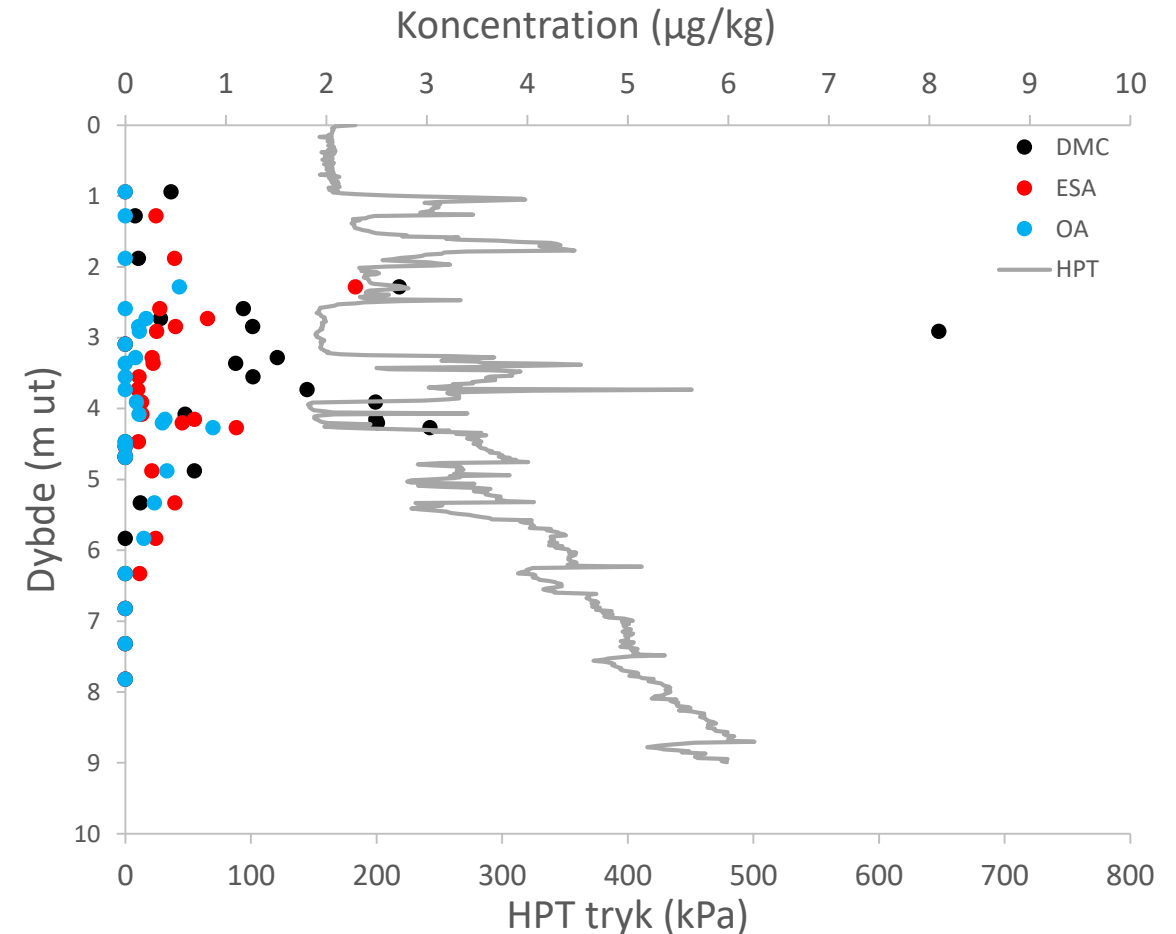


# Vertikal fordeling i jord under punktkilde



# Vertikal fordeling i jord under punktkilde

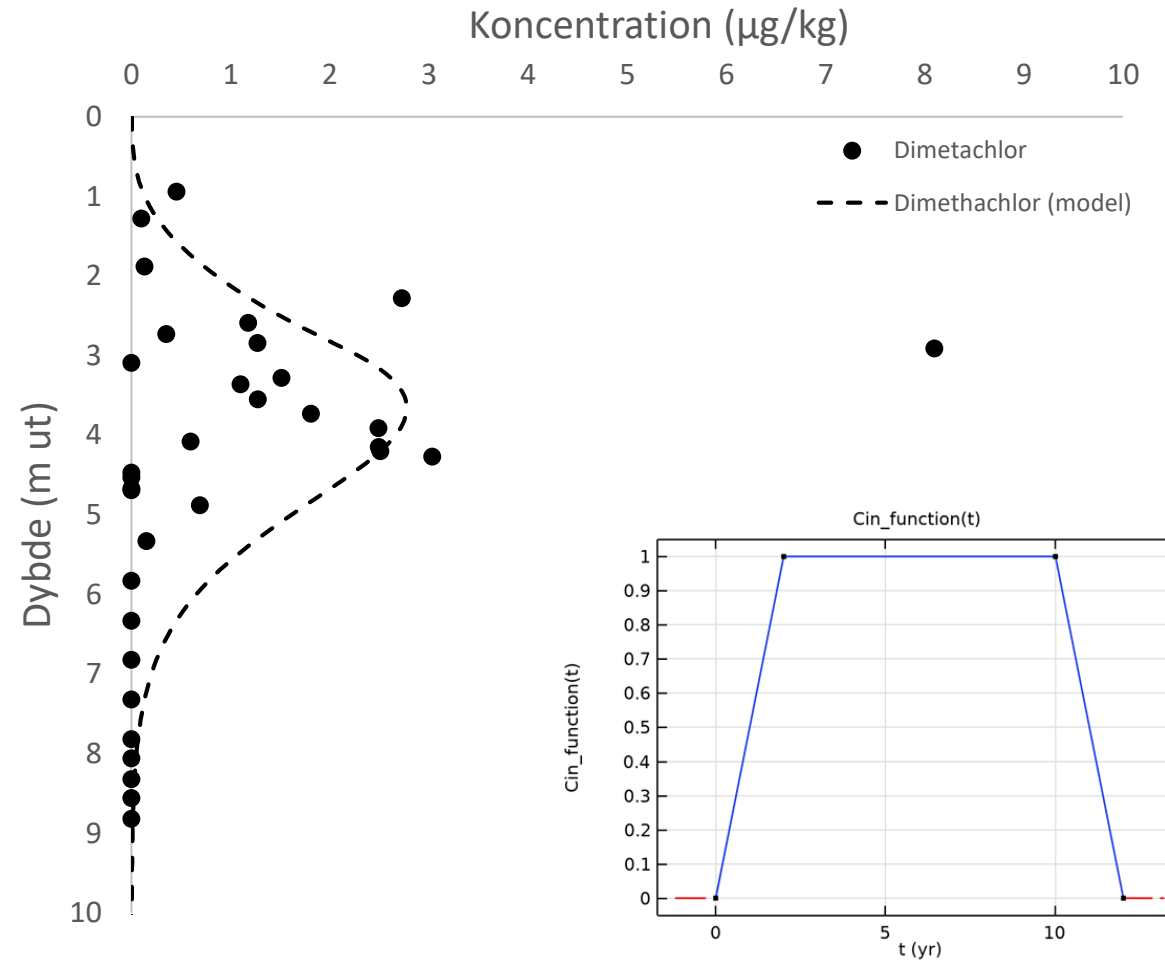
- Der er fortsat en pulje af moderstof i bl.a. moræneleren relativt terrænnært
- Nedbrydningsprodukterne svære at måle i jorden pga. lav sorption
  - Hovedsageligt i porevandet
  - Lav detektionsgrænse nødvendig
- Ved fund af nedbrydningsprodukter ses der en betydelige andel af ESA og OA som i laboratoriet
  - Langsom fortsat nedbrydning af moderstof peak



# Vertikal transport i punktkilde (model)

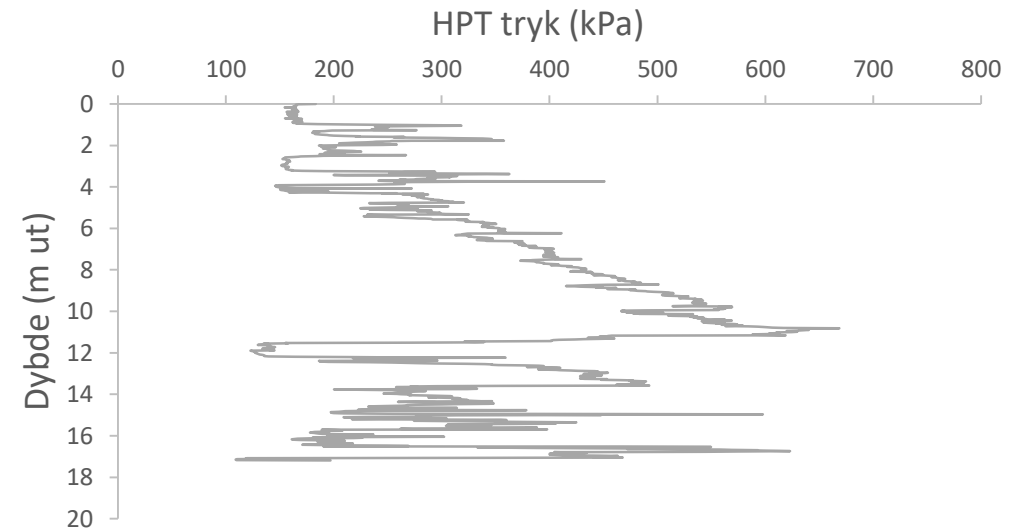
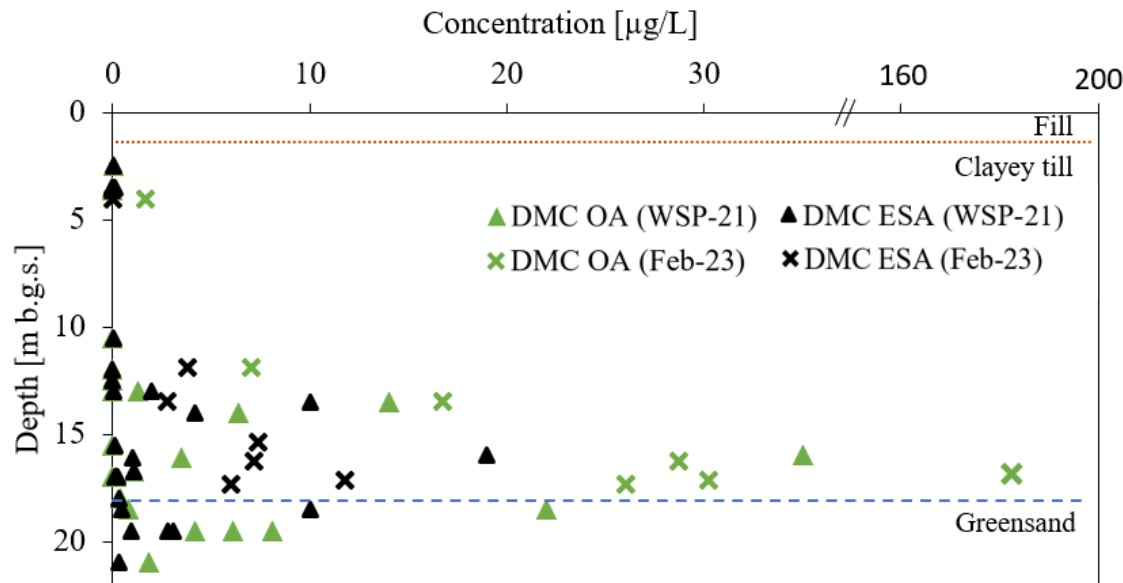
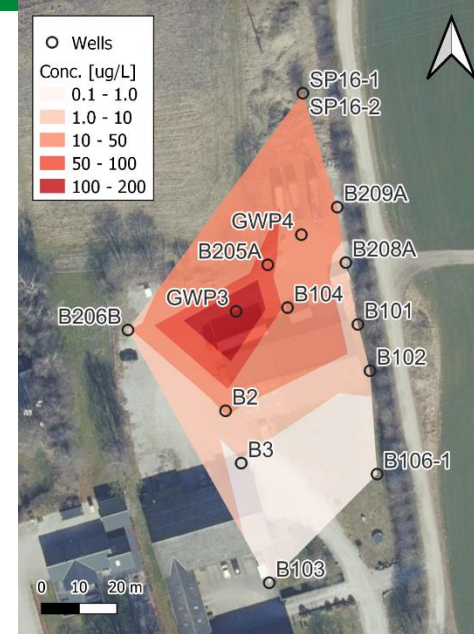
- Moderstof kan fittes nogenlunde med realistiske værdier
  - $K_d$  er indenfor spænd i moræneler
  - Nedbrydning på størrelse med dannelseshastighed for ESA og OA

Infiltrationsrate	140	mm/år
Hydraulisk kond. ler	6E-09	m/s
Porøsitet	0,25	
Koncentration (input)	1000	ug/L
Nedbrydningsrate	0-0,0059	1/dag
Fordelingskoefficient		
$K_d$	1	L/kg



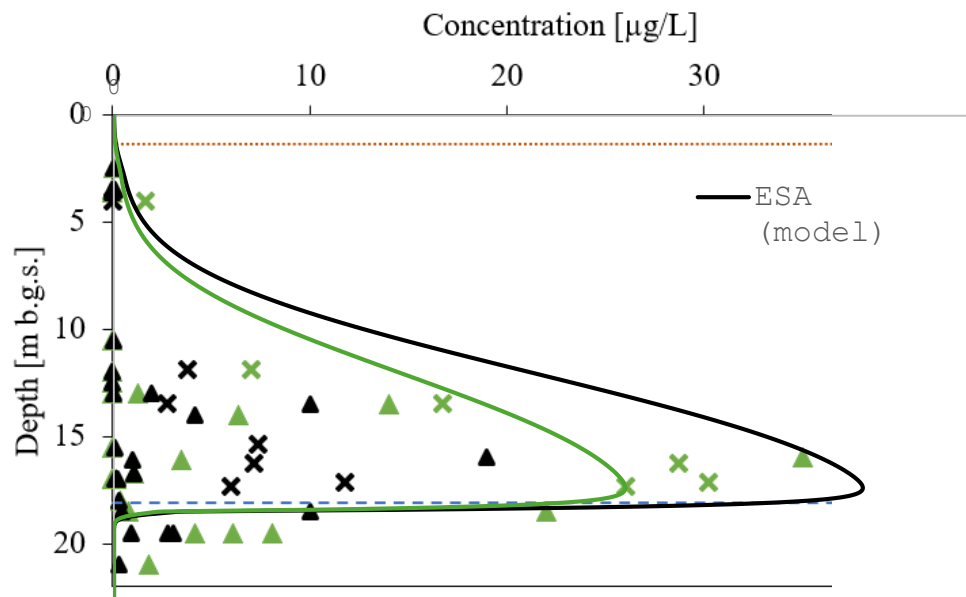
# Fordeling af nedbrydningsprodukter

- Der er lavere koncentrationer af nedbrydningsprodukter i det terrænnære vand
- Manglende data i 5-10 m u.t. hvor prøvetagning ikke var muligt
- De højeste koncentrationer findes nederst i moræneleren og toppen af kalken



# Vertikal transport nedbrydningsprodukter (model)

- Fordelingen af nedbrydningsprodukterne svære at fitte
  - Både en dybere peak og fortsat nedbrydning af moderstoffet (sandsynligvis forskellige nedbrydningsrater)
  - Geologisk variation

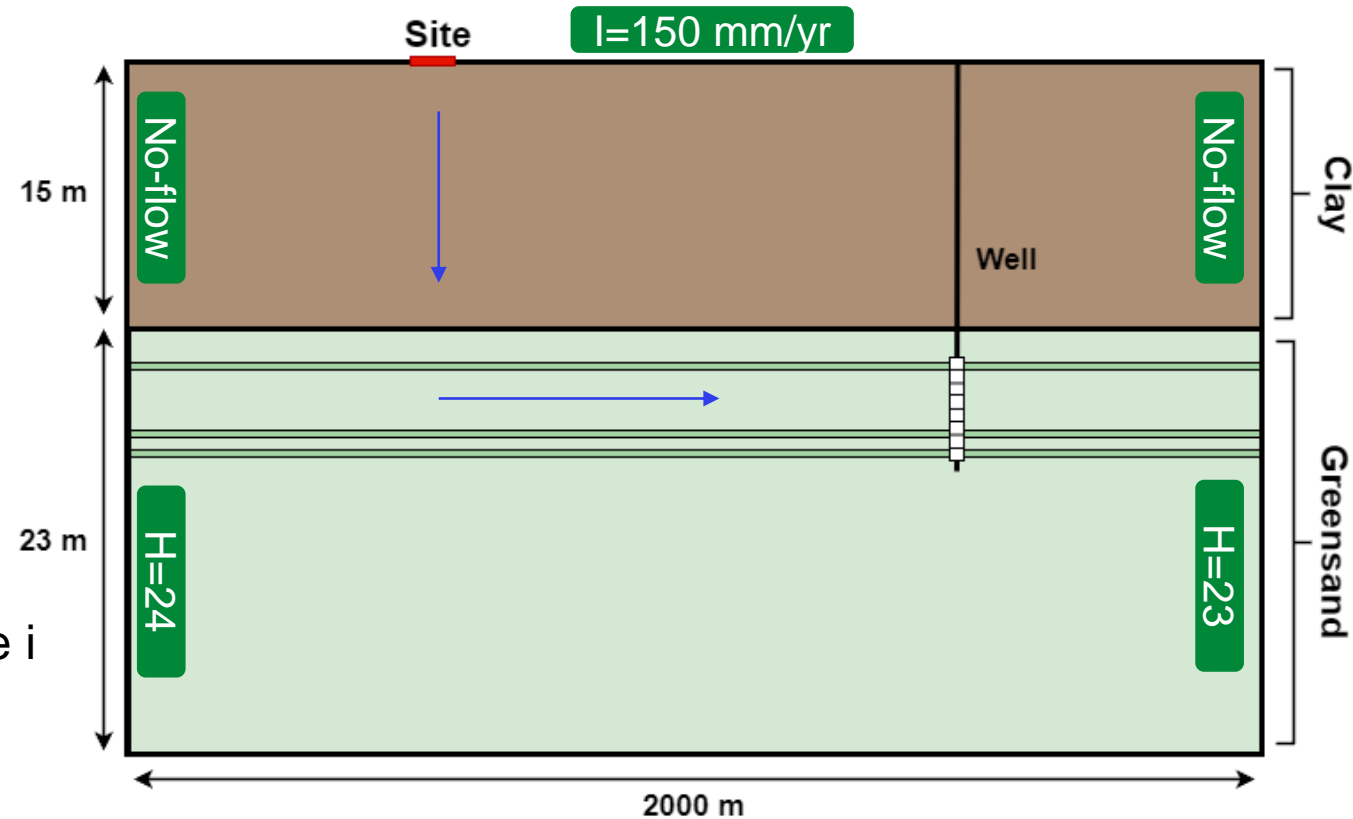
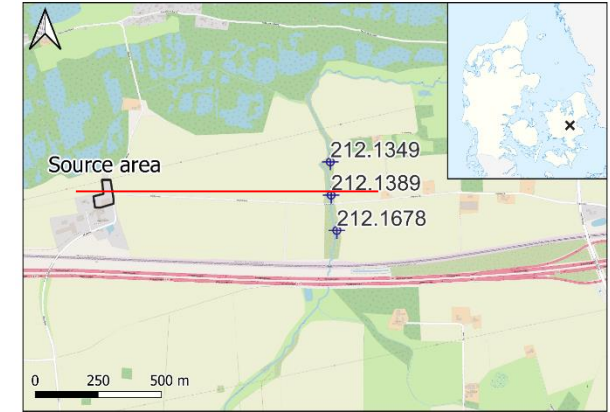


Infiltrationsrate	140	mm/år
Hydraulisk kond. ler	6E-09	m/s
Porøsitet	0,25	
Koncentration (input)	1000	ug/L
Nedbrydningsrate	0-0,0059	1/dag
Fordelingskoefficient Kd	1	L/kg
Andel omdannet til ESA	0,12	
Fordelingskoefficient Kd ESA	0,01	L/kg



# Transport til indvindingsboring 2D model

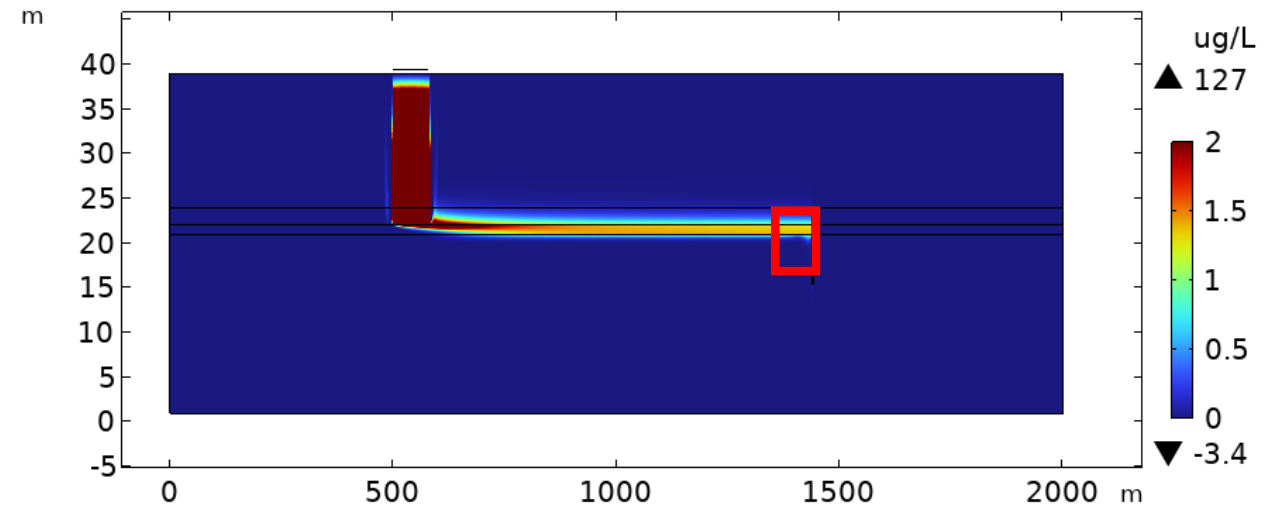
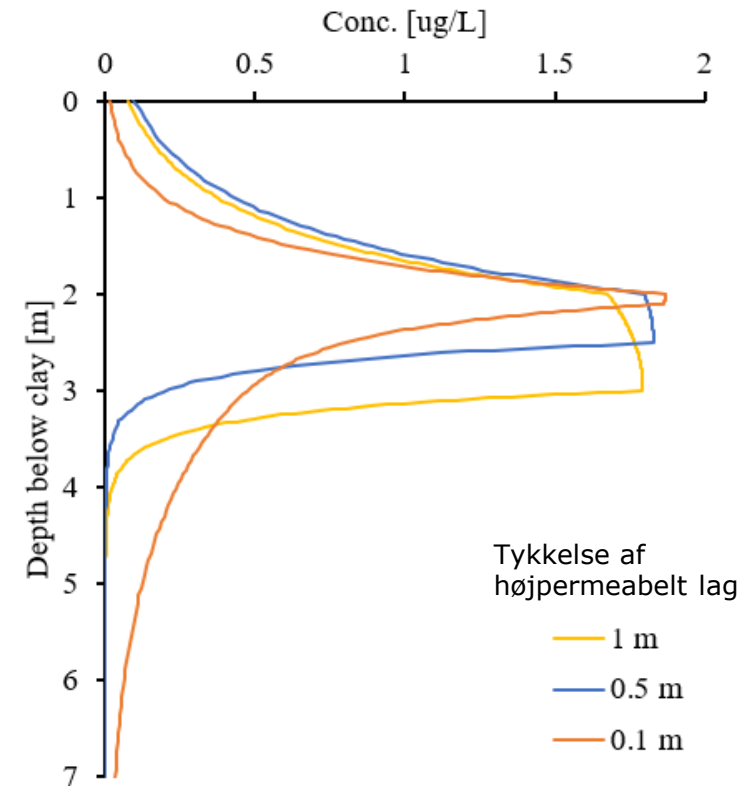
- Steady state flow
- Hydraulisk konduktivitet fitted pba.:
  - Potentiale målinger
    - Ugentligt gennemsnit i indvindingsboringerne (2016-2021)
    - Monitoringsboringer i modelområdet
  - Pumpetest i nordlig indvindingsboring
- Forskellige scenarier med 1-3 højpermeable lag af 0,1-1 m tykkelse i kalken
  - Langt hovedparten af stoftransporten altid i øverste lag



# Transport til indvindingsboring

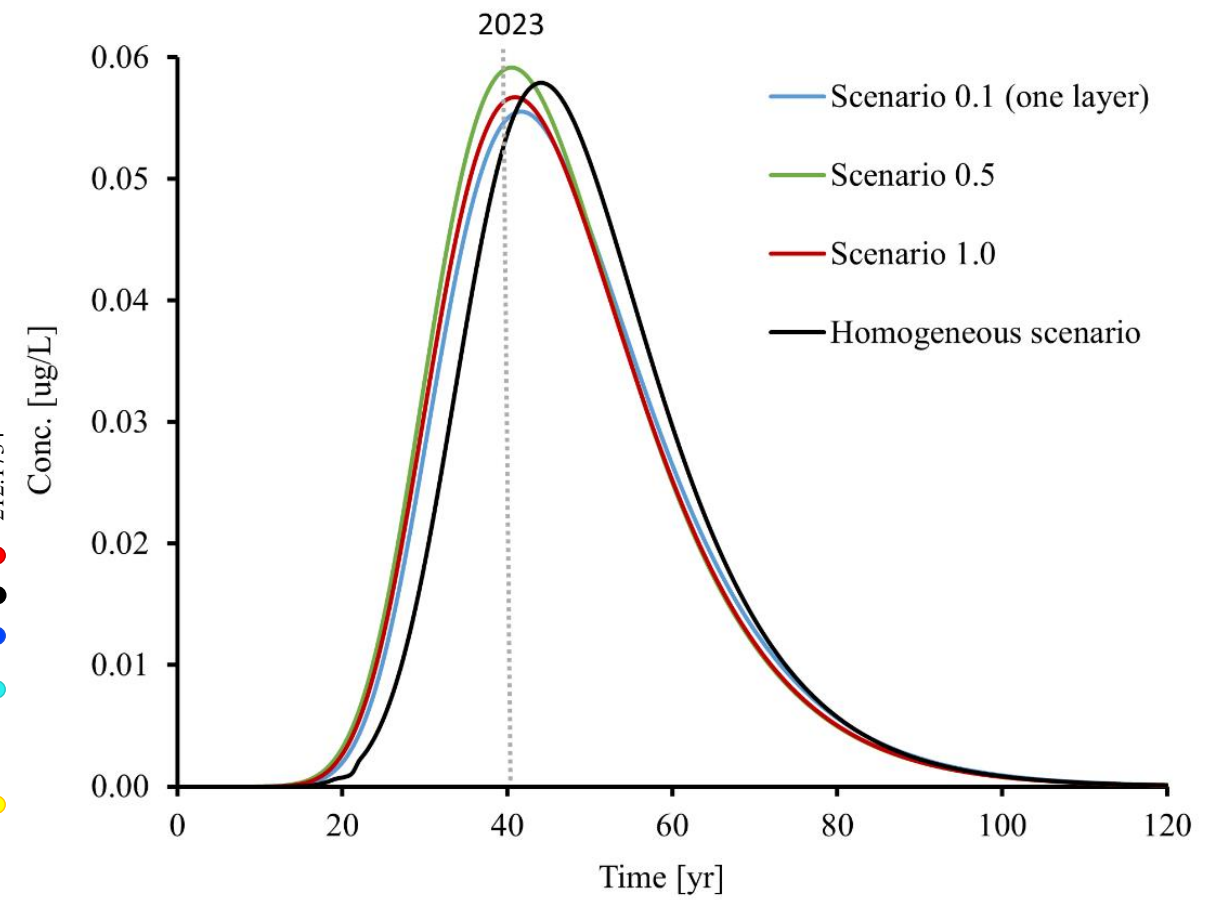
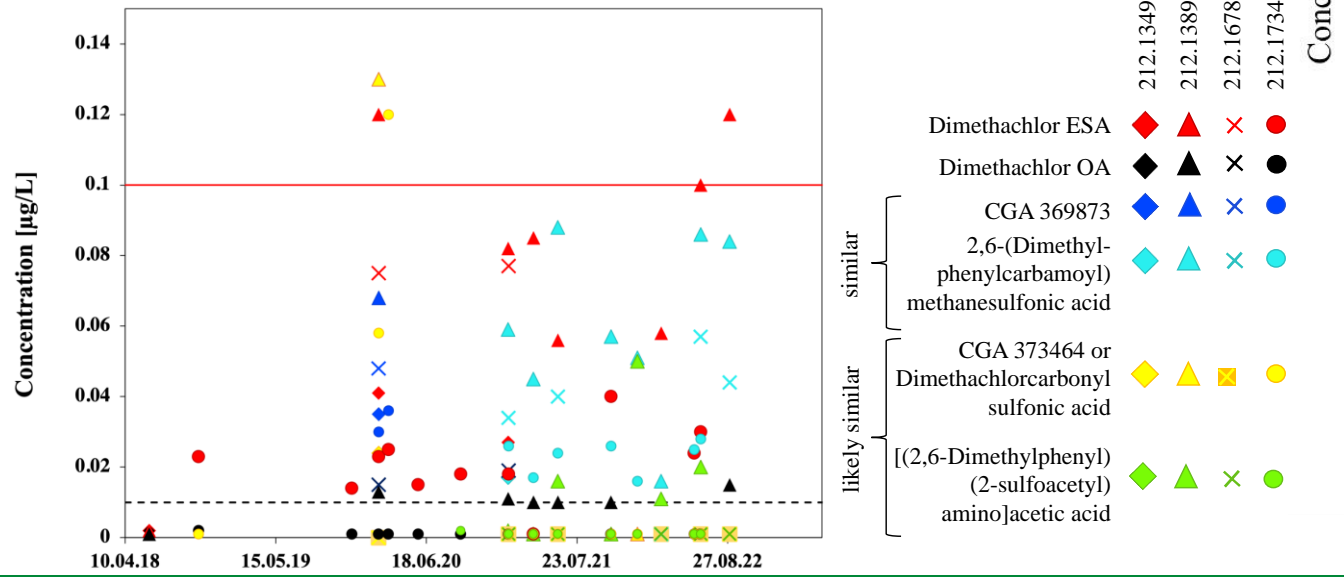
## 2D model

- Steady state flow
- Hydraulisk konduktivitet fitted pba.:
  - Potentiale målinger
    - Ugentligt gennemsnit i indvindingsboringerne (2016-2021)
    - Monitoringsboringer i modelområdet
  - Pumpetest i nordlig indvindingsboring
- Forskellige scenarier med 1-3 højpermeable lag af 0,1-1 m tykkelse i kalken
  - Langt hovedparten af stoftransporten altid i øverste lag



# Varighed af påvirkning af indvindingsboring

- Højeste koncentrationer i indvindingsboring er af ESA
- Påvirkningen forventes at være på sit højeste på nuværende tidspunkt
- Udvaskning fra ler styrende for varigheden – meget hurtig transport i kalkmagasinet



# Konklusioner

- Stofegenskaber under grundvandsrelevante forhold
  - Sorption
    - Betydeligt spænd af  $K_d$  værdier for moderstoffet med tendens til at undervurdere sorptionen i moræneler
    - Meget lav sorption af nedbrydningsprodukterne ( $<0.1$  l/kg)
  - Nedbrydning
    - Moderstoffet er langsommere nedbrydeligt i morænelen
      - hurtigere nedbrydning under aerobe forhold end anaerobe forhold
    - Moderstoffet nedbrydes hovedsageligt til ESA og OA
    - Nedbrydningsprodukterne (OA og ESA) nedbrydes langsomt ved stimulering med ilt i forsøg med ler fra den anaerobe zone
      - Lidt hurtigere nedbrydning for OA, hvilket evt. kan forklare ESA findes mere i grundvandet

# Konklusioner

- Vertikal fordeling i moræneler
  - Både moderstoffet og nedbrydningsprodukterne er tilstede i moræneleren længe efter (>30 år) at dimethachlor ikke længere har godkendt anvendelse
  - Moderstof findes stadig i de øverste lag (især 2-5 m u.t.)
  - Nedbrydningsprodukter kan fortsat dannes fra puljen af moderstof
  - Nedbrydningsprodukter fortsat tilstede i moræneleren, men betydeligt mere mobile
    - Højeste koncentrationer fundet >10 m u.t. med gennembrud til akviferen
- Transport i kalkmagasinet / varighed:
  - Hurtig transport i zoner med høj strømning i kalkmagasinet
    - Varighed hovedsageligt styret af udvaskningen fra moræneleren
  - For dimethachlors nedbrydningsprodukter vurderes påvirkningen af indvindingsboringerne at være på sit højeste
    - Fortsat fremtidigt bidrag efterhånden som puljen af moderstof nedbrydes

DTU

