

Varighed af pesticidforurening i dansk grundvand

et nationalt perspektiv

Christian Nyrop Albers
cal@geus.dk



G E U S

De sidste seks års ”pesticidoverraskelser”

DPC (2017)

1,2,4-triazol (2017)

DMS (2018)

Chlorothalonils nedbrydningsprodukter, fx R417888 og R471811 (2019-2022)

Chloroacetanilidernes nedbrydningsprodukter, bl.a. ESA- og OA- (2019-2021)

”Nye” triazin-nedbrydningsprodukter, LM3, LM5, LM6 (2021-2022)

...

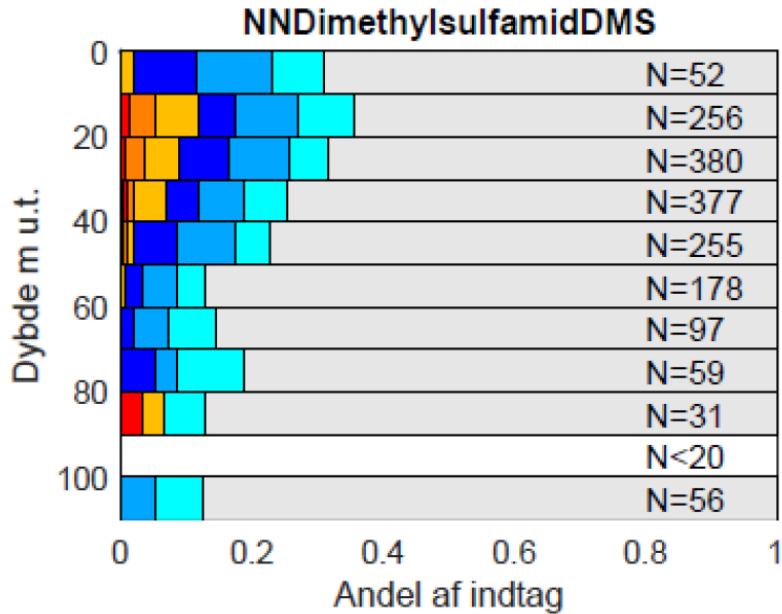
Så hvad gør man, når man ikke har tidsserier, men gerne vil vide noget om udviklingen over tid...



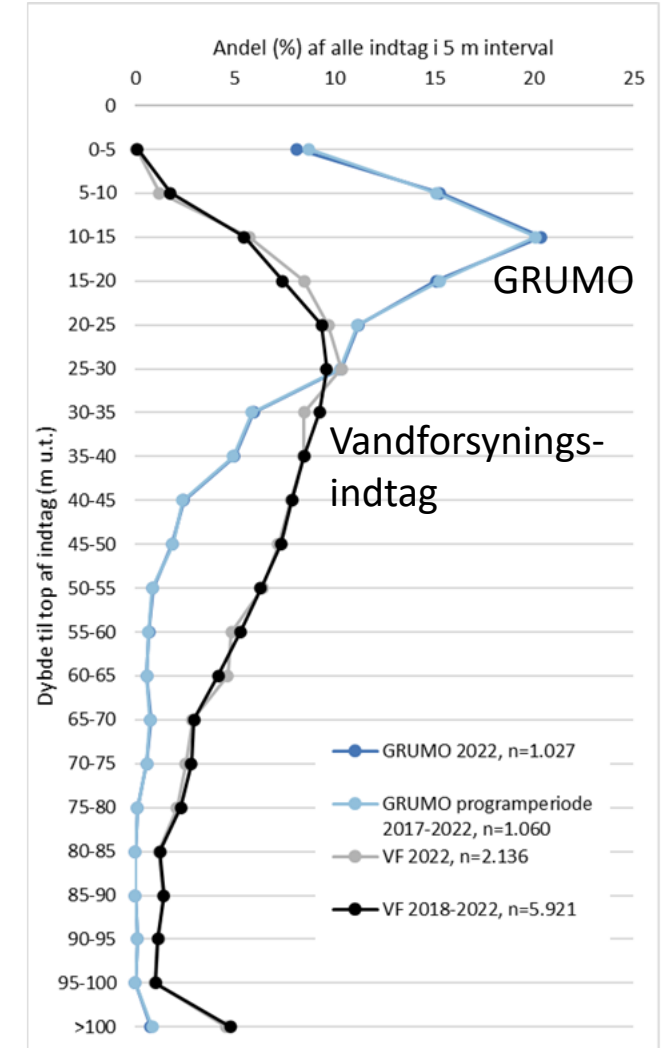
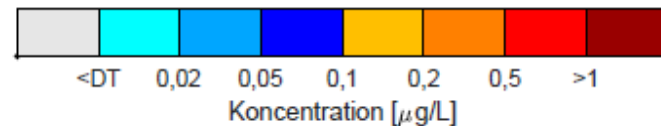
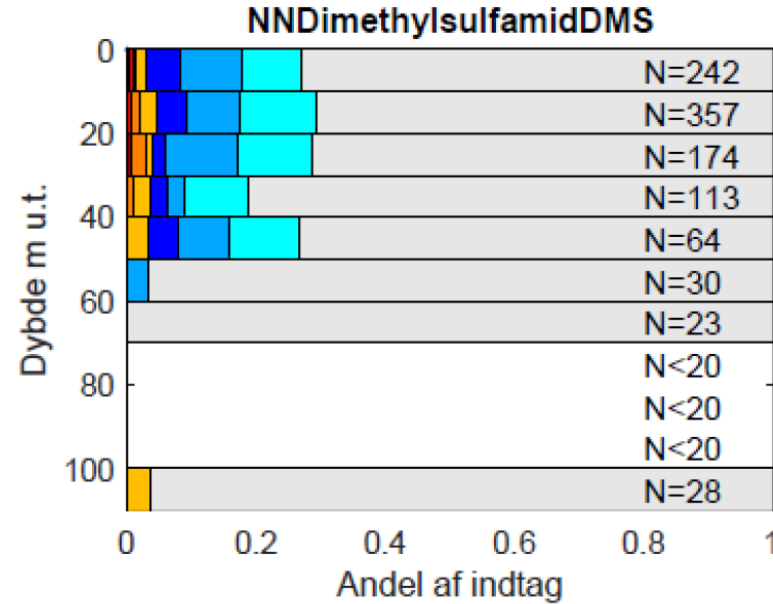
GEUS

Man kan jo prøve med dybdeplots

Vandforsyningsindtag – max 6 m filter:



Gundvandsmonitoring (GRUMO):



Men dybde er ikke nødvendigvis =alder, når vi taler grundvand!

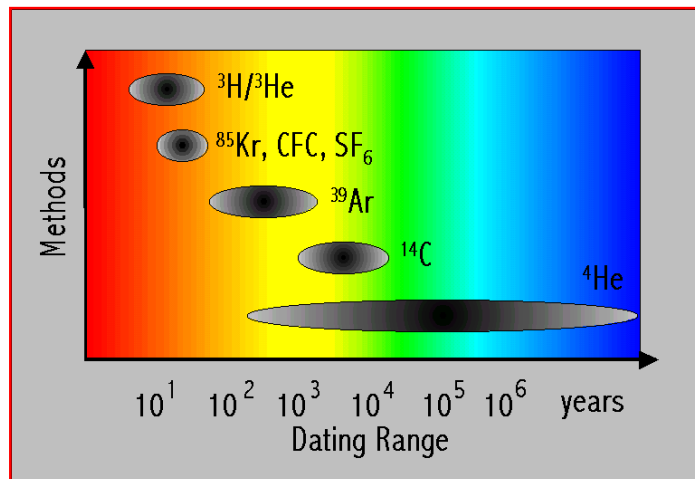
Lidt om datering af grundvand med tracere

CFC-datering (anvendt i GRUMO 1997-2006)

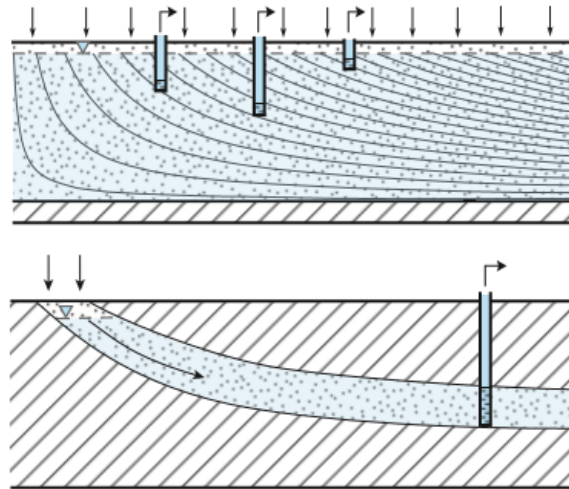
- Ingen information om blandingsvand – alder øges med input af gammelt vand
- Overvurdering af alder i iltfrit vand (nedbrydning)

^3H - ^3He -datering (2012-nu)

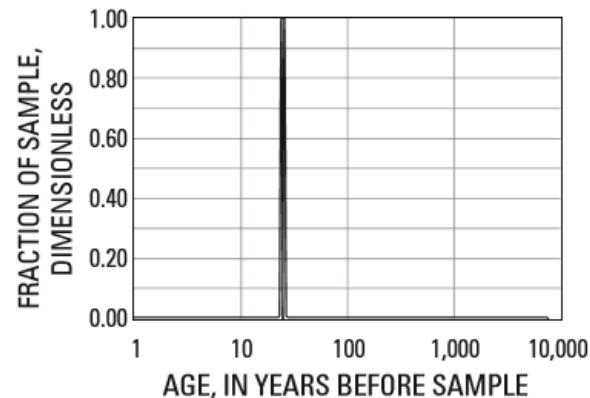
- Daterer tilbage til ca. 1960
- Noget information om blandingsvand
- Alder er middel af "ung fraktion"
- Alderen fra vandet rammer GVS (= "grundvandets opholdstid")



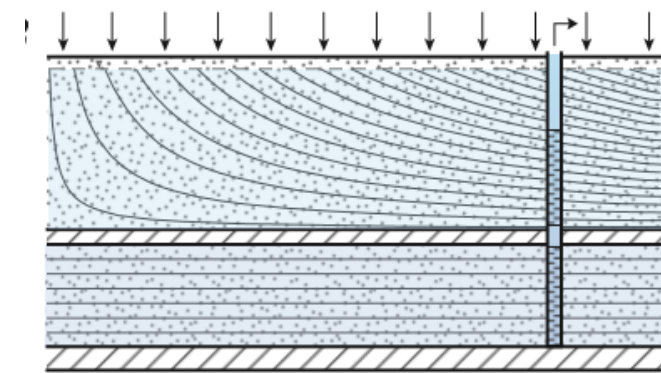
Stempelstrømning



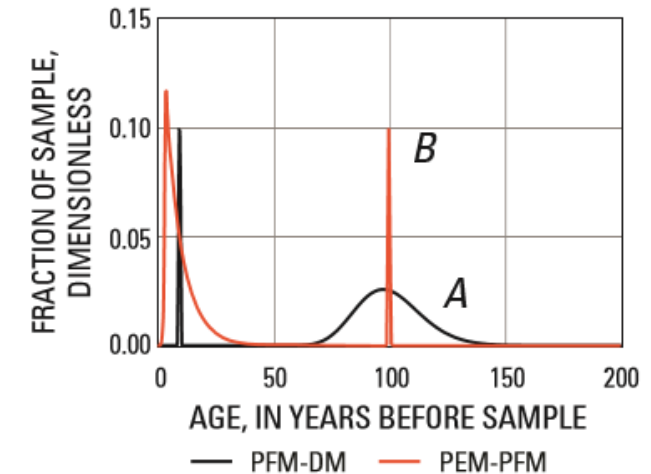
Exit Age Distribution, $g(t)$



Binær mixing



Exit Age Distribution, $g(t)$



Tracer-alder repræsenterer altid en (ukendt) spredning
Kompleks geologi og lange indtag vanskeliggør datering!



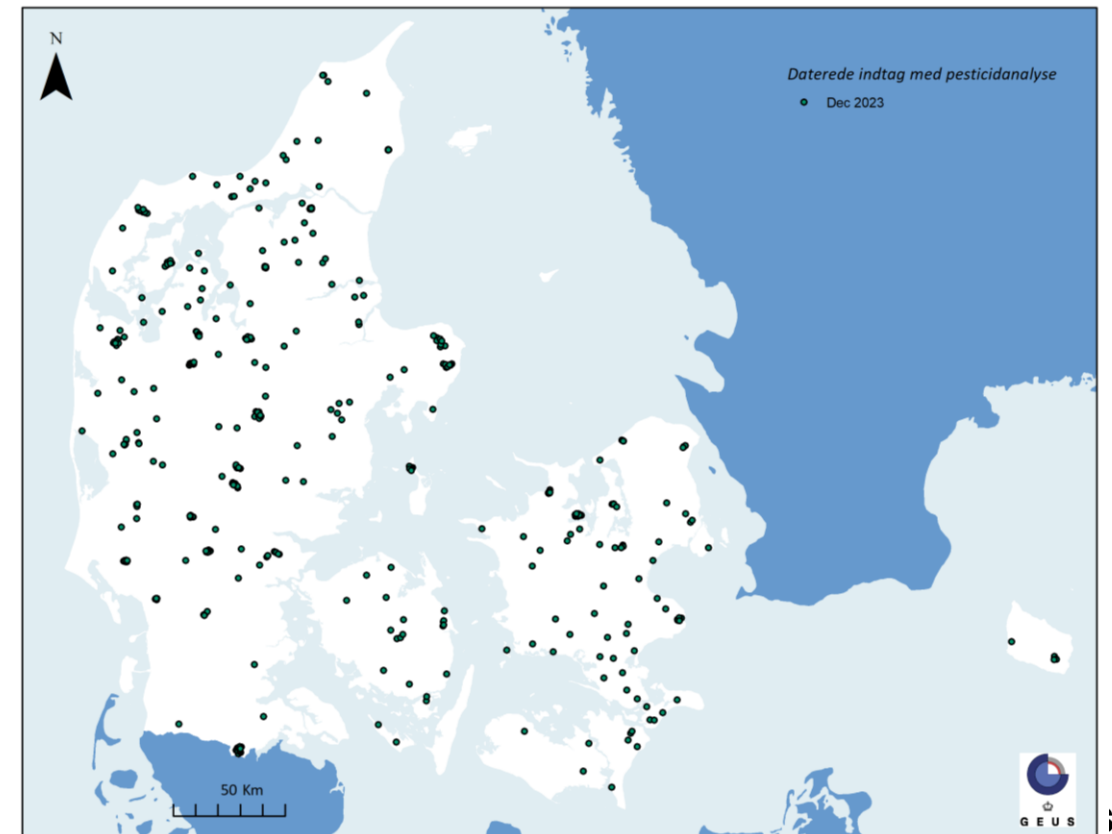
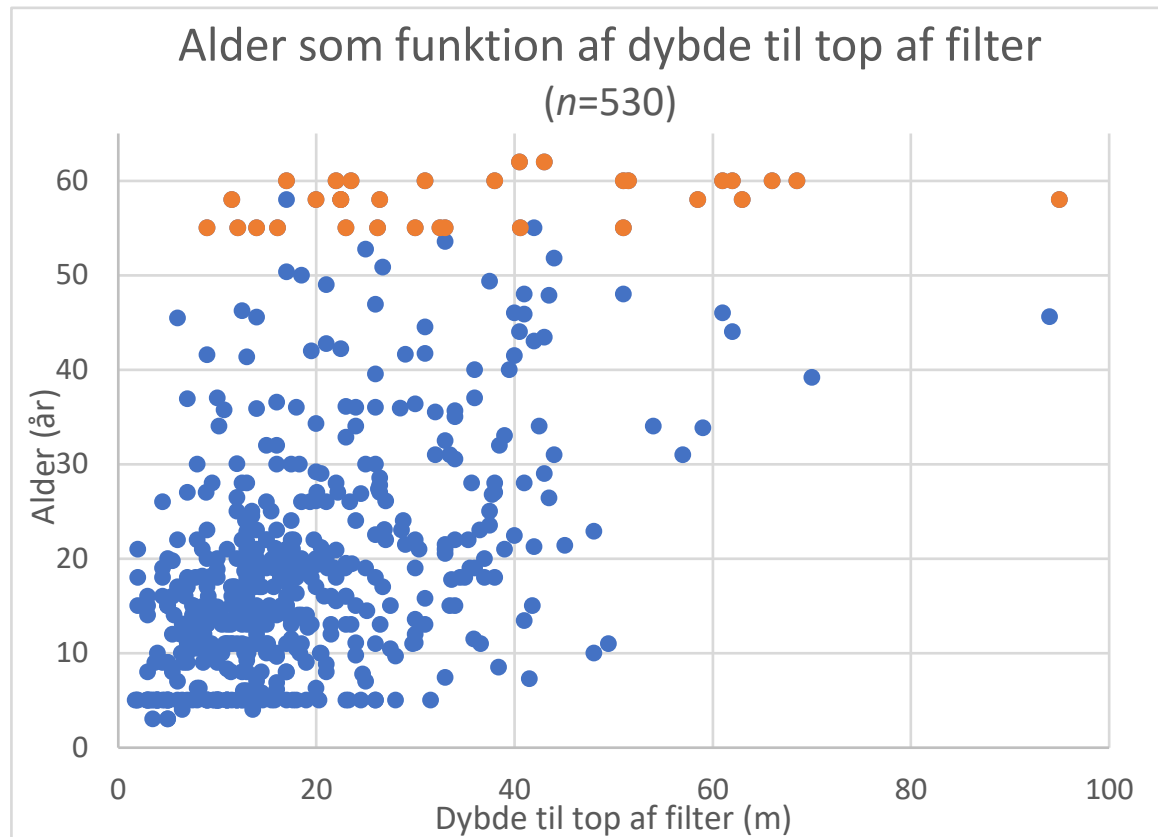
Pesticidfund i GRUMO relateret til datering

Der findes ca. **1200** "aktive" GRUMO-indtag, de fleste med meget korte indtag (0,5-2 m).

I ca. **550** af disse er der brugbare grundvandsdateringer (ca. 350 CFC og 200 Tri-He).

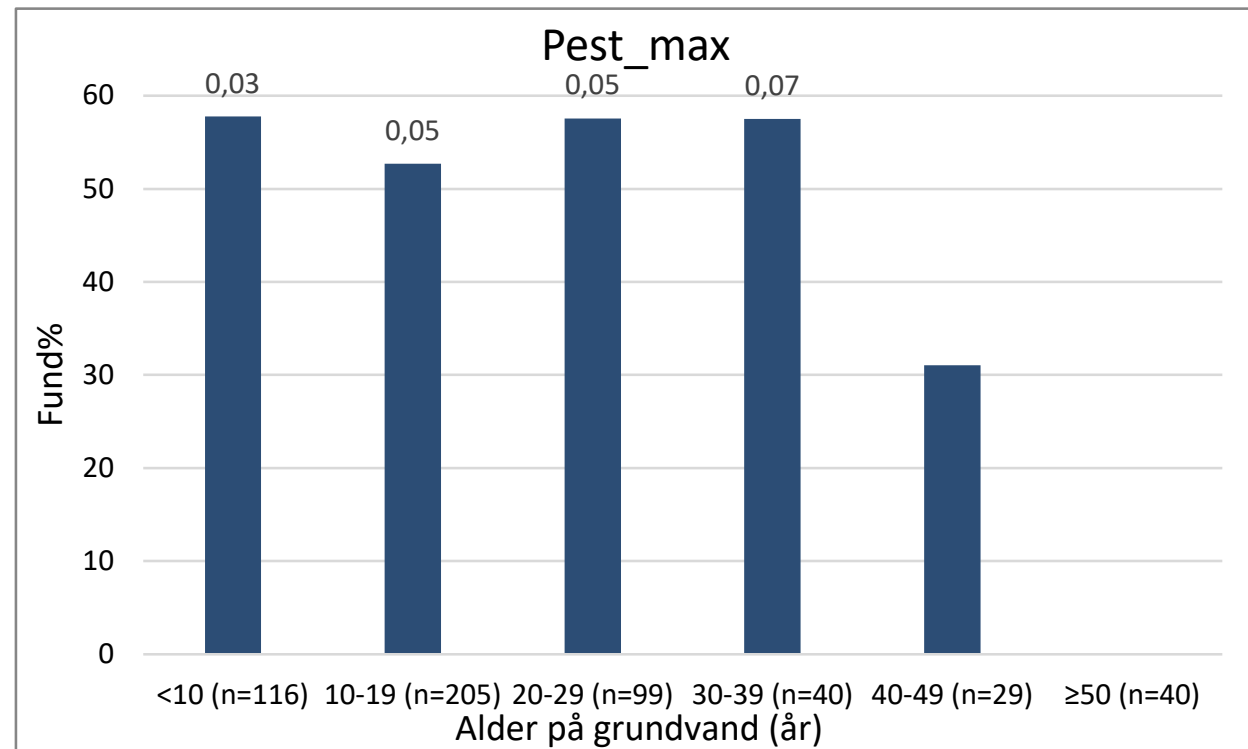
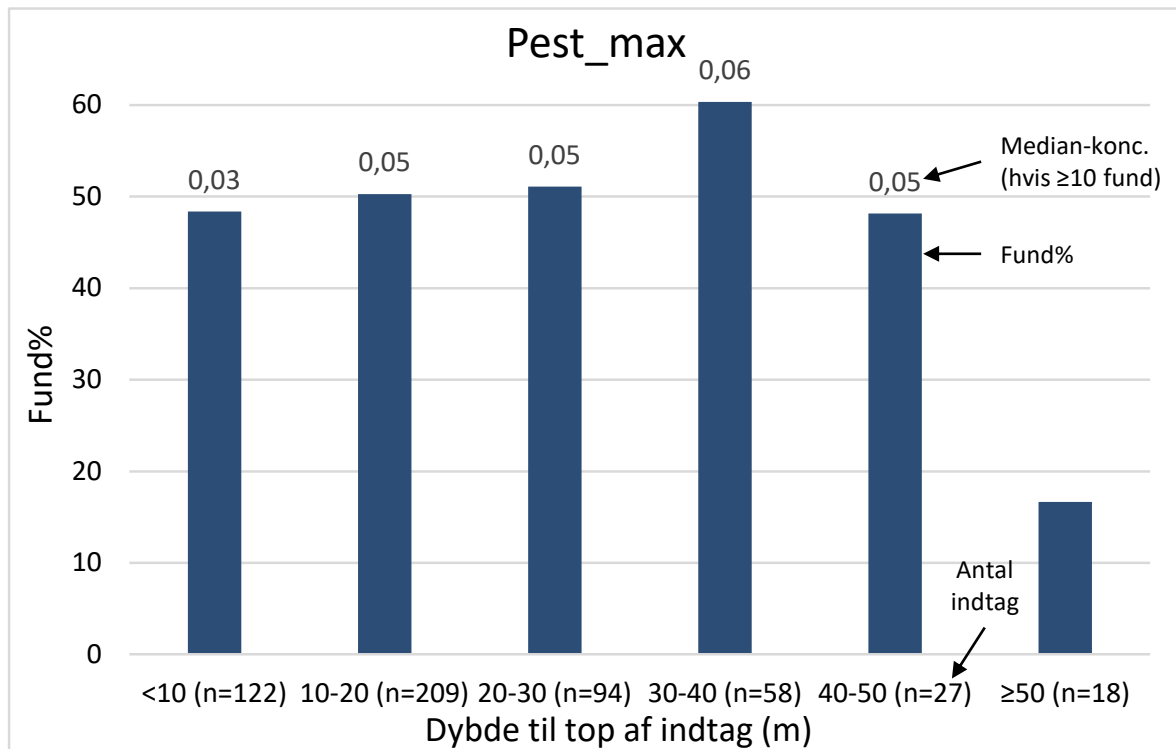
530 af disse har pesticidanalyser, med fund af *N,N*-DMS i **135**, af 1,2,4-triazol i **141** og af DPC i **158**

Overrepræsentation af iltholdigt grundvand (ca. 75%)!



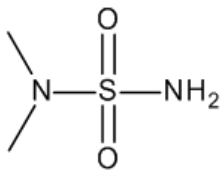
Pesticider som gruppe

Datagrundlag: Medianværdier for analyse af pesticidstoffer i et givent indtag, 2013-2023

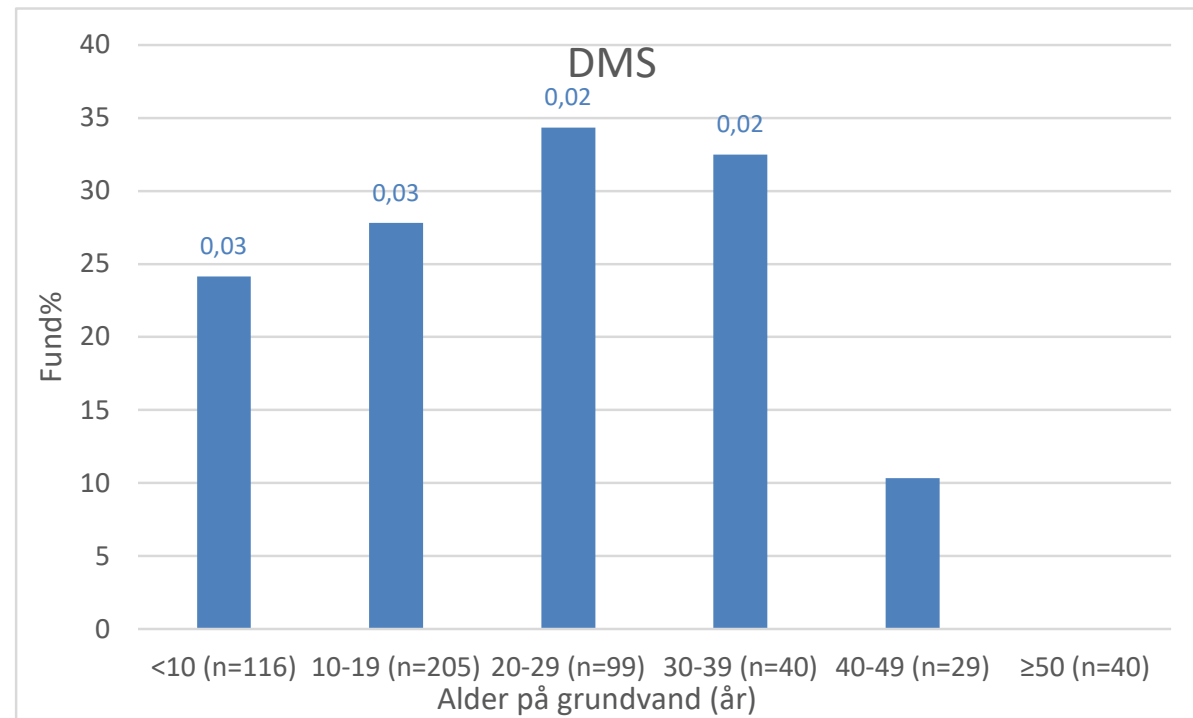
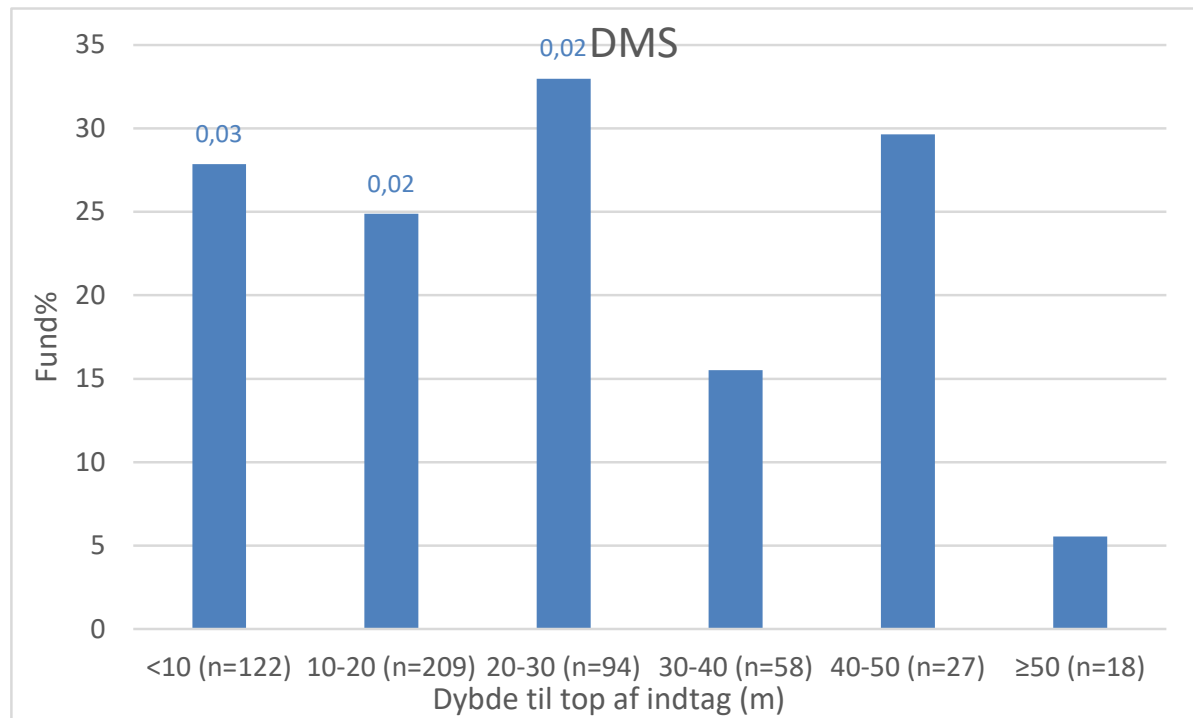


Når vi taler varighed kan man selvfølgelig *ikke* se på pesticider som gruppe!

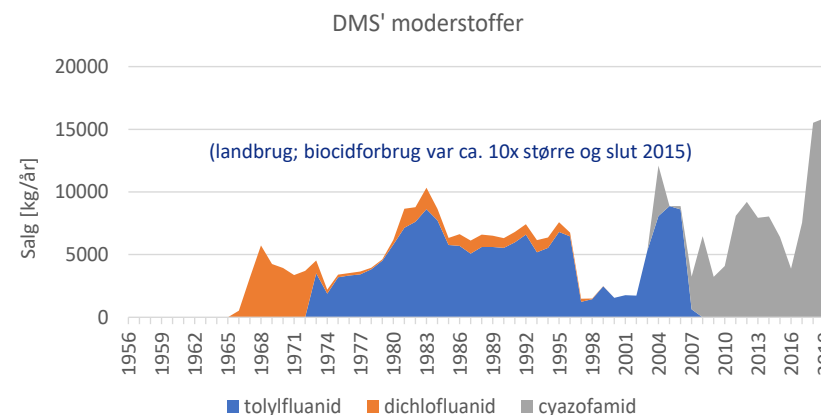




N,N-dimethylsulfamid (DMS)



Effekt af stop for de hyppigste moderstoffer for 10-20 år siden, som ikke ses ved dybdeplot?



Anvendt ca.
10(1)-50 år siden



GEUS

Passer det med, hvad vi ved om DMS?

DMS - Generelt:

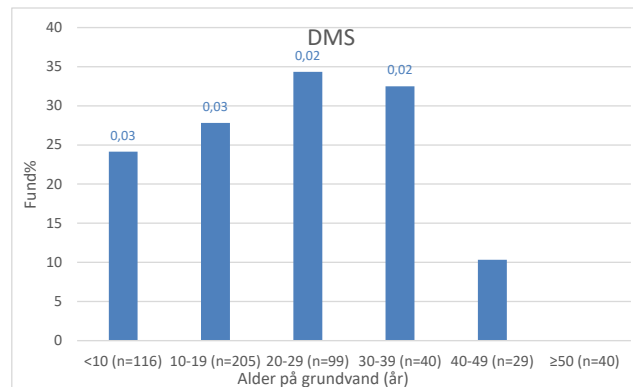
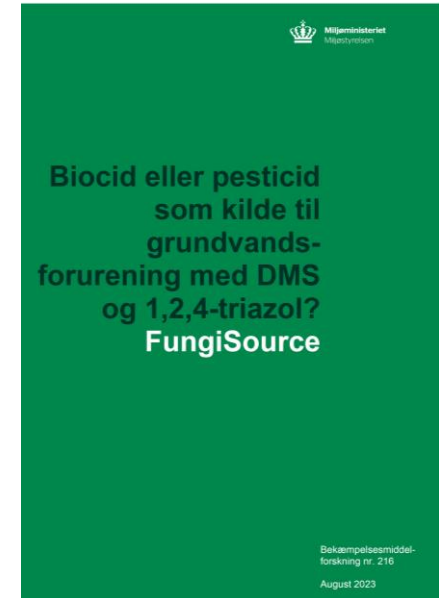
- **DMS sorberer ikke til jord og nedbrydes meget langsomt eller slet ikke, når det har forladt rodzonen...**

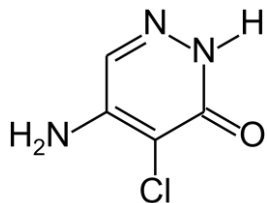
DMS - Byområder:

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

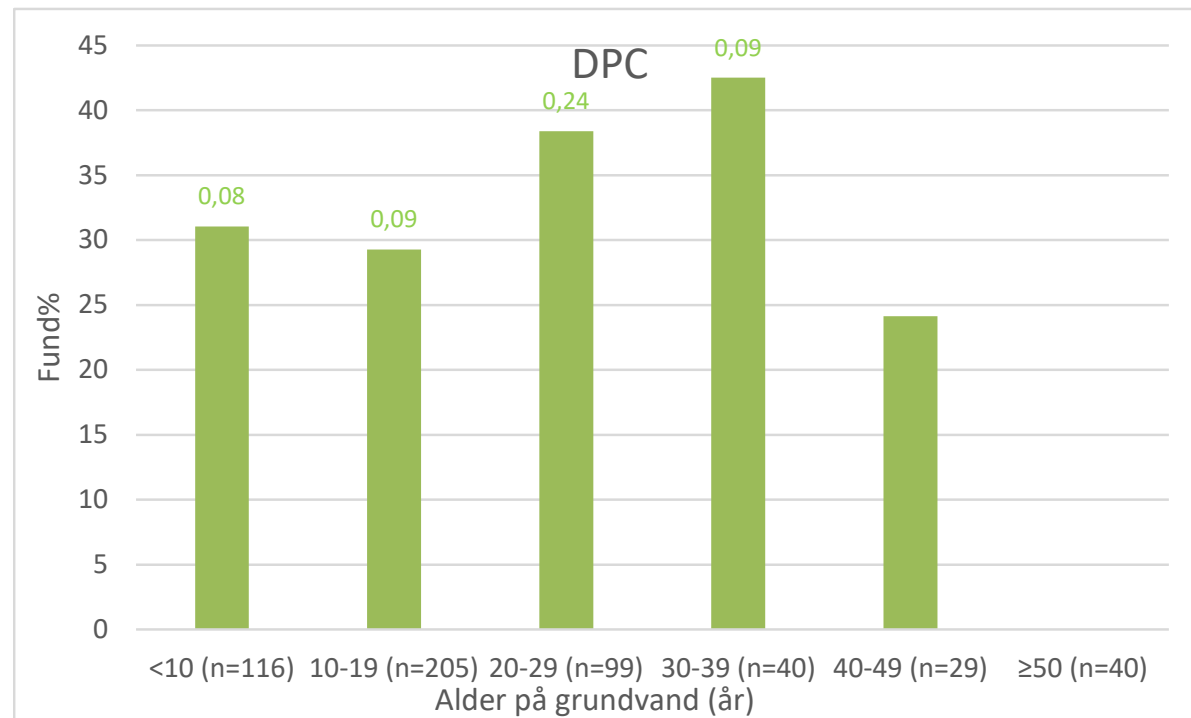
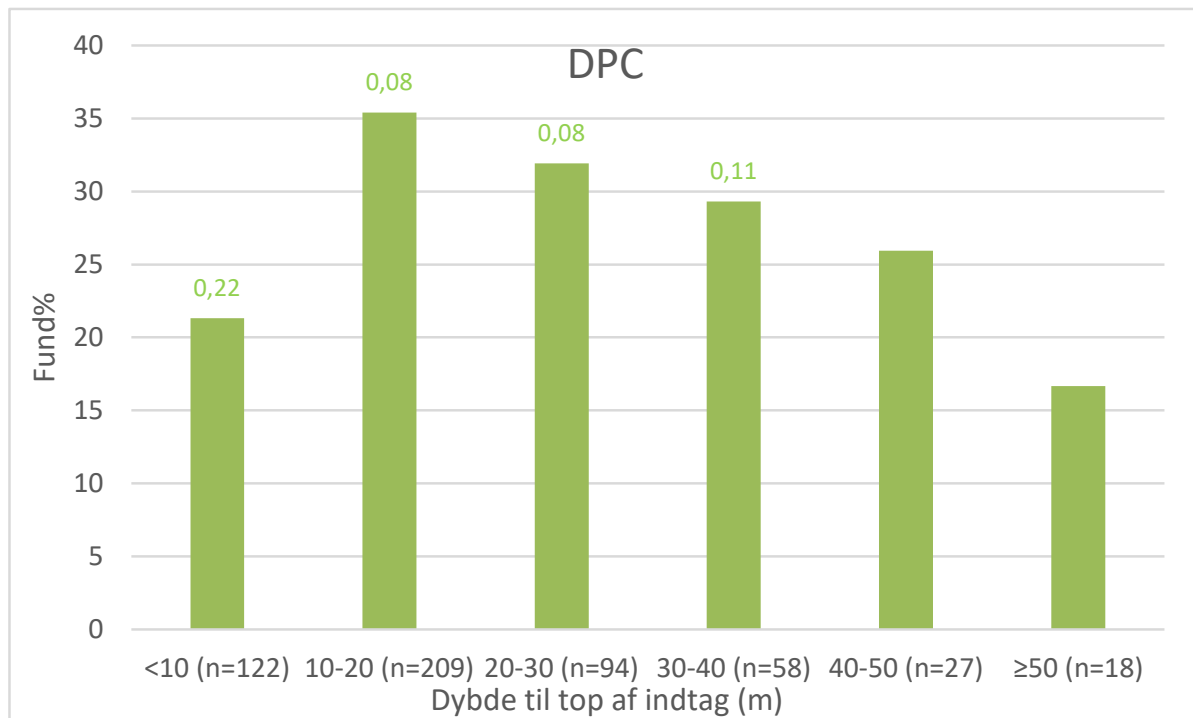
DMS - Tidligere jordbærmarker (og anden frugt/bær?):

- **≥14 år efter: Moderstof-spor i jorden og stadig DMS på vej ned, men aftagende**
- **Cyazofamid er nyere, men mindre, kilde til DMS end tolyl- og dichlofluanid**

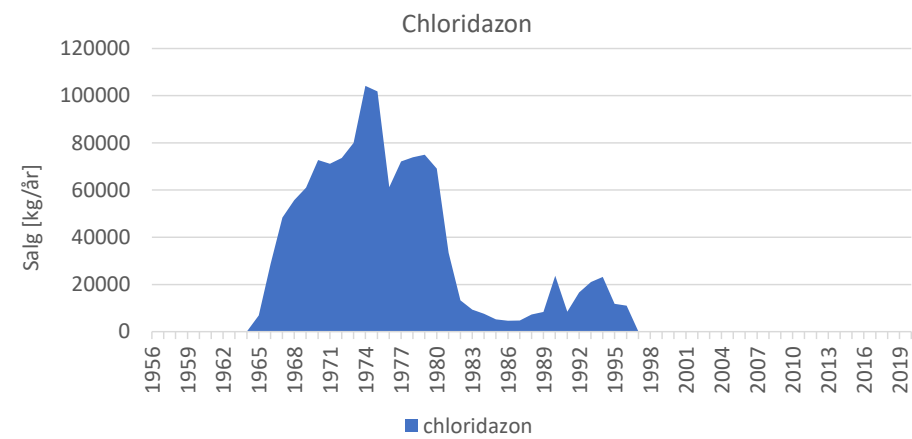




Desphenylchloridazon (DPC)



Fortsat udpræget nedsivning af DPC trods anvendelsesstop...?
 - og nok ikke meget håb om nedbrydning i grundvandsmagasiner.

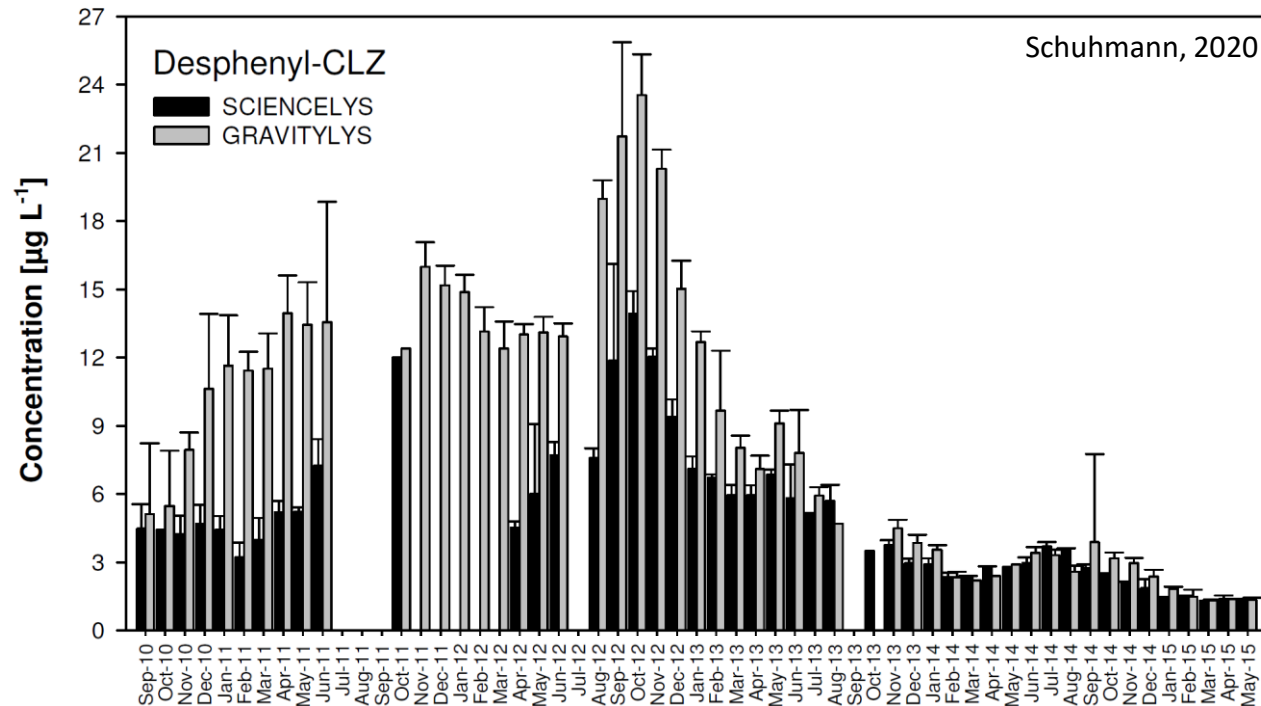


Anvendt ca. 25-55 år siden



Passer det med, hvad vi ved om DPC?

Mange års nedsivning efter en enkelt sprøjtning på morænesand:



Fortsat nedsivning fra øverste del af umættet zone 25 år efter forbud:

DANMARKS OG GRØNLANDS GEOLOGISKE UNDERSØGELSE RAPPORT 2021/27

Undersøgelse af fortsatte kilder til
desphenylchloridazon i Elmelund Skov

Christian Nyrop Albers, Anne Esbjørn & Nora Badawi

Undersøgelse af
desphenyl
chloridazon (DPC) i
umættet zone på
lokaliteter med sand

Miljøprojekt nr. 2248

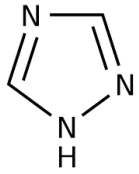
Teknologiprogram for jord
og grundvandsforurening

September 2023

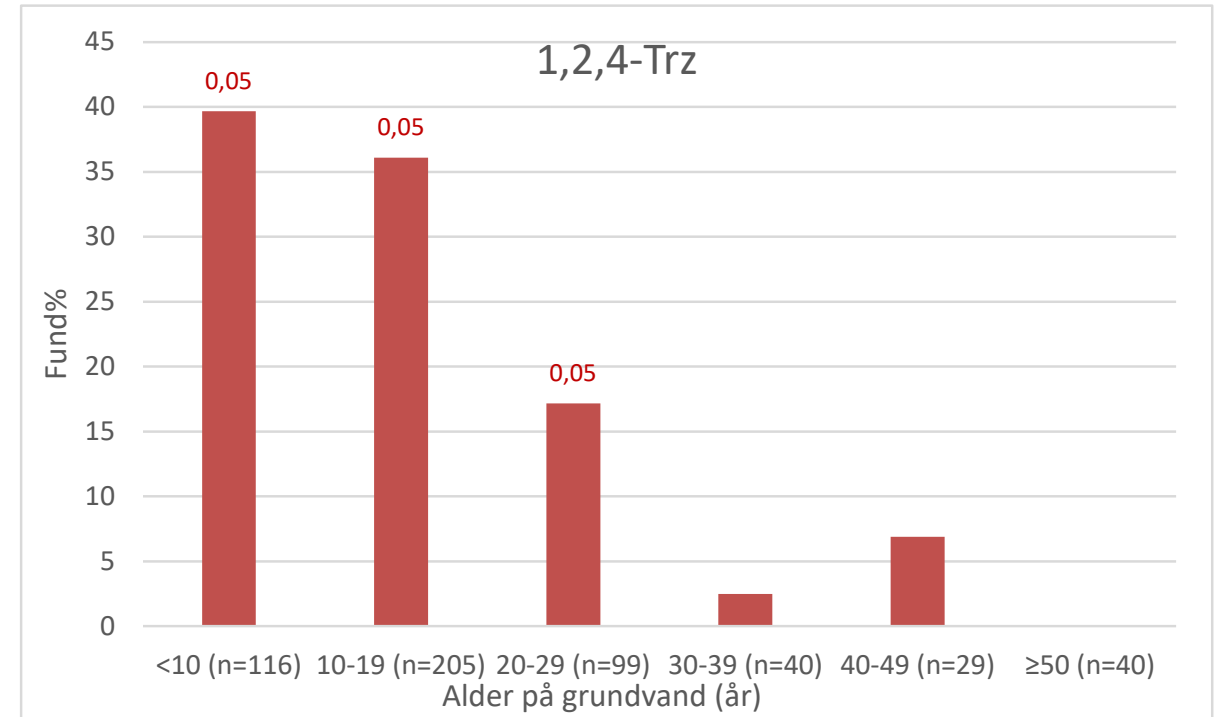
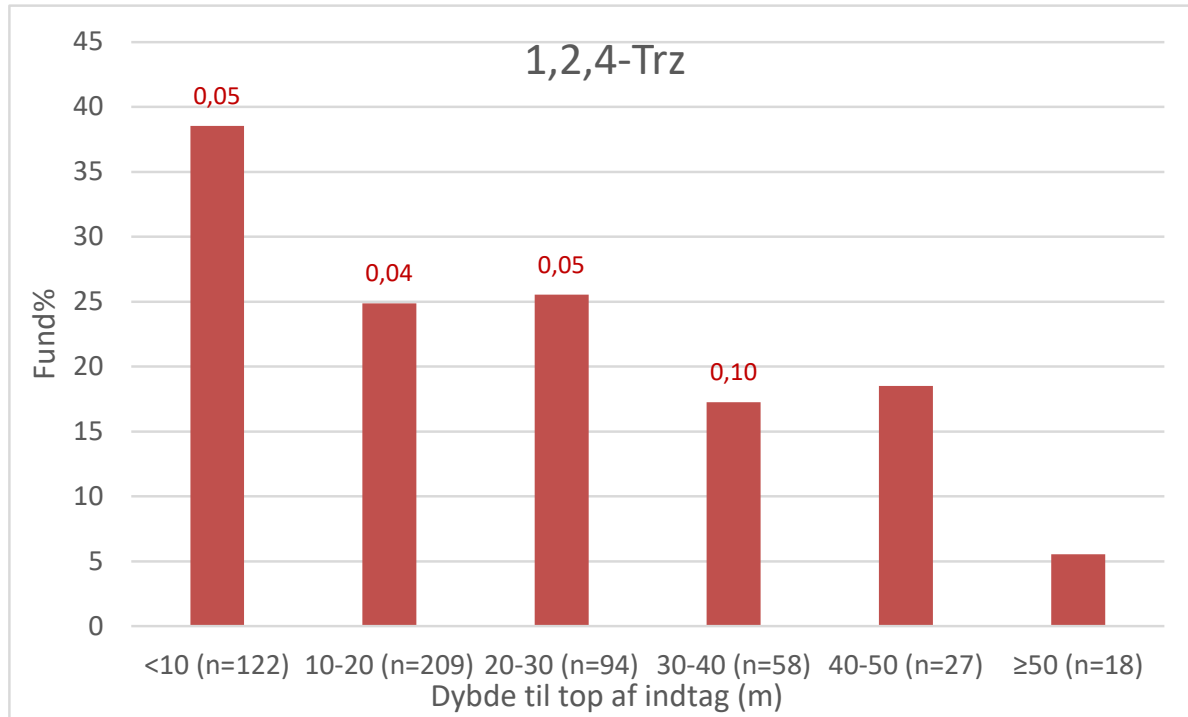
Mekanismen dog ikke forstået, da DPC sorberer meget lidt til jord og kun meget lidt analyserbart moderstof...



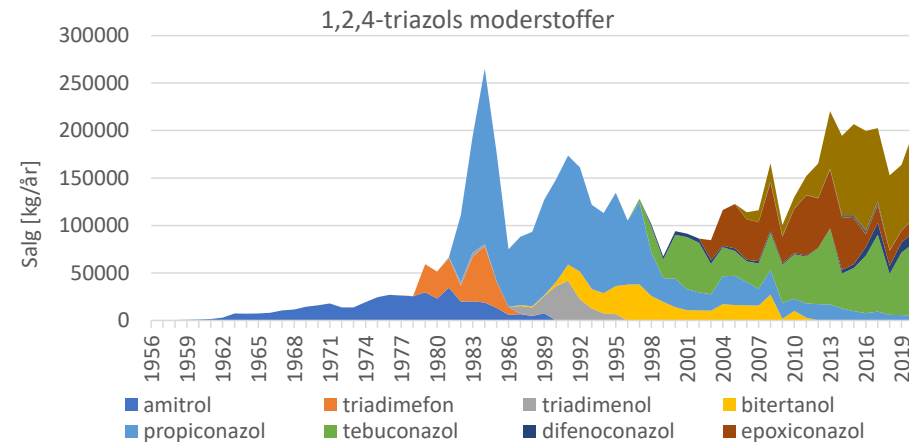
GEUS



1,2,4-triazol



For 1,2,4-trz er der meget lille sandsynlighed for forekomst i vand ældre end 30 år. Må skyldes enten nedbrydning eller sorption (forsinkelse).



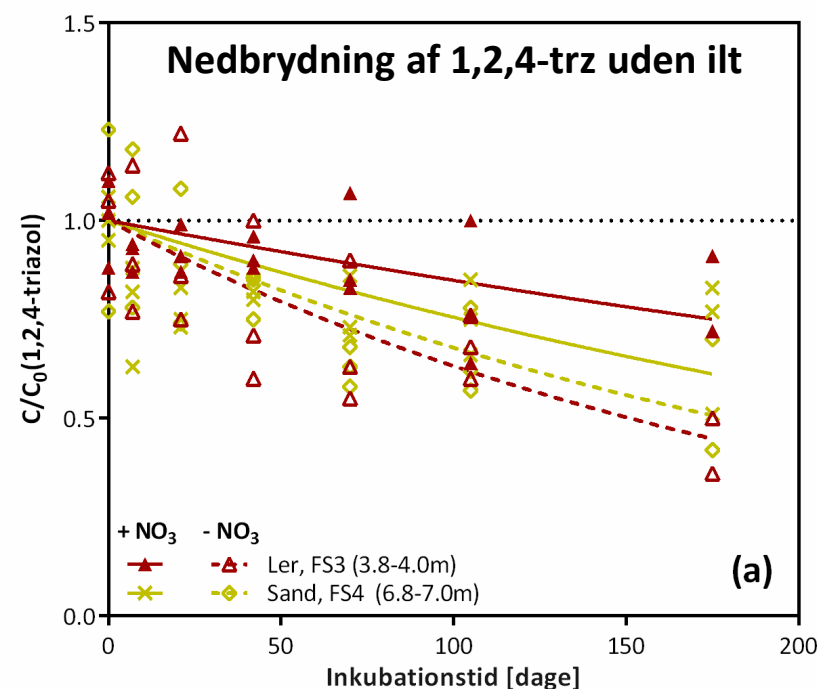
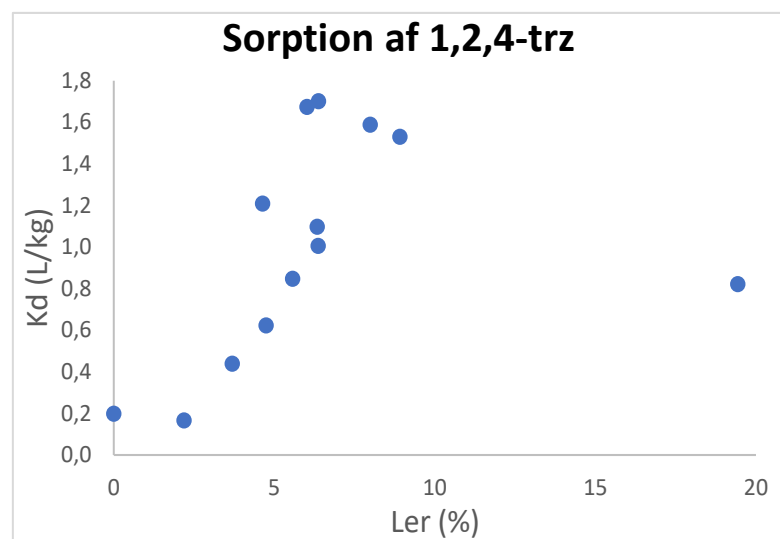
Anvendt ca. 0-60 år siden

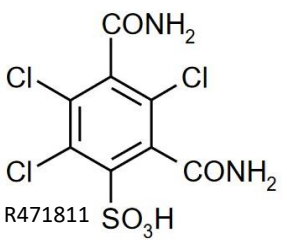


GEUS

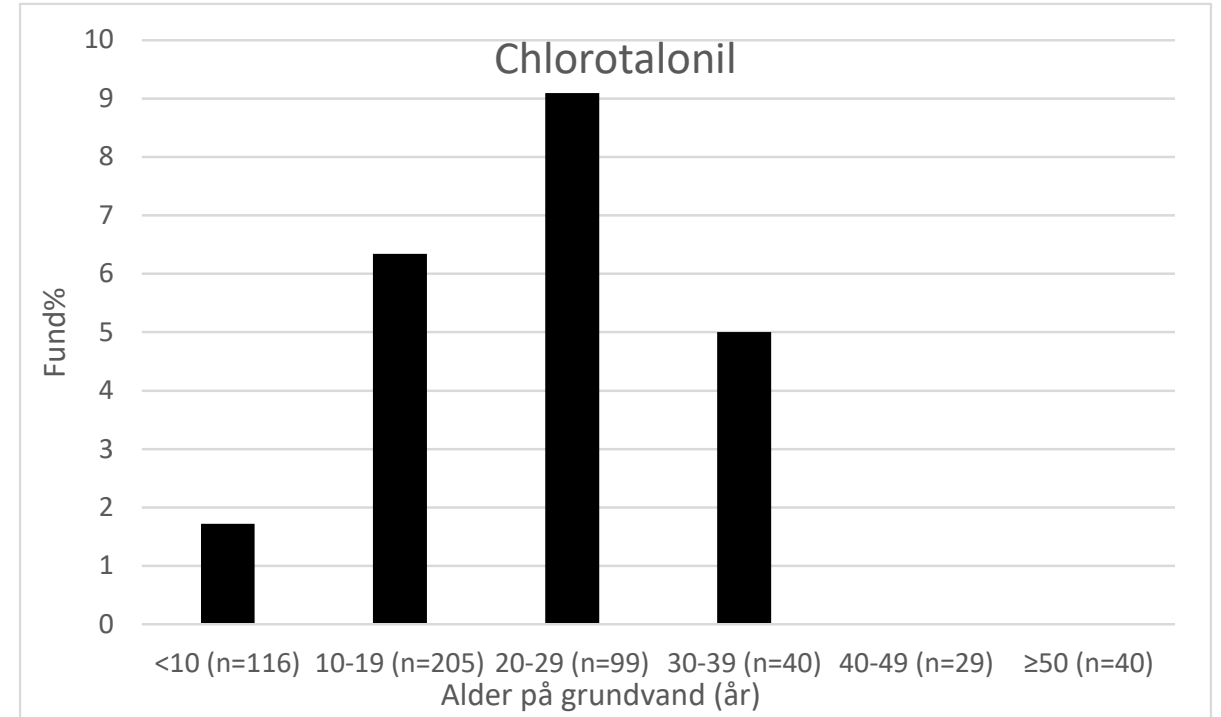
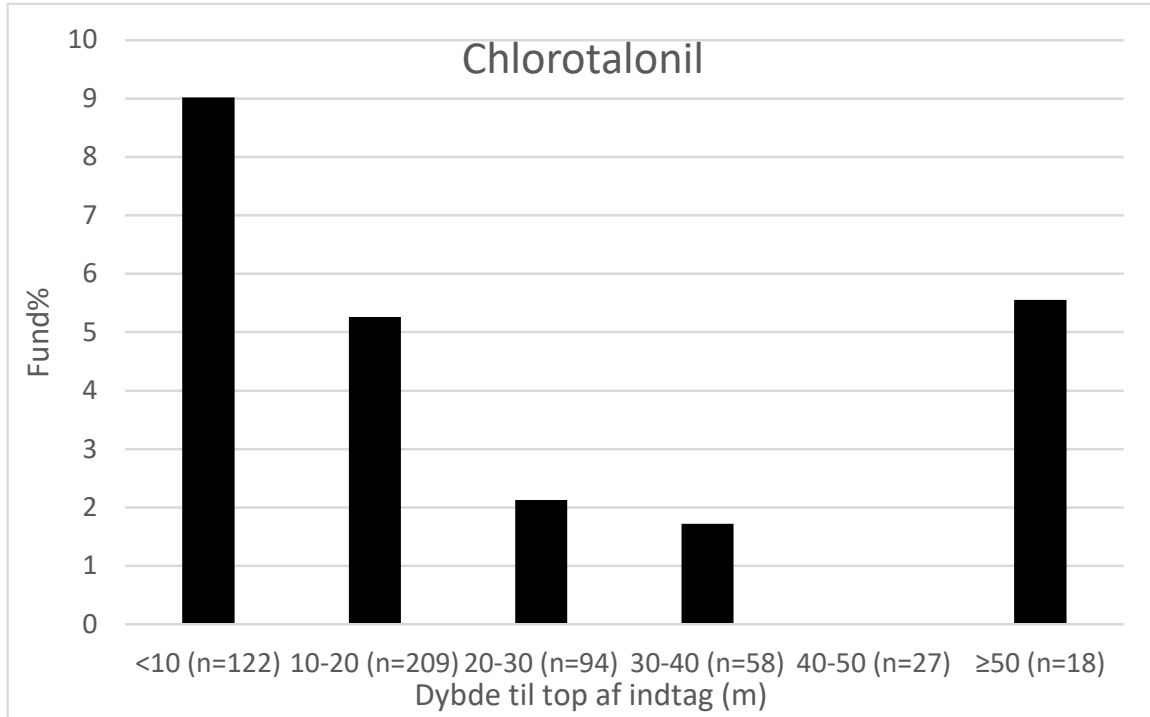
Passer det med, hvad vi ved om 1,2,4-triazol?

- 1,2,4-trz sorberer noget til lerjord, men ikke til sandjord, så næppe hele forklaringen
- 1,2,4-trz kan nedbrydes både med og uden ilt og med og uden aktive mikrober
- Nedbrydning i grundvandsmagasiner er mest sandsynlige forklaring

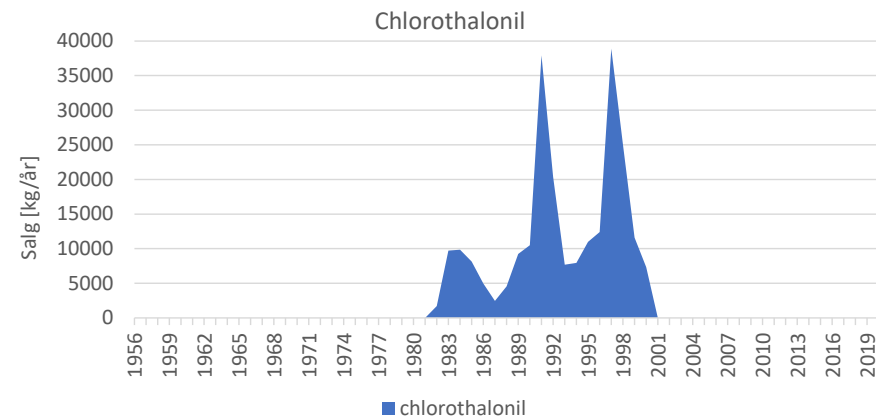




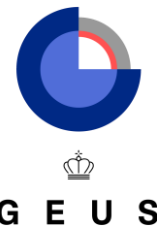
Chlorotalonils nedbrydningsprodukter



Fund ser ud til at følge anvendelsesperiode. Dog færre fund end de øvrige og ikke alle analyseret for flere af nedbrydningsprodukterne, så statistisk mindre sikkerhed på graferne!



Anvendt ca. 20-40 år siden

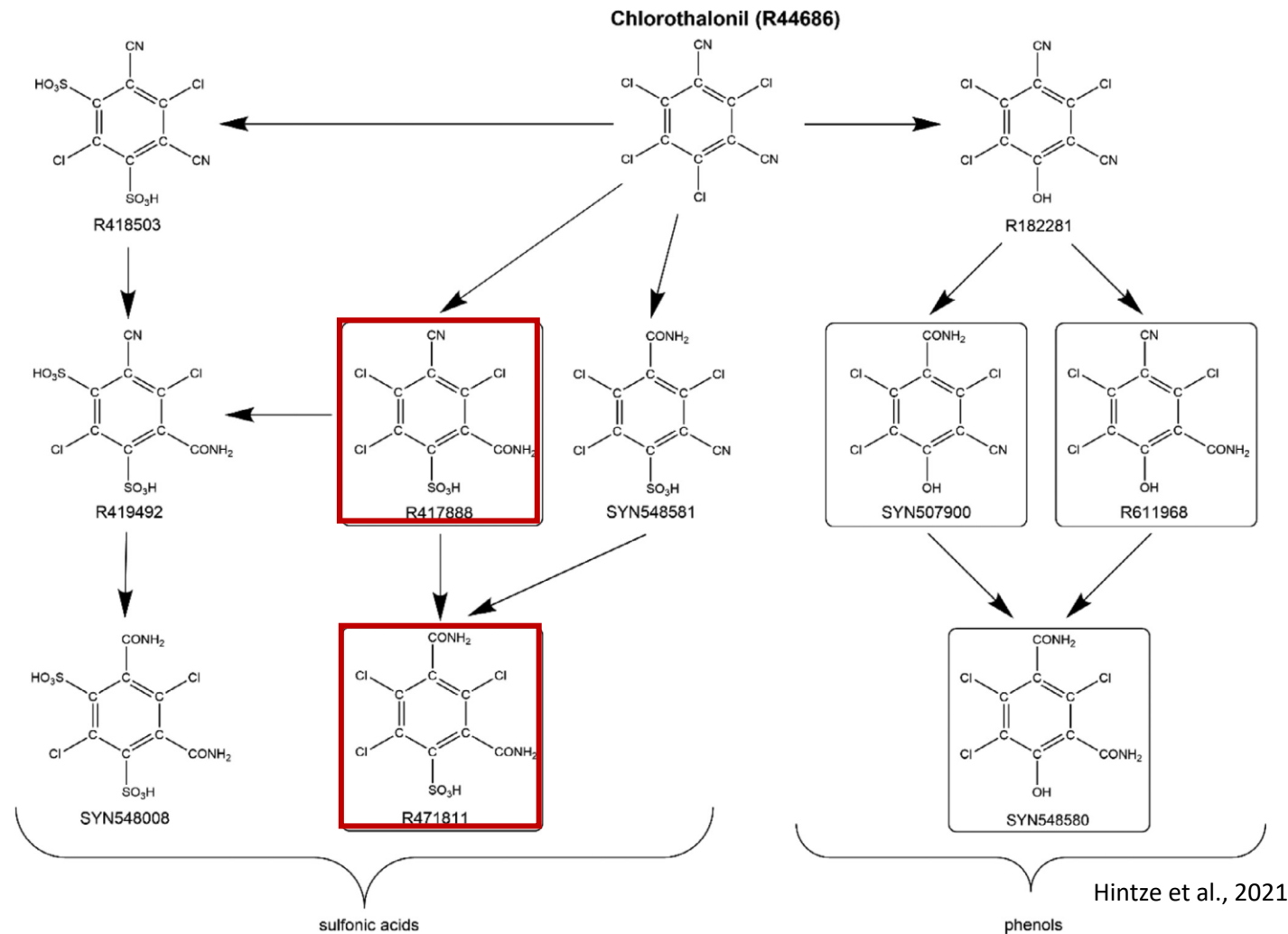


Passer det med, hvad vi ved om chlorotalonils nedbrydningsprodukter?

Komplekst nedbrydningsmønster og ingen viden om nedbrydningspotentiale i grundvand

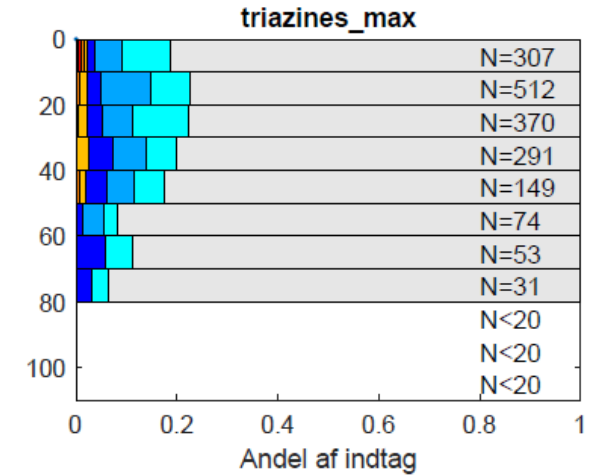
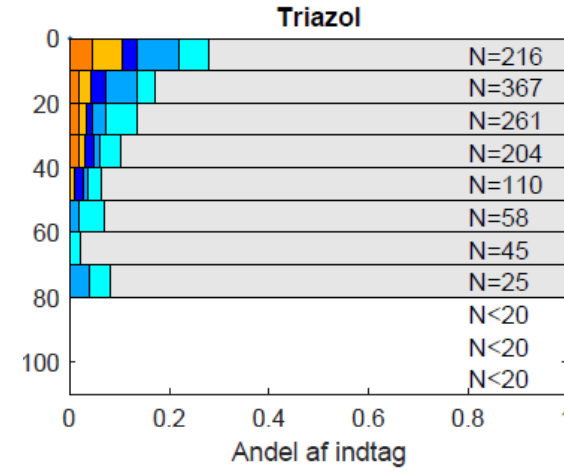
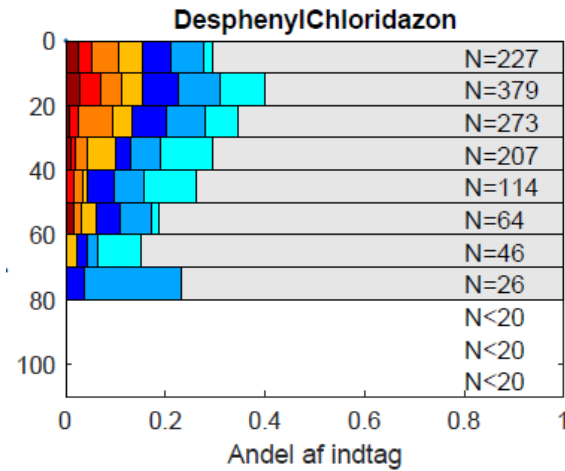
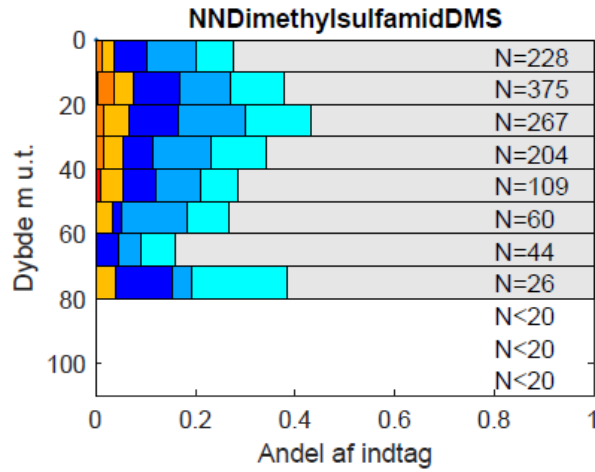
R471811 sorberer ikke til jord, men R417888 gør nok en smule...

Mere viden når flere indtag analyseres

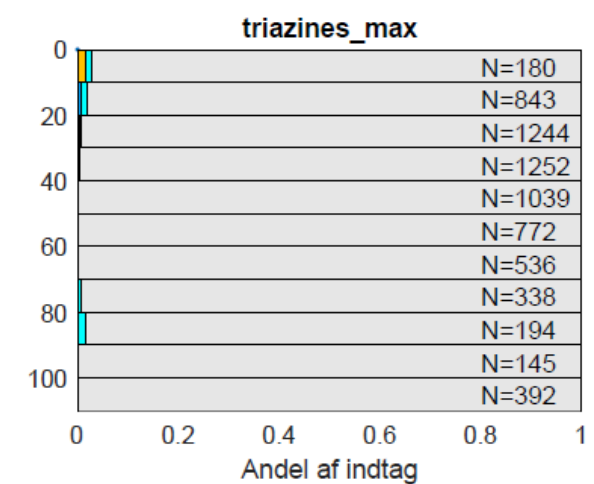
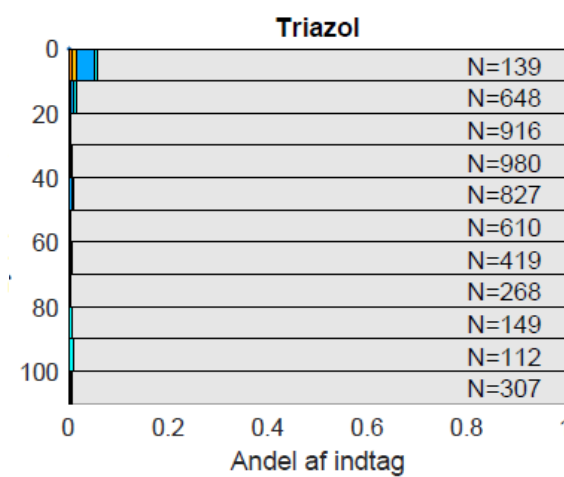
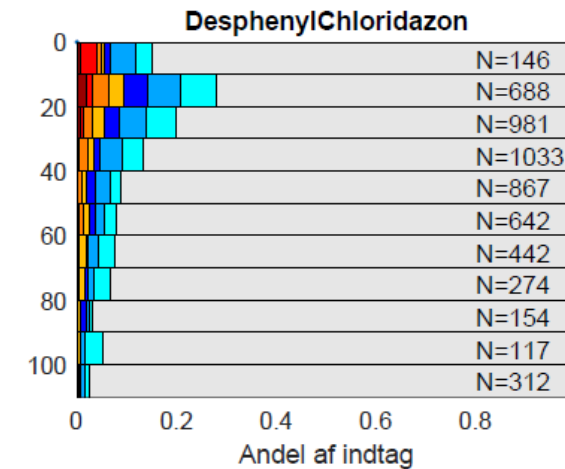
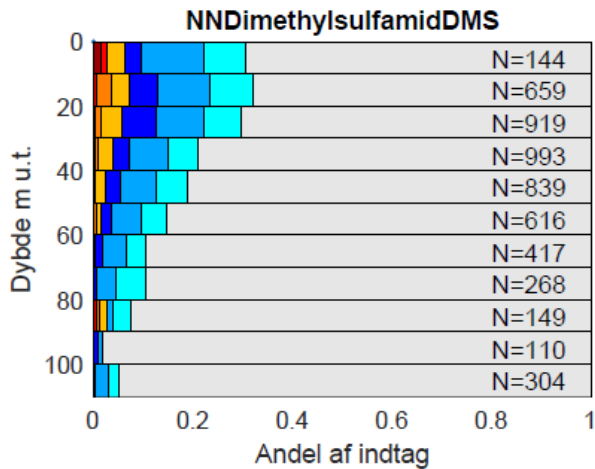


Andre effekter, som er skjulte i analysen - redox

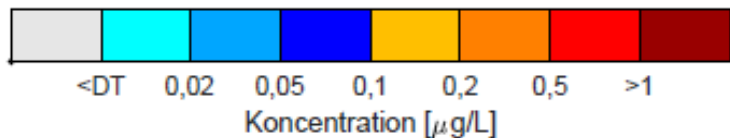
Vandtype A+B



Vandtype C+D



Flere daterede indtag kunne give mulighed for opdelt dataanalyse



Konklusioner

- Via datasæt, såsom GRUMO, kan fås indikationer om varighed på nationalt plan, selv uden lange tidsserier, hvis der er viden om grundvandets alder
- Dybde er vanskelig at bruge som aldersindikator
- Datering med tracere såsom tritium-helium er bedre indikator
- Den geografiske og geologiske variation kræver dog mange daterede indtag og store fundprocenter for at opnå robuste konklusioner
- For DMS, DPC og 1,2,4-trz giver mønstrene mening ift. anvendelsesperioder og kendt viden omkring stoffernes persistens og sorption i jord

Tak for opmærksomheden

og tak til Miljøstyrelsen for samarbejdet omkring datering af GRUMO-indtag og til diverse GEUS-kolleger i PestKoncept-projektet



GEUS