

ATV møde - 28. maj 2024

Annika S. Fjordbøge, Klaus Mosthaf, Signe B. Hestad, Poul L. Bjerg

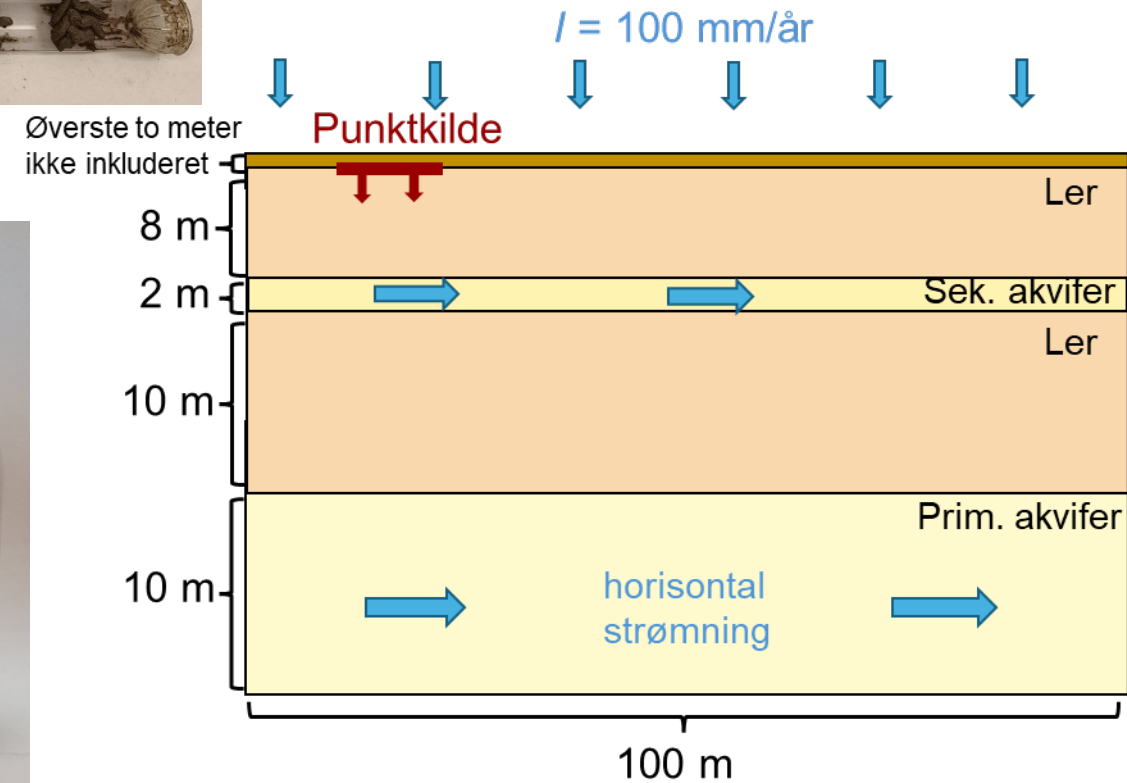
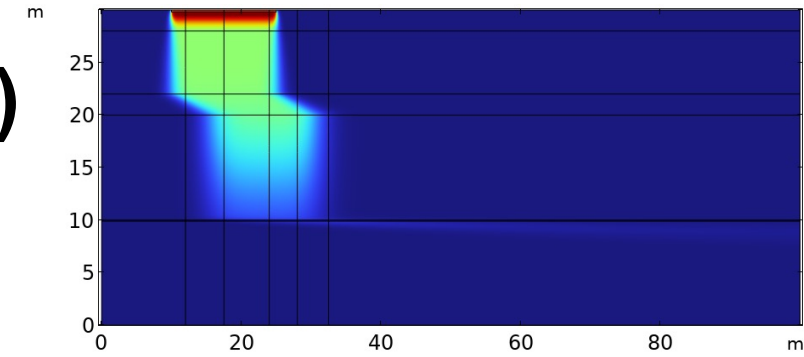
Varighed af pesticidudvaskning til grundvand: Resultater fra laboratorieforsøg og modellering



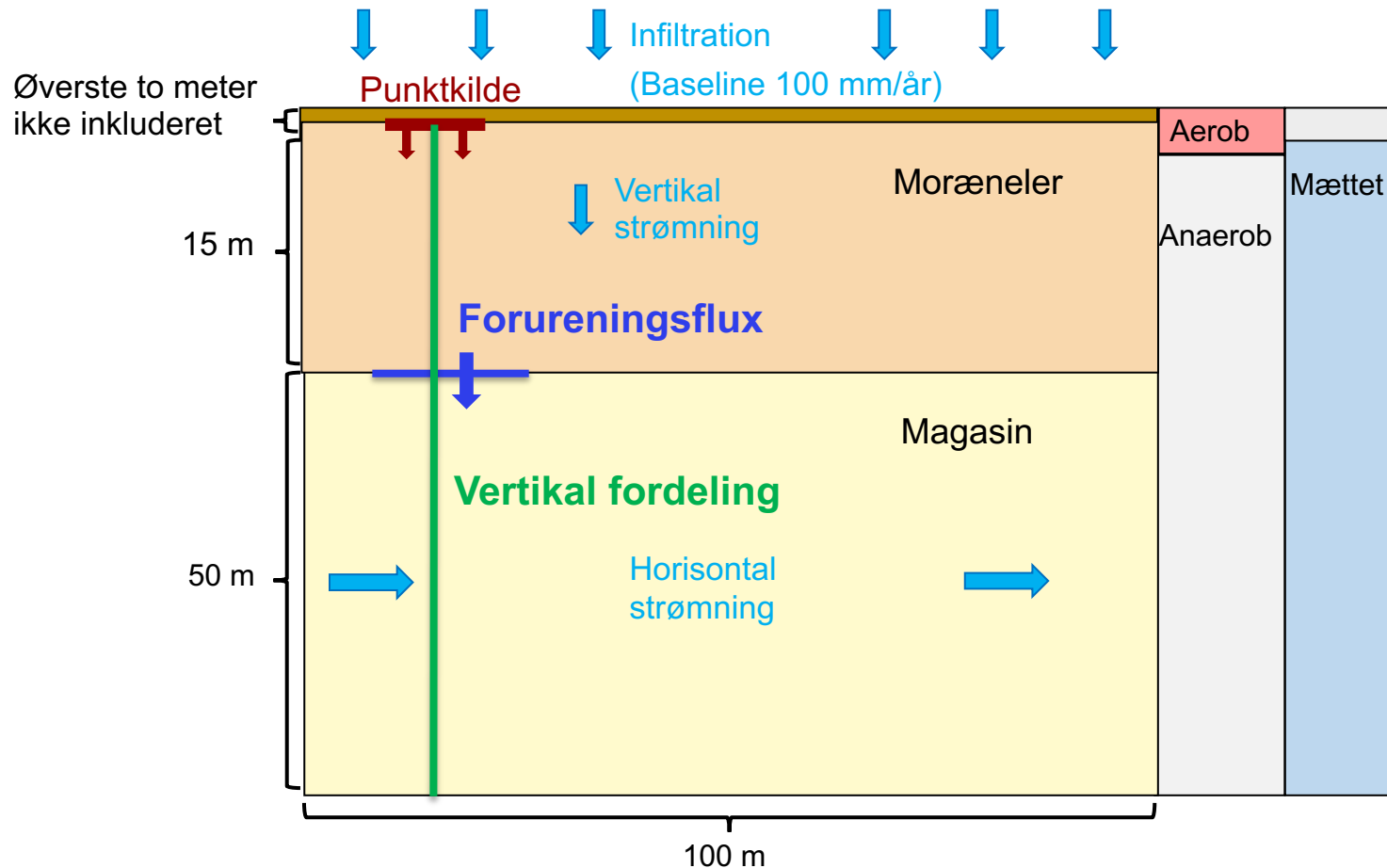
Motivation og formål

- Motivation:
 - Adskillige pesticider, og især deres nedbrydningsprodukter, findes fortsat i forbindelse med både punktkildeundersøgelser og i grundvandsovervågningen
 - Mange af moderstofferne er vurderet til at være ikke persistente og nedbrydningsprodukterne meget mobile
 - Flere af moderstofferne har længe ikke haft godkendt anvendelse
- Diverse projekter sammen med regioner og Miljøstyrelsen om risikovurdering af pesticidpunktkilder med formål at:
 - opnå en bedre forståelse af stoffernes egenskaber under grundvandsrelevante forhold
 - undersøge og modellere den vertikale fordeling i udvalgte punktkilder
 - vurdere varighedsaspekter ved at modellere massefluxen fra en punktkilde til grundvandet under forskellige forhold

Fremgangsmåde (felt, lab og model)



Modelopsætning og konceptualisering



Simuleringsresultater på slides præsenteres som hhv.:

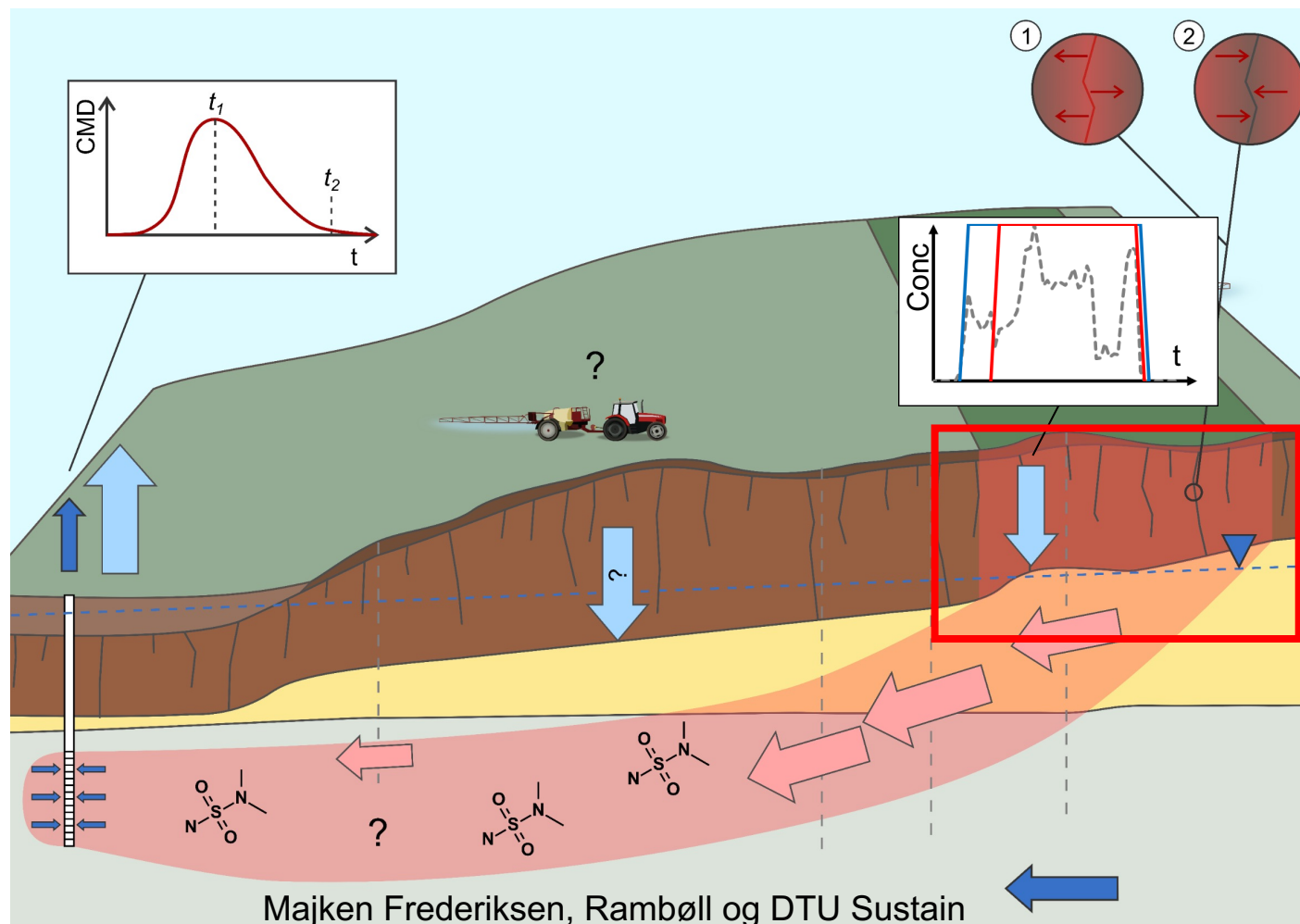
- **Vertikal fordeling** under punktkilde
 - Relative koncentrationer ($C_{aq}/C_{aq,i}$) under kilden i 2024
- **Forureningsflux** ved overgang fra ler til magasin
 - Relativ flux (F/F_i) [-], hvor F_i er infiltrationsraten * $C_{aq,i}$ * bredden af kilden
- Enkelte andre typologier (fx sprækker og indlejrede sandlag) men samme overordnede koncept

Transport og skæbne af pesticider fra forureningskilden

Stofvurderinger

Vandbalance og geologiske forhold

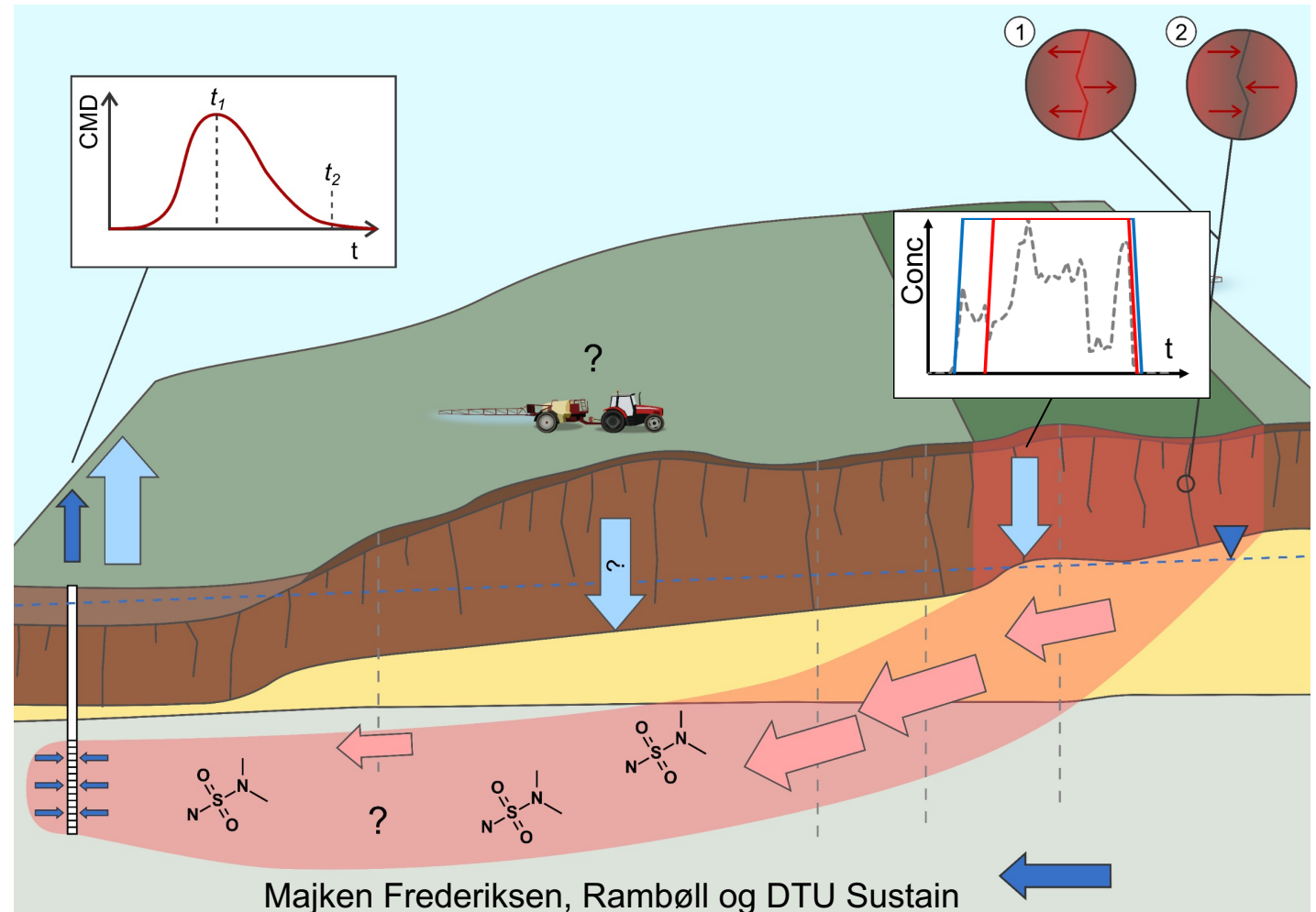
Opholdstid under vertikal transport



Varighedsvurderinger af pesticider

Forureningskilder og kildefunktioner

- Punkt- eller fladekilde
- Forbrugsmønstre og drifts-/anvendelses-periode
- Masse af (moder)stof fortsat lagret i jorden



Betydning af anvendelsesperiode

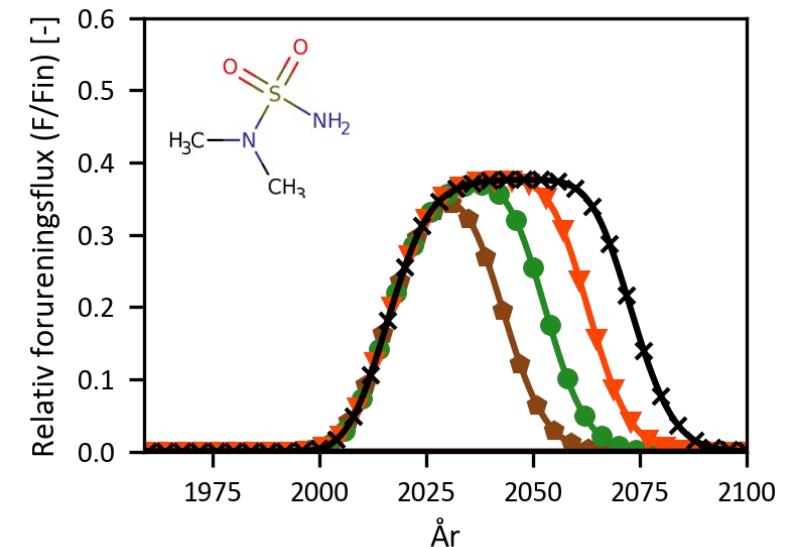
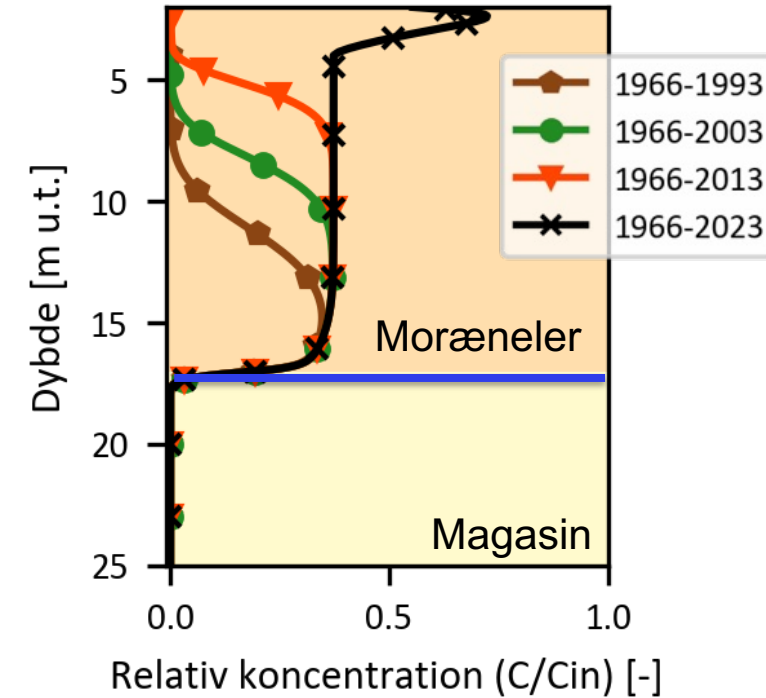
Eksempel: DMS med forskellige anvendelsesperioder (samme start år).

Simulerede relative koncentrationer i 2024 under kilden:

- Anvendelsesperioden er vigtig for den nuværende vertikale fordeling
- Ved tidligere anvendelsesophør er mere udvasket i de terrænnære dybder

Simulerede relative forureningsfluxe til magasinet:

- Anvendelsesperioden er vigtig for varigheden af påvirkningen af magasinet
- Kortere anvendelsesperiode – kortere varighed

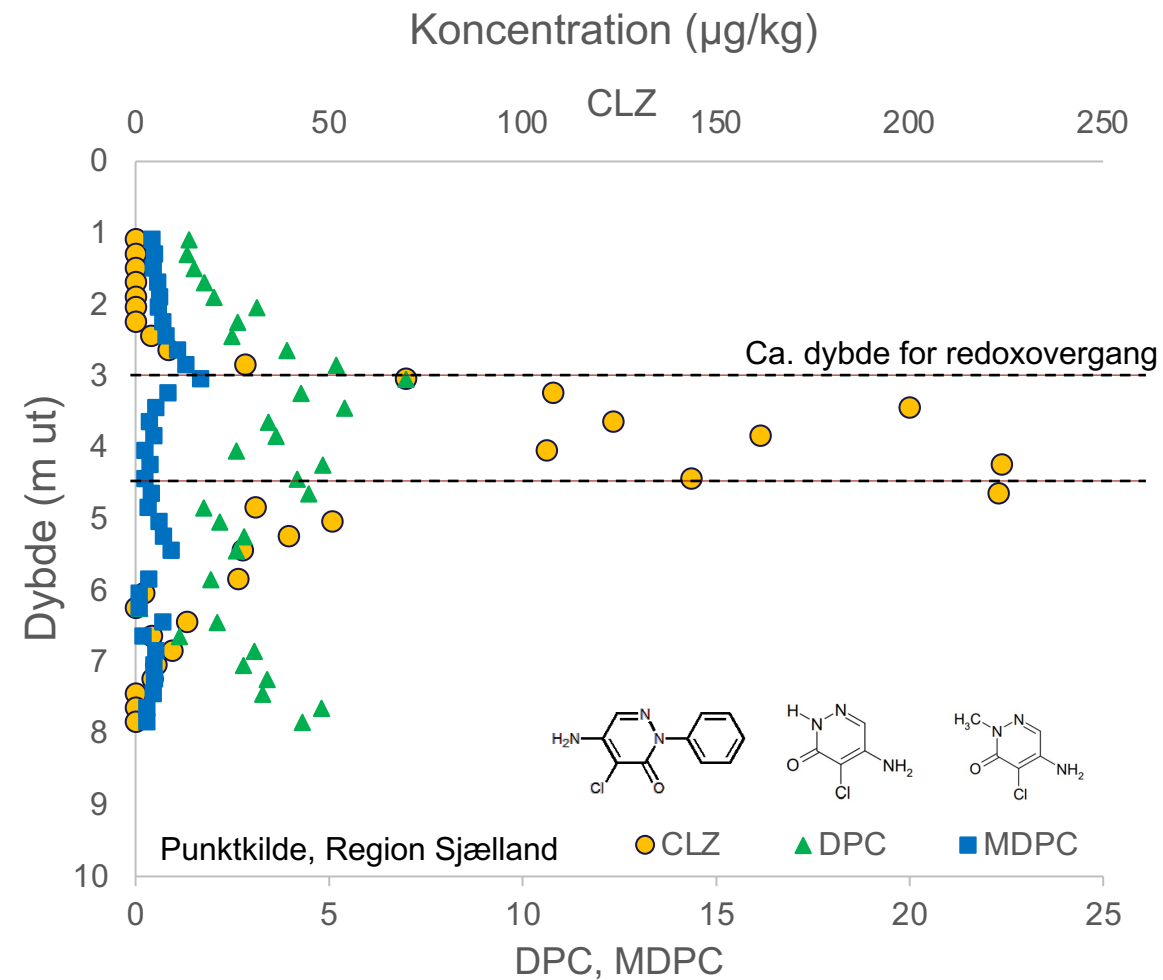


Masse af moderstof lagret i jorden (chloridazon)

Chloridazon er vurderet til at være moderat persistent i overjorden

- Der er fortsat en pulje af moderstof i moræneleren relativt terrænnært
- Hovedparten af moderstoffet chloridazon er omkring redoxovergangen i 3-4,5 m u.t.
 - Høje koncentrationer af ellers relativt hurtigt aerobt nedbrydeligt pesticid kan stadig findes i punktkilden
 - Fortsat kilde til DPC (og MDPC)

(anvendelsestop 1996)

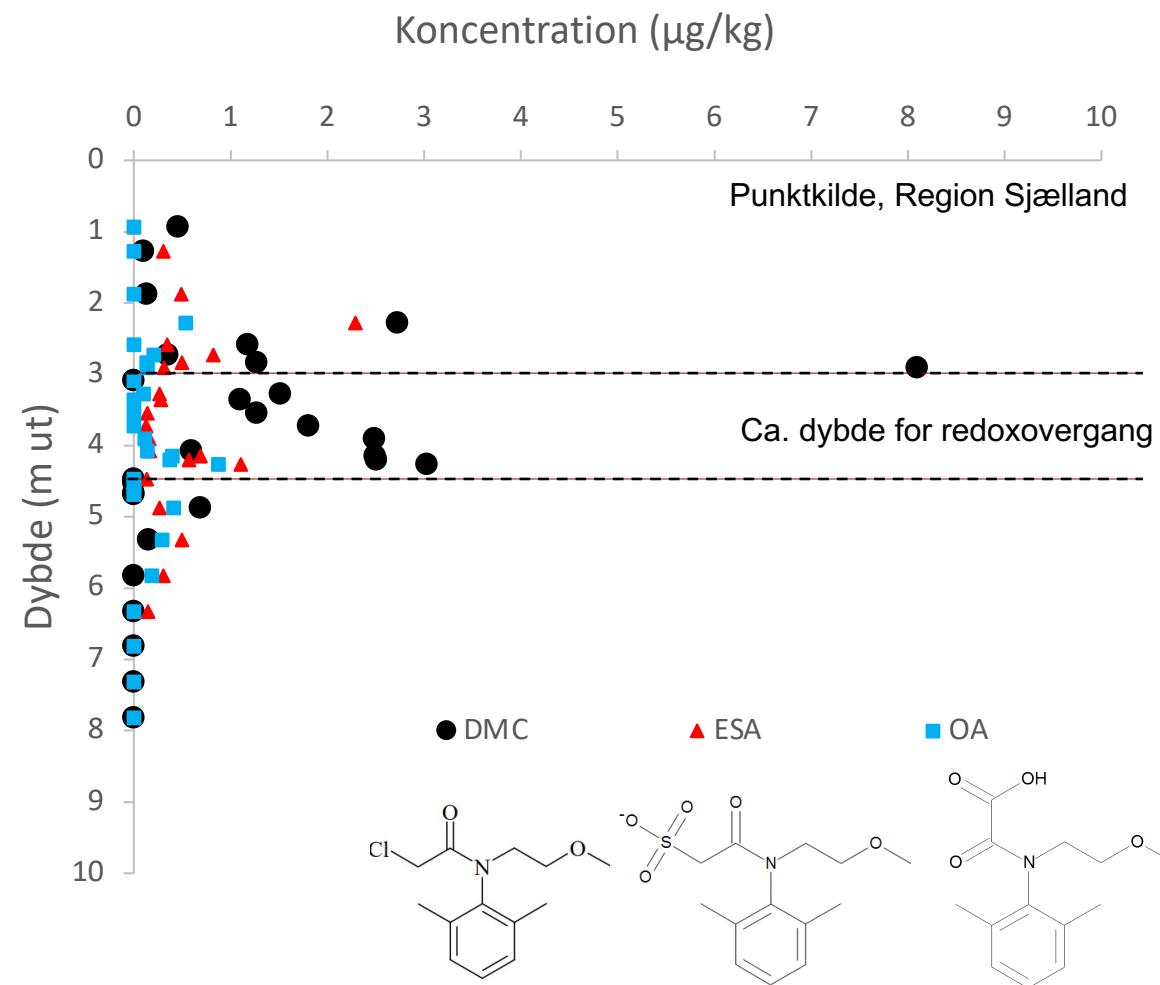


Masse af moderstof lagret i jorden (dimethachlor)

Dimethachlor er vurderet til at være ikke persistent i overjorden

- Der er fortsat en mindre pulje af moderstof i moræneleren relativt terrænnært
- Hovedparten af moderstoffet dimethachlor er omkring redoxovergangen i 3-4,5 m u.t.
 - Det ellers hurtigt aerobt nedbrydeligt pesticid kan stadig findes i punktkilden
 - Fortsat kilde til dimethachlor ESA og OA

(anvendelsestop 1990)



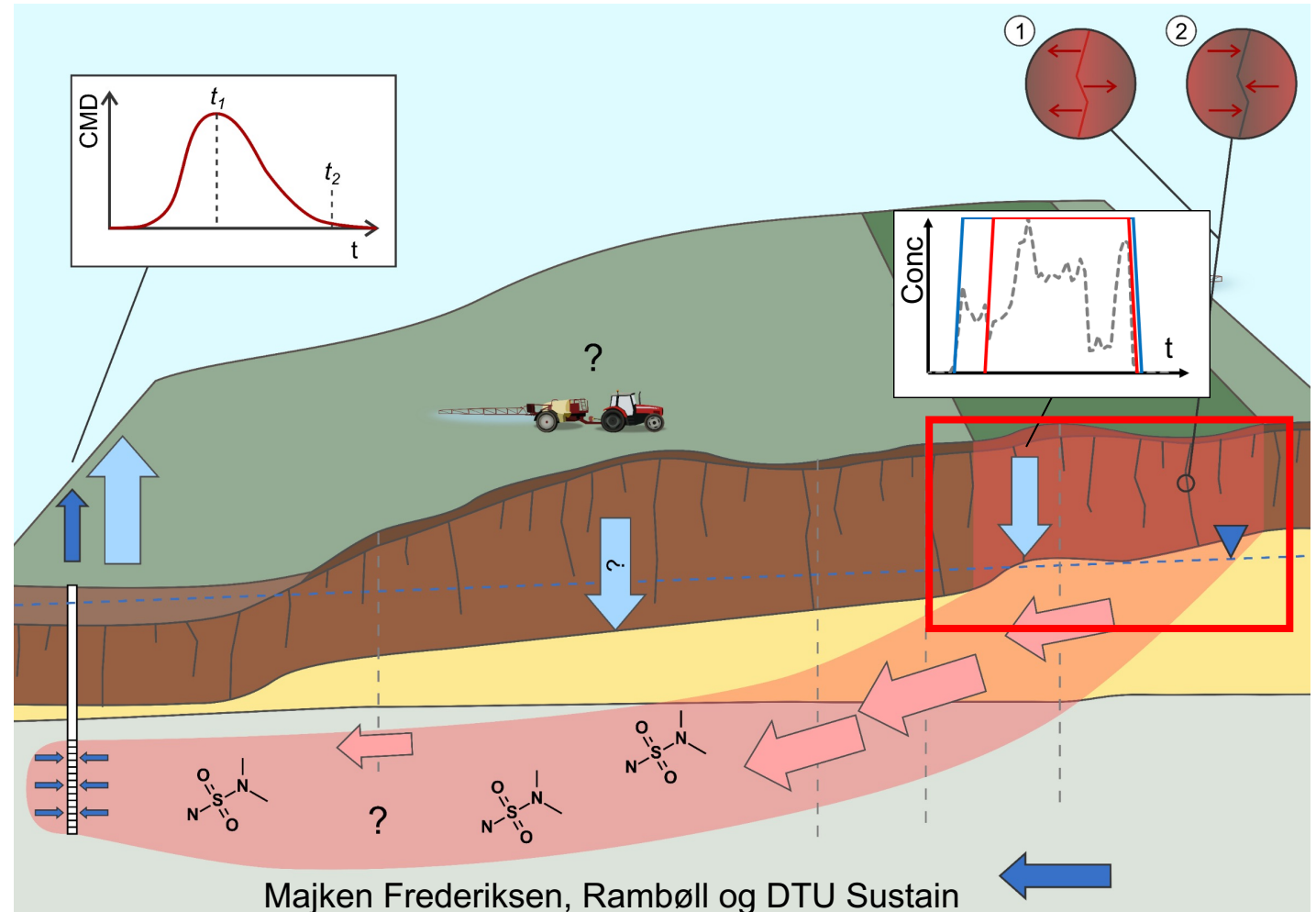
Varighedsvurderinger af pesticider

Transport og skæbne af pesticider

- Sorption
- Nedbrydning
- Transportprocesser

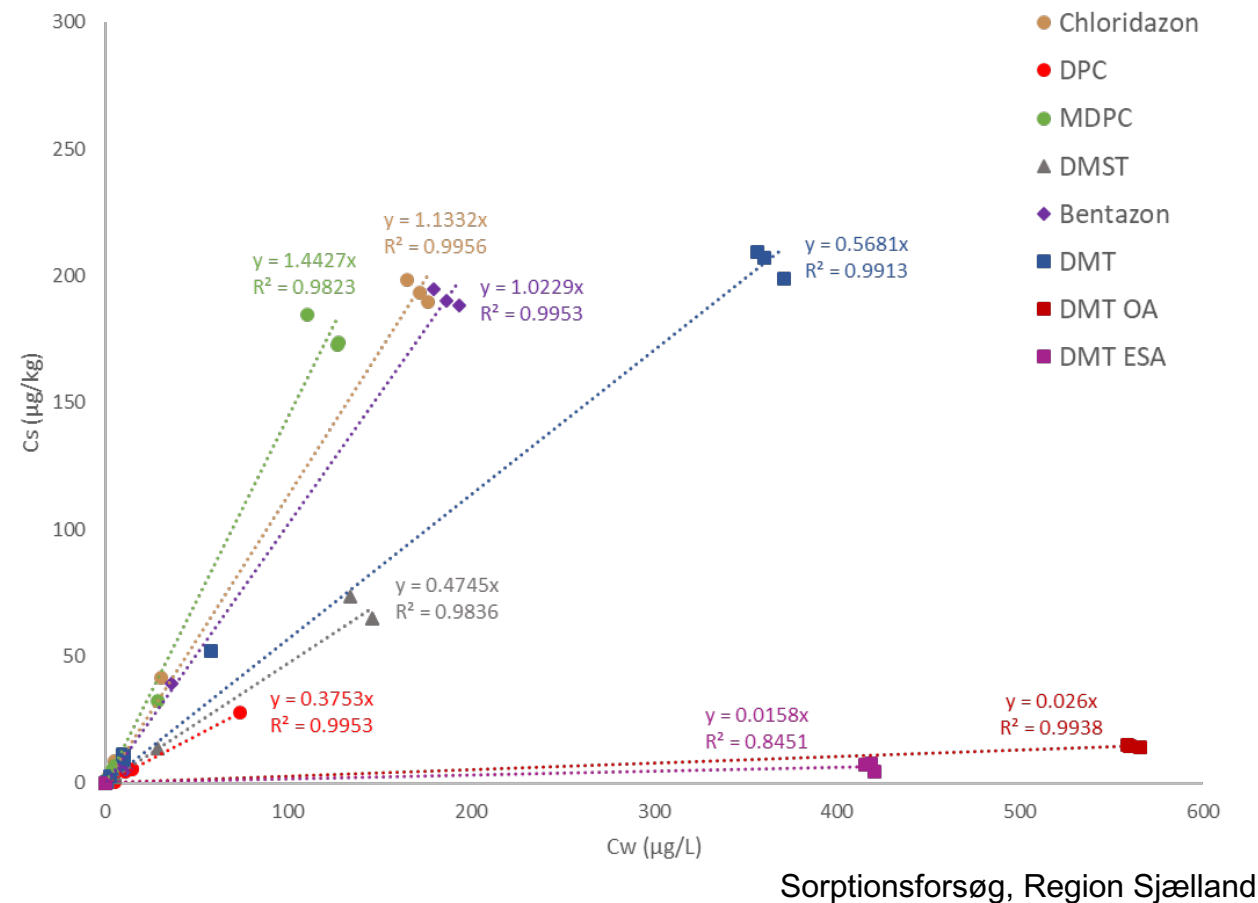
Stofvurderinger

- Fysisk-kemiske egenskaber
- Nedbrydnings/dannelsesveje



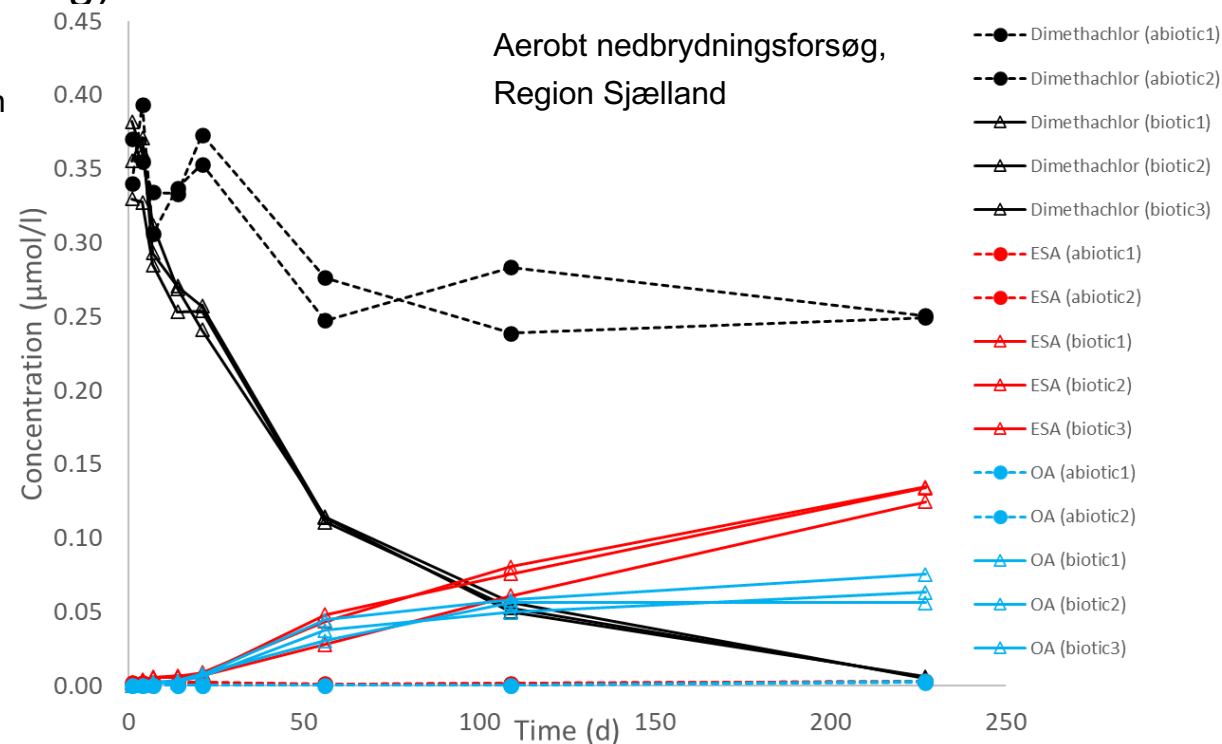
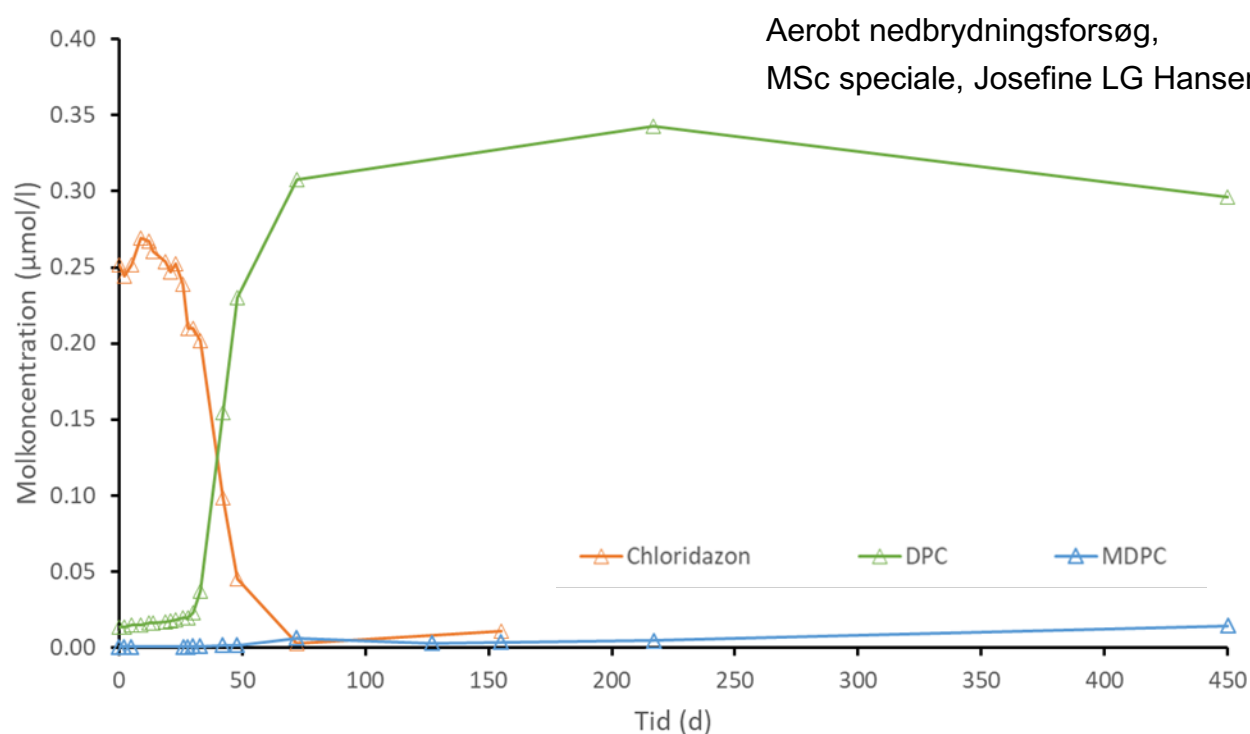
Sorptionsegenskaber

- Bestemmelse af K_d -værdier for en række pesticidstoffer og forskellige jorde
- Betydelig variation i K_d (omkring én størrelsesorden)
- K_{oc} baseret sorption:
 - tendens til undervurdering af sorption i især moræneler
- For nogle jorde må der forventes en betydelig forsinkelse af udvaskningen til magasinet
- Der mangler stadig (flere) vurdering(er) af sorptionsegenskaber under grundvandsrelevante forhold, samt for desorption

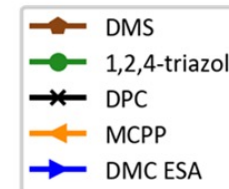


Nedbrydningsforhold

- Moderstofferne er ofte kun nedbrydelige under aerobe forhold
 - Begrænset data under grundvandsrelevante forhold
- De mest problematiske stoffer/metabolitter er generelt persistente både aerobt og anaerobt (meget langsom videre nedbrydning)



Betydning af sorption og nedbrydning (fordeling)



Vertikal fordeling under kilden i 2024:

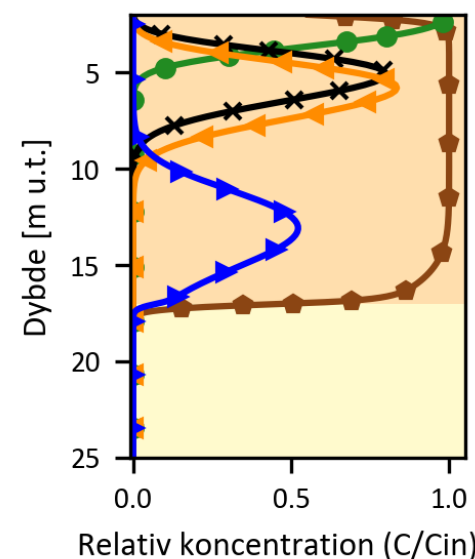
Sorption

- 1,2,4-triazol ses mest i de øverste m (moderat mobilt)
- DPC og MCPP er på vej igennem moræneleren og endnu ikke brudt igennem til magasinet (mobilt)
- DMS og DMC ESA findes betydeligt dybere (meget mobilt)

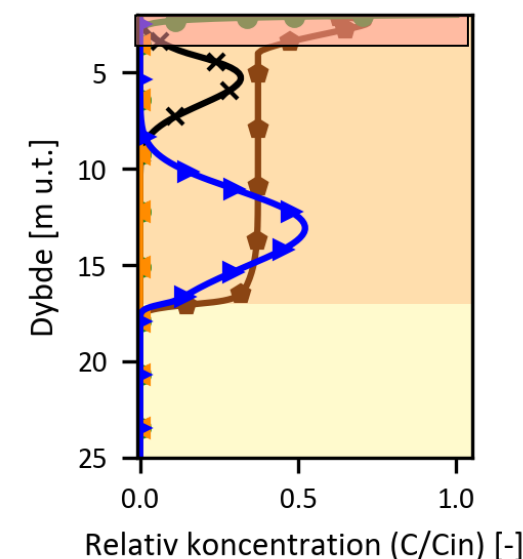
Nedbrydning

- 1,2,4-triazol og MCPP nedbrydes hurtigst
- DPC og DMS begrænset nedbrydning
- DMC ESA persistent

Uden nedbrydning



Med nedbrydning

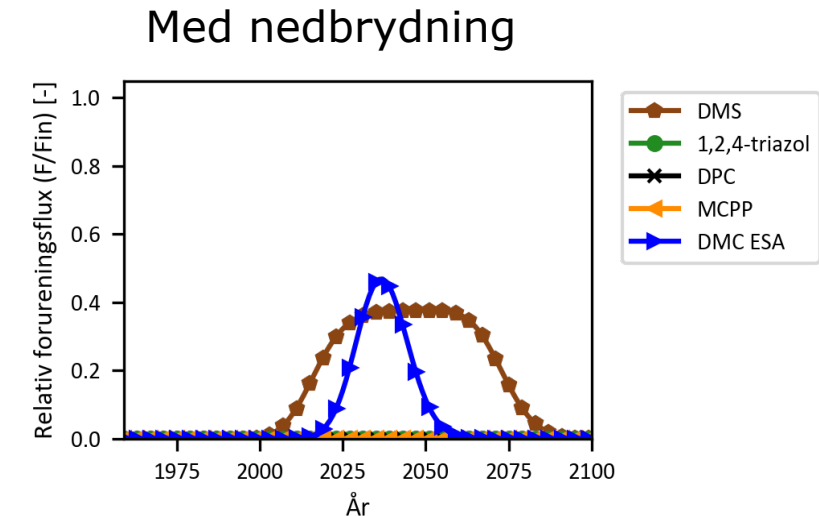
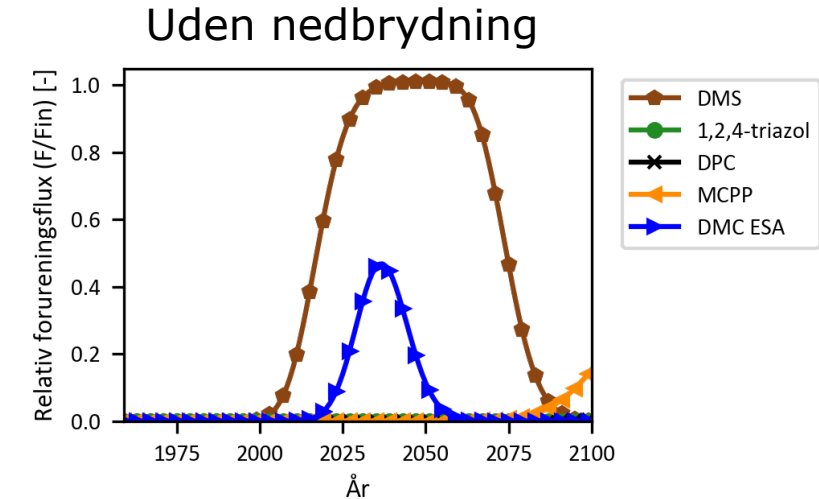


Pesticid-stof	Kd [L/kg] Moræneler	Kd [L/kg] Sand	k [1/d] Aerob	k [1/d] Anaerob	Anvendelses-periode
1,2,4-triazol	1.65	0.20	1.6E-02	2.8E-03	1958-
DPC	0.54	0.15	5.1E-04	0	1964-1996
MCPP	0.38	0.18	1.0E-02	0	1968-1997
DMS	0.02	0.01	5.3E-04	0	1966-2023
DMC ESA	0.02	0.01	0	0	1981-1990

Betydning af sorption og nedbrydning (masseflux)

Simulerede relative forureningsfluxe til magasinet:

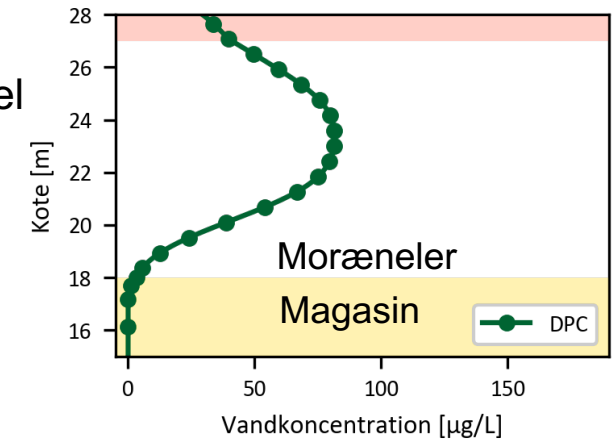
- Ankomsttider afhænger af retardationsfaktoren (sorption) til moræneler/sand/kalk
- Nedbrydning fører ikke til ændring i ankomsttider, men til lavere koncentration og masseflux



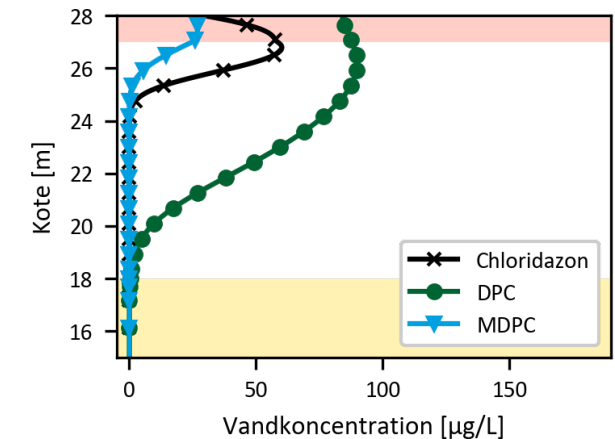
Betydning af sekventielt nedbrydning

- For pesticidstoffer hvor moderstoffet er mere moderat nedbrydeligt vil antagelsen om fuld nedbrydning i den øverste jord ikke altid være opfyldt.
- Sekventiel nedbrydning vil påvirke den vertikale fordeling og dermed også forureningsfluxen til magasinet (og varigheden)
- På nogle punktkildelokaliteter ses en dybere stor peak af nedbrydningsproduktet, samt en forsat dannelse ved moderstoffets peak
- Varighedsvurdering mere kompliceret ved persistente og mobile nedbrydningsprodukter (fx DPC), der løbende kan dannes fra et moderstof, der er moderat mobilt og moderat nedbrydeligt (fx chloridazon)

Transport og simpel nedbrydning



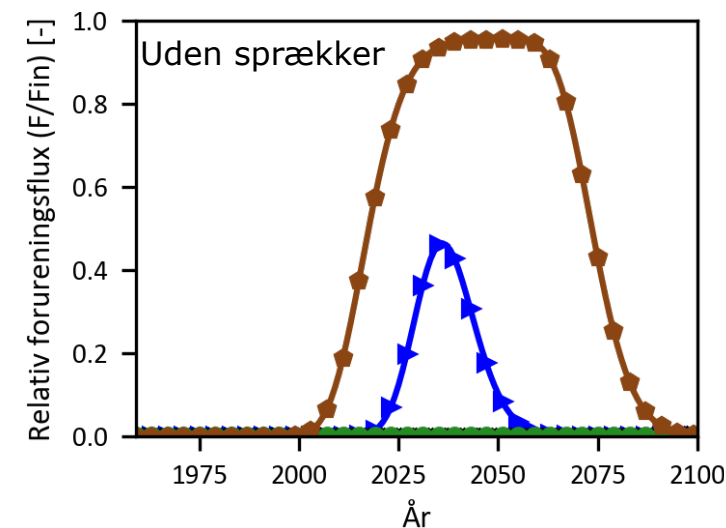
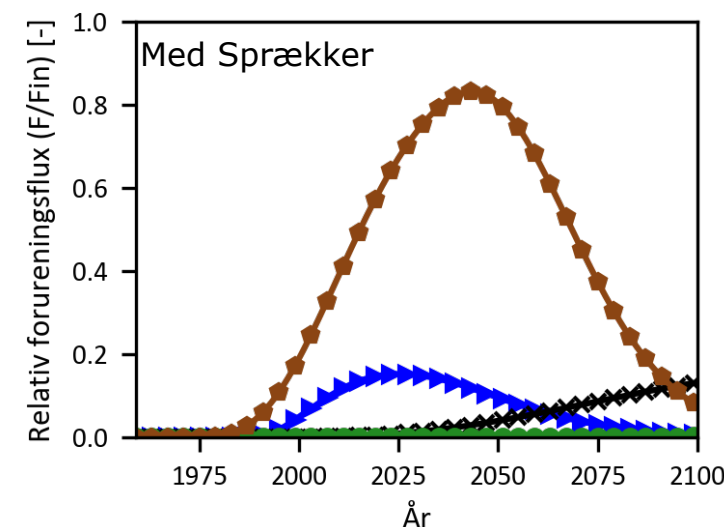
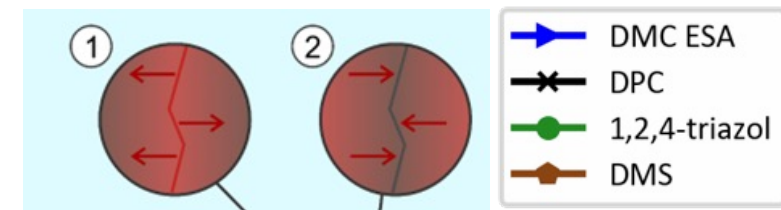
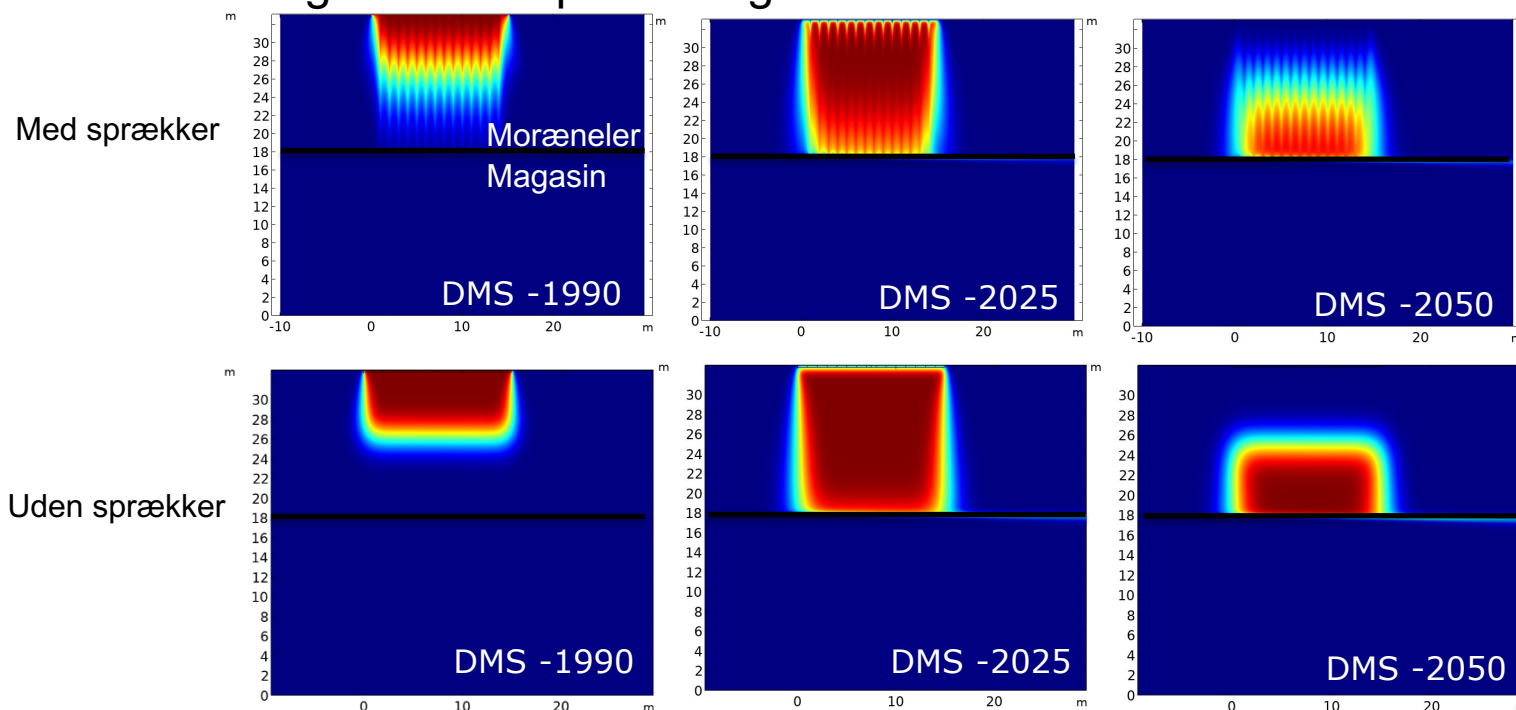
Transport og sekventiel nedbrydning



Sprækketransport i moræneler

Ved tilstedeværelse af sprækker:

- Kortere transporttid gennem moræneler, og dermed tidligere gennembrud til magasinet
- Længere hale med dertilhørende øget varighed af grundvandspåvirkningen

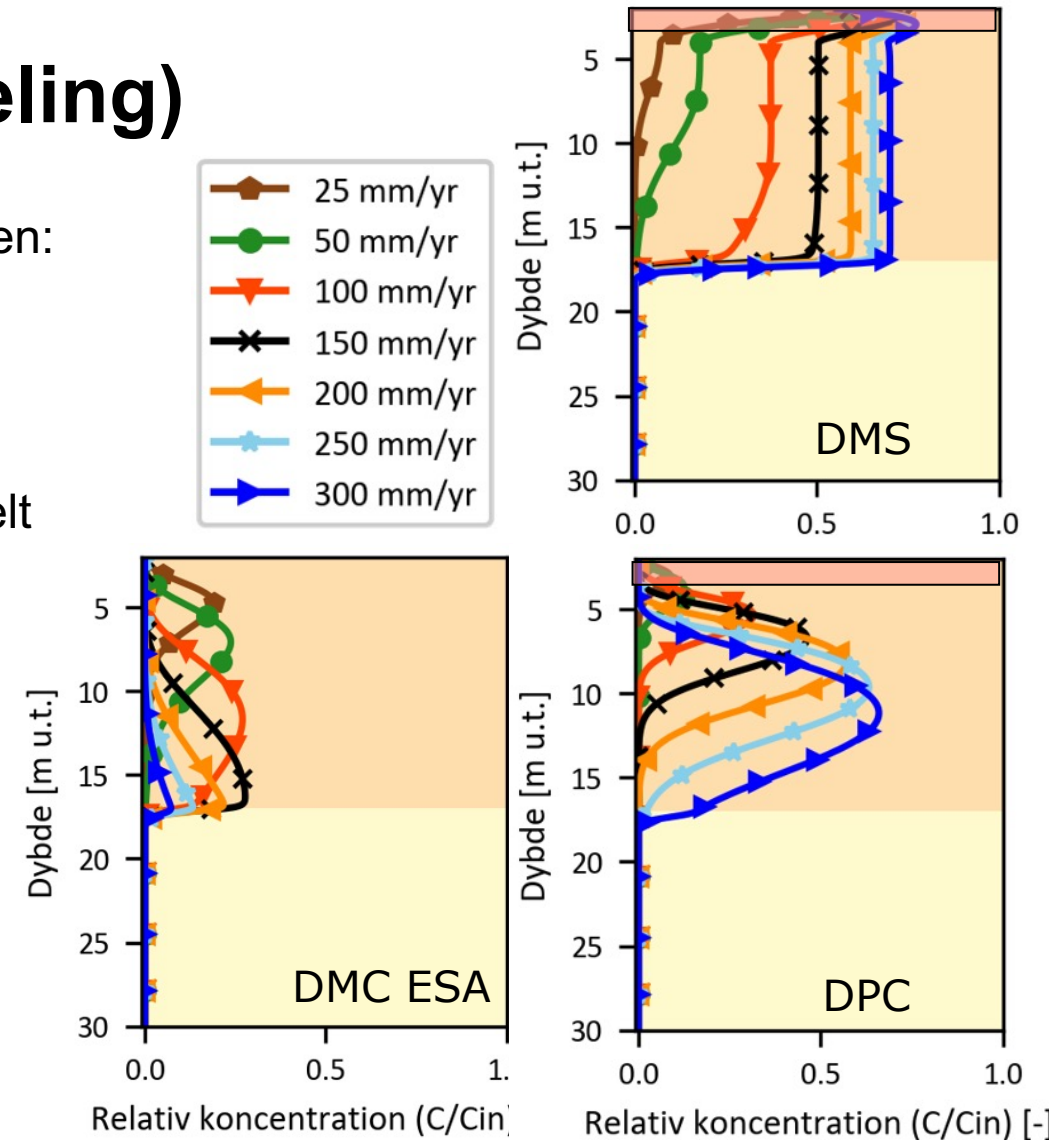


Betydning af infiltration (fordeling)

Simulerede relative koncentrationer i 2024 under kilden:

Højere infiltrationsrater resulterer i

- hurtigere/dybere vertikal udbredelse af stofferne
- mindre tid til aerob nedbrydning og dermed potentielt højere koncentrationer under kilden

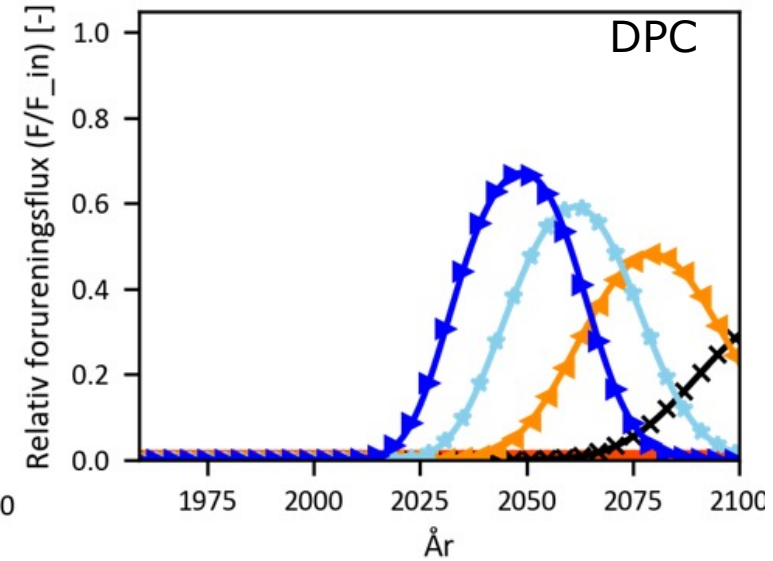
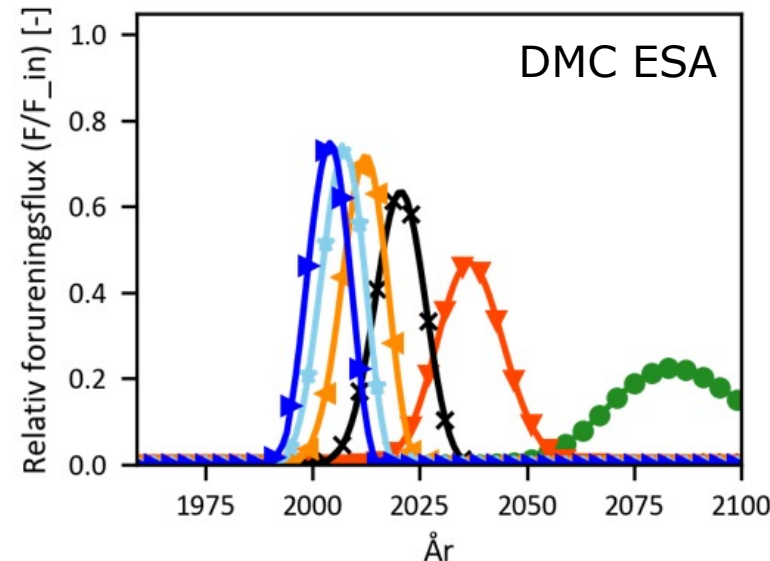
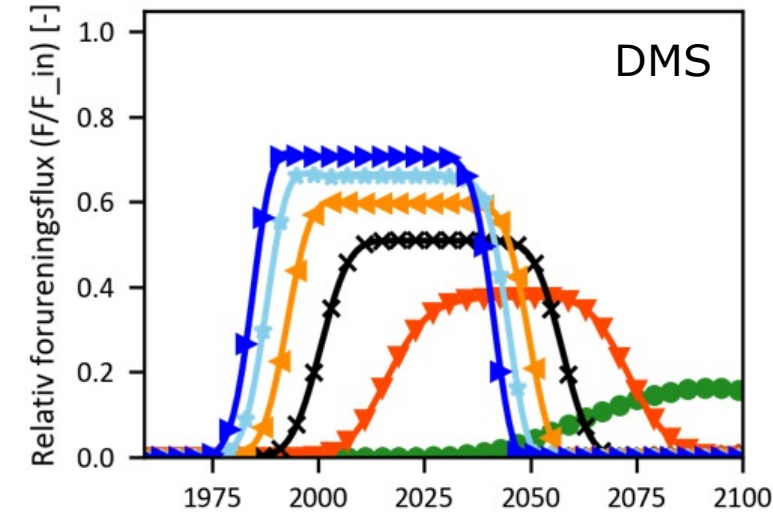
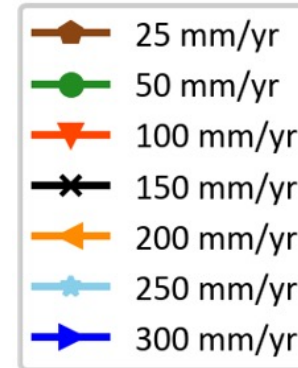


Betydning af infiltration (flux)

Simulerede relative forureningsfluxe til magasinet:

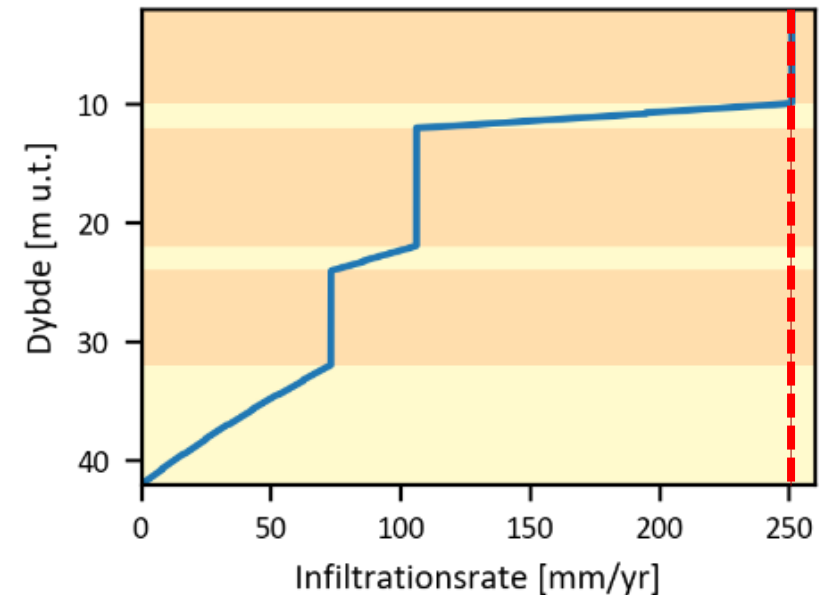
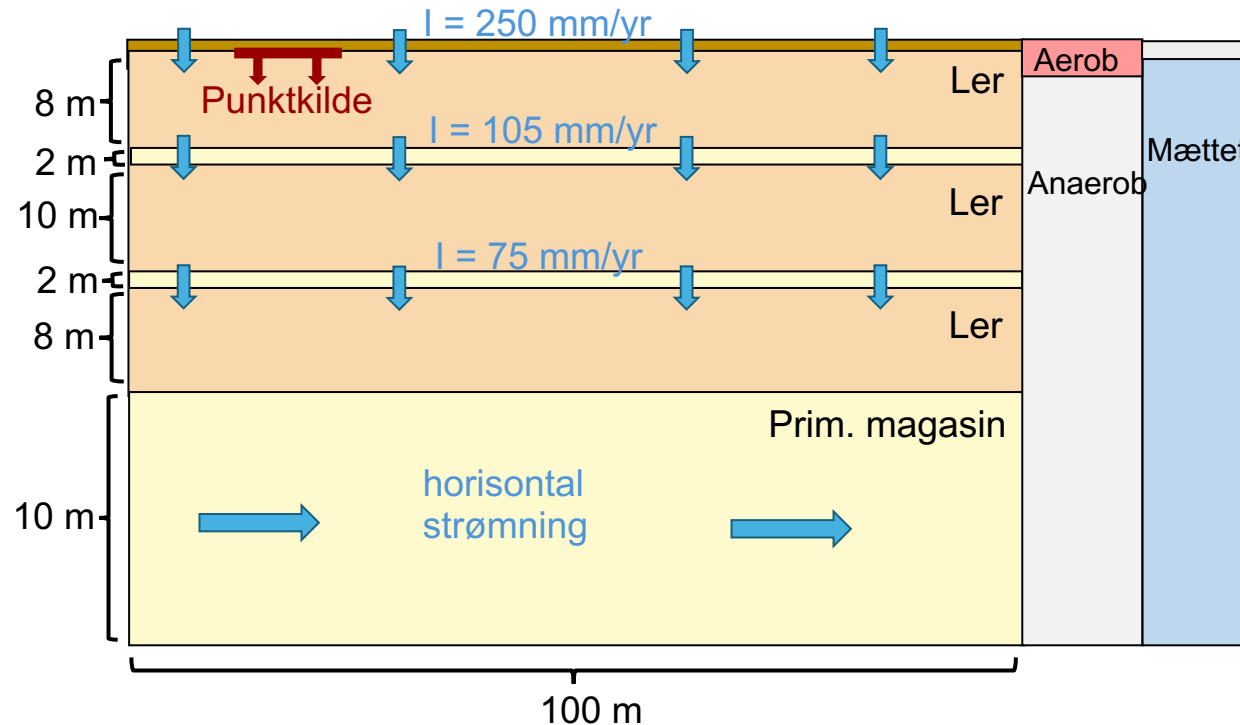
Højere infiltrationsrater resulterer i

- større forureningsflux til magasinet
- tidligere gennembrudstidspunkt
 - tidligere udvasket fra systemet
- Kortere varighed



Afstrømning i systemet

- Infiltrationen falder generelt med dæklagstykkelse
- Tab i systemet til dræn, afstrømning til vandløb, sekundært grundvand
- Modelopstilling med aftagende infiltration



- Sammenligning med konstant infiltration på 250 mm/år (sammenhængende lerlag)

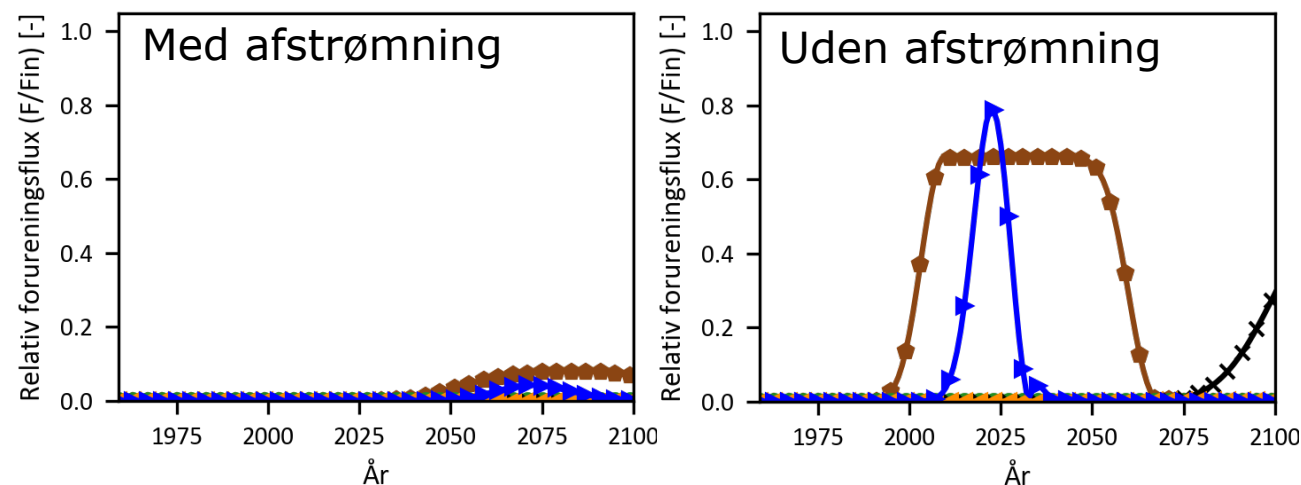
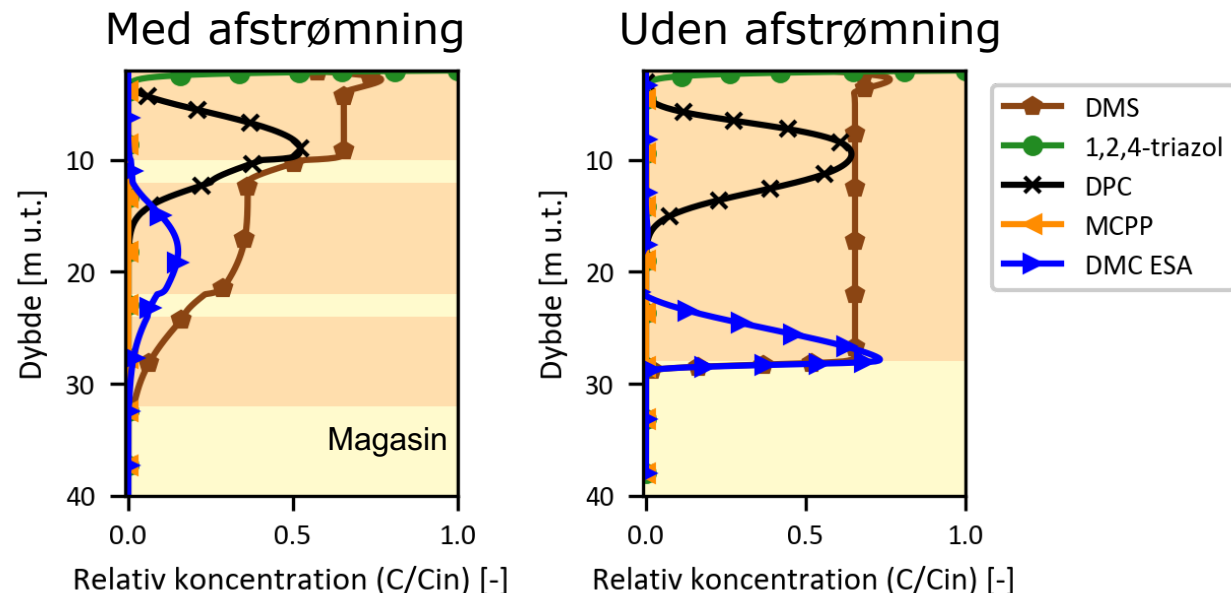
Afstrømning i systemet

Dybdefordelinger i 2024 med afstrømning:

- Koncentrationerne falder betydeligt hvis afstrømning inkluderes
- DMC ESA dybere i scenariet uden afstrømning grundet en højere infiltrationsrate

Simulerede forureningsfluxe fra moræneler til magasinet:

- Betydeligt lavere flux til primært magasin hvis afstrømning inkluderes
- Senere gennembrud til magasinet med afstrømning, da infiltrationsraten falder i moræneleren



Konklusioner

- Tidshorisont for udvaskningen og aktuelle trends i massefluxen afhænger af en række elementer – varighedsprognoser er meget stofspecifikke (og lokalitets-/oplandsspecifikke)
- Varighedsvurderingerne udfordres af begrænset kendskab til:
 - Inputs/kildefunktionen
 - Den reelle anvendelse af pesticiderne på lokal/oplandsskala
 - Fortsat nedbrydning fra en pulje af moderstof tilstede i jorden
 - Stofegenskaber under grundvandsrelevante forhold
 - Ingen data for nogle pesticidstoffer – og begrænset variation i data for andre
- Varighedsvurderingen af udvaskningen til magasinet er stærkt afhængig af den specifikke geologi og hydrogeologi
 - Infiltration, geologisk lagfølge og afstrømning inden det primære magasin

DTU



Stofegenskaber

Sorptions- og nedbrydningsrater

Pesticidstof	Kd [L/kg]			k [1/d]	
	Moræneler	Sand	Kalk	Aerob	Anaerob
DMS	0.02	0.01	0.00	5.31E-04	0.00E+00
1,2,4-triazol	1.65	0.20	0.25	1.59E-02	2.80E-03
BAM	0.30	0.04	0.03	1.19E-04	0.00E+00
DPC	0.54	0.15	0.05	5.10E-04	0.00E+00
MCPP (phenoxysyre)	0.38	0.18	0.10	1.00E-02	0.00E+00
DMC ESA (chloroacetanilid)	0.02	0.01	0.00	0.00E+00	0.00E+00
LM6 (triazin)	0.02	0.01	0.00	0.00E+00	0.00E+00
R471811 (chlorothalonil)	0.02	0.01	0.00	0.00E+00	0.00E+00
AMPA	30.00	15.00	5.00	1.00E-04	0.00E+00
Hydroxyatrazin	5.00	0.50	0.17	1.00E-04	0.00E+00

Værdier fra danske studier foretaget under grundvands-relevante forhold.

Der foreligger ikke data under relevante forhold for disse stoffer. Værdierne er derfor et skøn baseret på begrænset viden om stoffernes opførelse.

Anvendelsesperioder

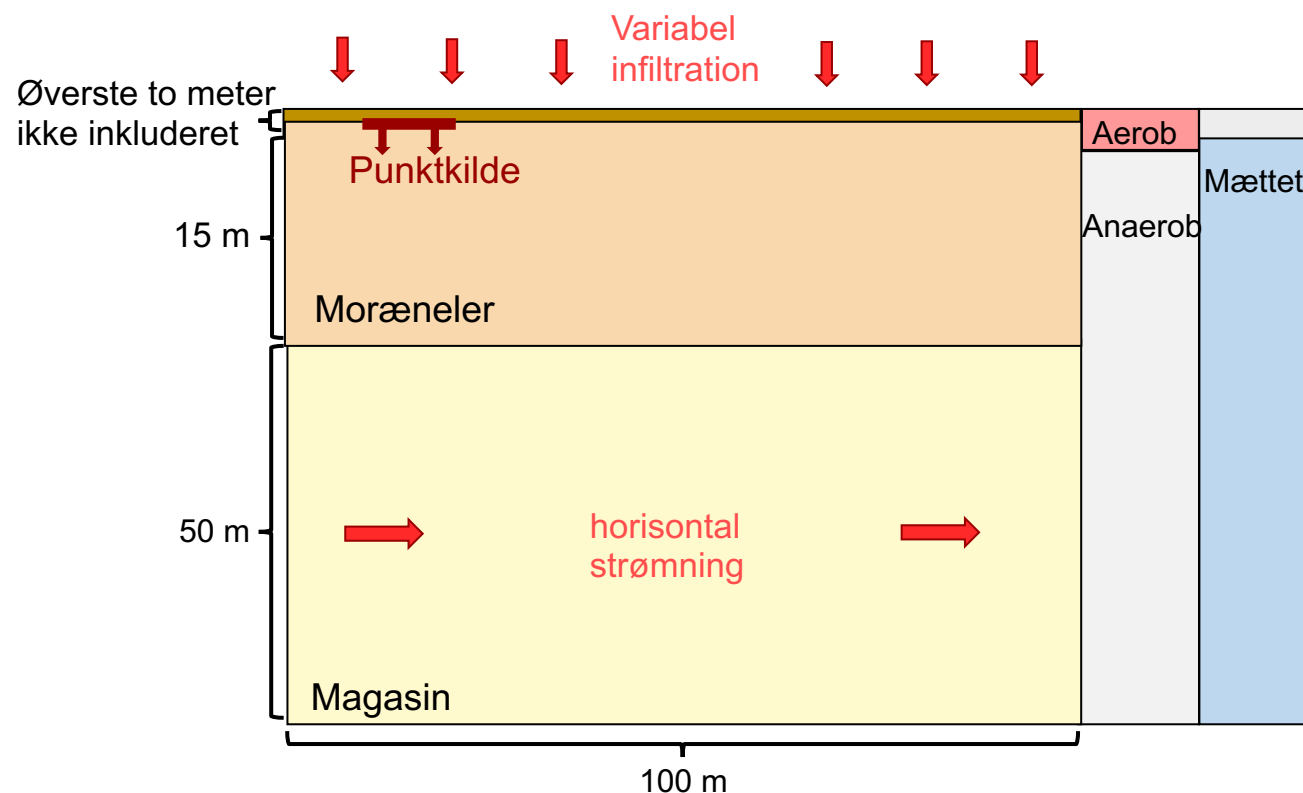
Anvendelsesperioder af moderstof (input til modellen)

Pesticidstof	Moderstoffer	Anvendelses- periode
DMS	Dichlofluanid, Tolyfluanid, Cyazofamid	1966-2023
1,2,4-triazol	Amitrol, Triadimenol/triadimefon, Bitertanol, Propiconazol, Tebuconazol, Difenconazol, Epoxiconazol, Metconazol, Prothioconazol, Mefentrifluconazol	1958-
BAM	Chlorthiamid, Dichlobenil	1965-1996
DPC	Chloridazon	1964-1996
MCP		1968-1997
LM6	Terbuthylazin	1972-1996
DMC ESA	Dimethachlor	1981-1990
R471811	Chlorothalonil	1982-2000
AMPA	Glyphosat	1975-
Hydroxyatrazin	Atrazin	1960-1994

- Pesticidinput i modellen er sat til stoffets anvendelsesperiode
- Inputkoncentration er på 100 µg/L fordelt over en strækning på 15 m (svarende til et kildeområde på 225 m²)
- Anvendelsesperioden er baseret på den samlede salgsperiode af moderstoffet/moderstofferne.
- Koncentrationer skalerer lineært og kan omregnes med en anden input koncentration

Typologi 1

Modelopsætning og konceptualisering



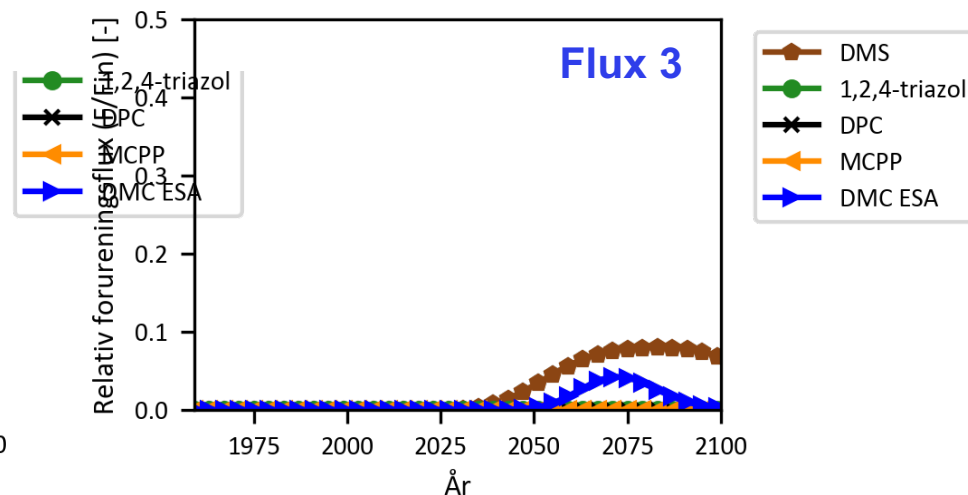
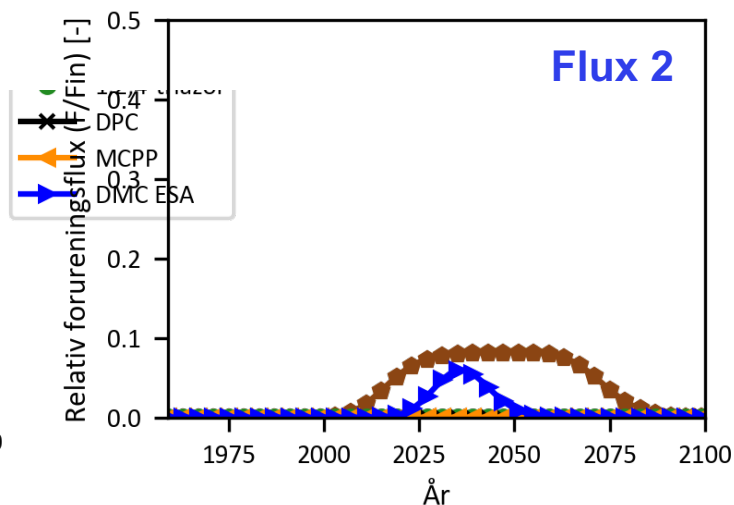
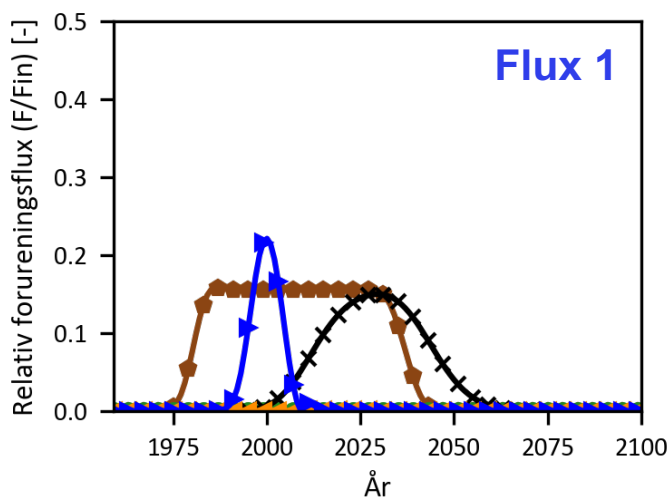
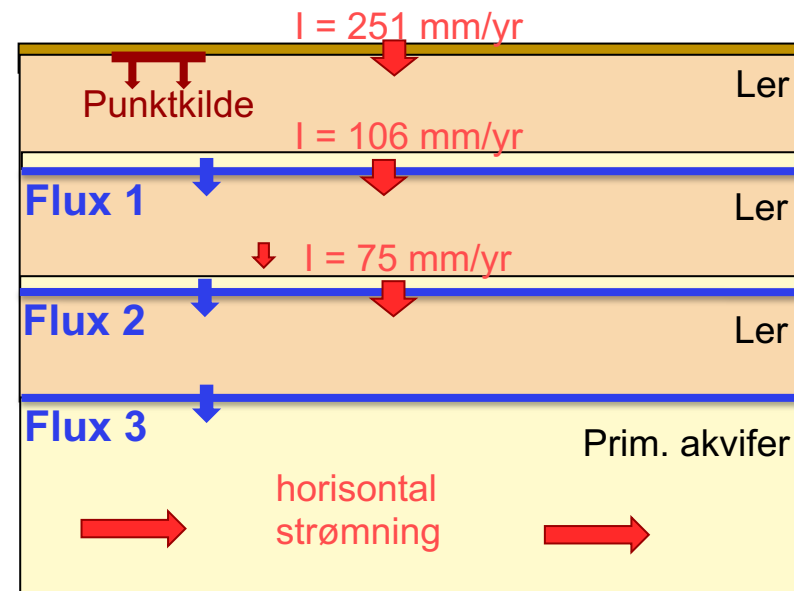
- Infiltration fra toppen gennem en punktkilde i homogen moræneler
- Konstant infiltrationsrate til den mættede akvifer
- Modellen begynder 2 m u.t. (under dræn og lag med rødder, ormehuller, osv.)
- 2 meter tyk aerob zone (ned til 4 m u.t.)

Strømningsparametre		Værdi
Horisontal hydraulisk gradient	$i_{akvifer}$	0,002
Hydraulisk ledningsevne	$K_{v,ler}$	10^{-8} m/s
	$K_{v,sand}$	10^{-4} m/s
Porøsitet	n_{ler}	0,3
	n_{sand}	0,3

Betydning af "sinks" (3)

Simulerede forureningsfluxe efter hver sink (flux 1-2), samt til akviferen (flux 3).

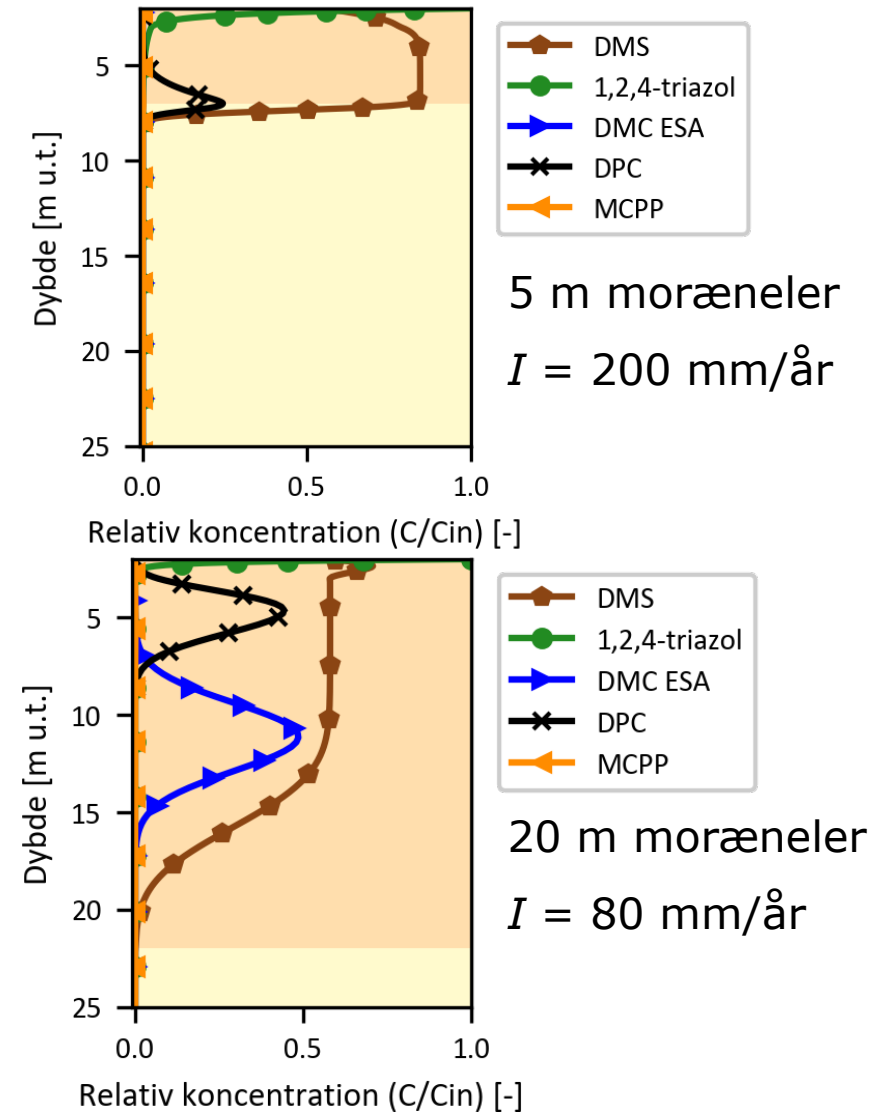
- Forureningsfluxen bliver mindre og mindre



Indflydelse af lertykkelse og infiltration (fordeling)

Simulerede relative koncentrationer under kilden i 2024 ved forskellige dæklagstykkelser med tilhørende infiltration

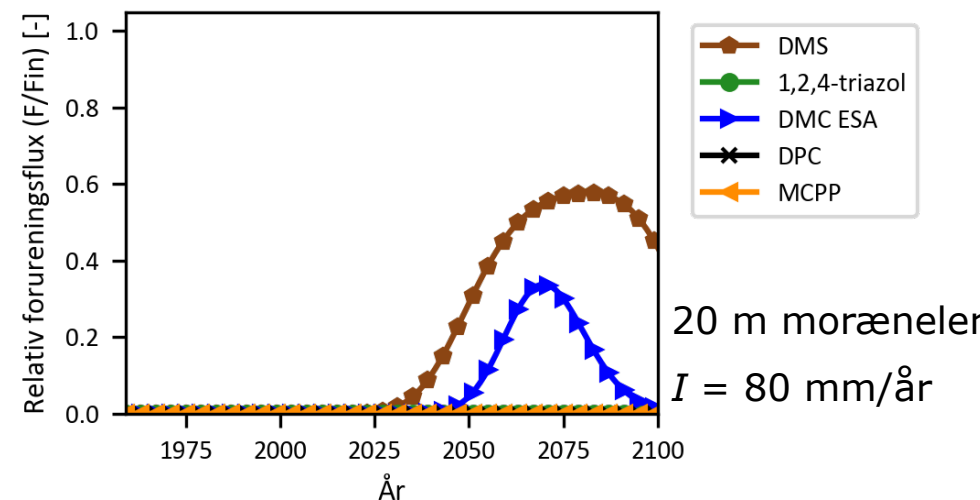
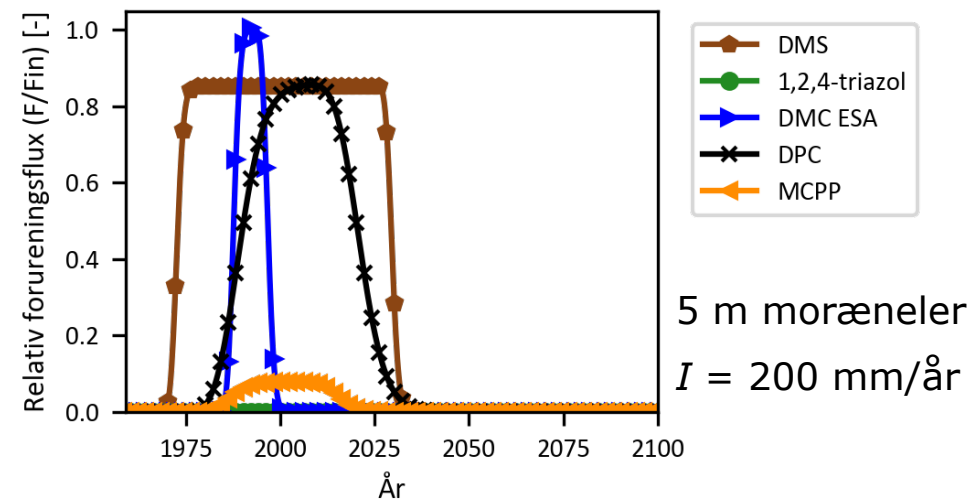
- Tynde dæklag (moræneler) er ofte forbundet med højere infiltrationsrater
- Dybdefordeling afhænger af både infiltrationsraten og lertykkelsen
- Begrænset volumen i tynde lerlag – hurtigt gennembrud til akvifer og derefter horisontal transport
- Højere infiltrationsrater fører til en dybere udbredelse af stofferne



Indflydelse af lertykkelse og infiltration (flux)

Simulerede relative forureningsfluxe fra moræneleren til akviferen ved forskellige dæklagstykkelser med tilhørende infiltration

- Tykkere lerlag fører til senere ankomsttider
- Den lavere infiltration tilknyttet tykkere lerlag resultere i en lavere forureningsflux
 - Samme forureningsflux, hvis infiltrationen var den samme
- Længere varighed af påvirkningen af akviferen ved tykkere lerlag



Transport og skæbne af pesticider og metabolitter, Kvalitative vurderinger ud fra fysisk-kemiske egenskaber

Stofnavn	Gruppe	Anvendelse	Moderstof		Metabolit	
		90%	Mobilitet	Nedbrydelighed	Mobilitet	Nedbrydelighed
Bentazon	I	1980-2006	XXX	X	-	-
Tolyfluanid/DMS	II	1973-2015	X	XXX	XXX	X/-
Dichlobenil/BAM	III	1976-1996	X	XX	XXX	X/-
Dimetachlor/ Dimethachlor ESA	II/III	1981-1990	XX	XXX	XXX	X/-
Chloridazon/DPC	III	1964-1984	XX	XX	XX	X
Chlorthalonil/R471811	III	1989-2000	X	XX	XXX?	X?
Terbutylazin/LM3/5/6 Terbutryn	II/III?	1973-2008 ??????????	?	?	?	?



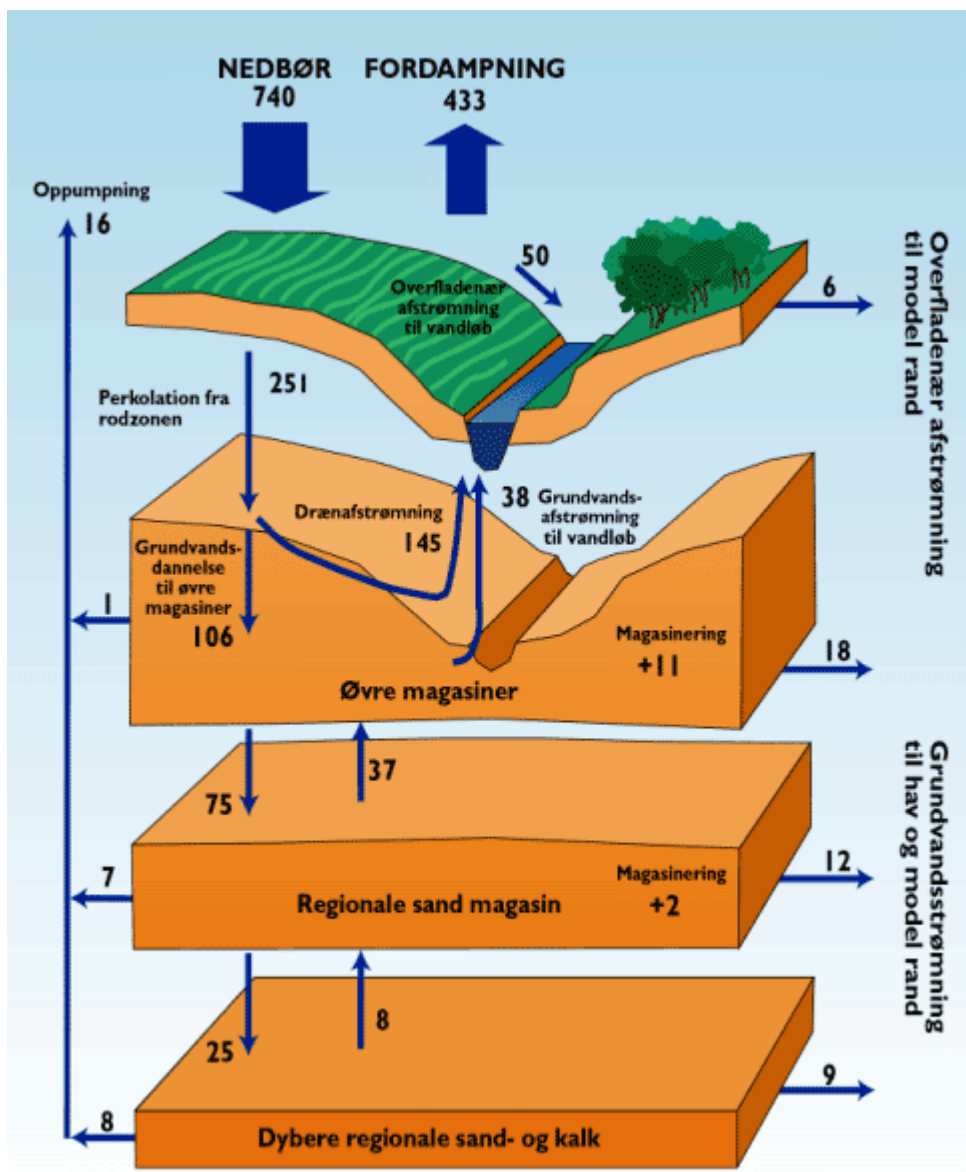
Transport og skæbne af pesticider og metabolitter

Kvantitative parametre for transport og skæbne

Stofnavn	$K_{d,moræneler}$	$K_{d,sand}$	$K_{d,kalk}$	k_{aerob}	$k_{anaerob}$
Enhed	L/kg	L/kg	L/kg	Dag ⁻¹	Dag ⁻¹
DPC	0,14 - 3,1	0,08 - 0,23	<0,1	5,1E-04	0
DMS	<0,1 - 0,25	<0,1	<0,1	2,3E-04 - 1,1E-03	0
R471811	-	-	-	-	-
Simazin, hydroxy-	-	-	-	-	-
Alachlor ESA	-	-	-	-	-
BAM	0 - 0,93	0 - 0,1	0,03	0 - 2,4E-04	0
Dimethachlor ESA	<0,1	<0,1	<0,1	-	-
LM3, LM5 og LM6	-	-	-	-	-

Udvaskning til magasinet

- Tidshorisont for udvaskningen og aktuelle trends i massefluxen afhænger af en række parameter – prognoser er meget stofspecifikke (og lokalitets-/oplandsspecifikke)
- Mulige grupperinger på baggrund af overordnede egenskaber fx:
 1. Pesticider hvor et **mobilt** og **persistent moderstof** er problemet (fx **bentazon**)
 2. **Persistente** og **mobile nedbrydningsprodukter** (fx **DMS**), hvor **moderstoffet hurtigt omdannes** og ikke findes i jorden i betydelige mængder (tolylfluamid)
 3. **Persistente** og **mobile nedbrydningsprodukter** (fx **DPC**), som løbende kan dannes fra et **moderstof**, der er **moderat mobilt** fx **chloridazon** og **moderat nedbrydeligt**
- Varighedsvurderinger af gruppe 3 er mere komplekse grundet den løbende sekventielle nedbrydning



- Eksempel på vandbalance for Fyn beregnet med DK-model (Henriksen et al., 1997).

- Infiltrationen falder med dæklagstykkelse

Dæklagstykkelse [m]	Infiltration [mm/år]
<5	Ca. 150-300
5-10	Ca. 100-300
10-15	Ca. 50-200
>15	Ca. 30-80