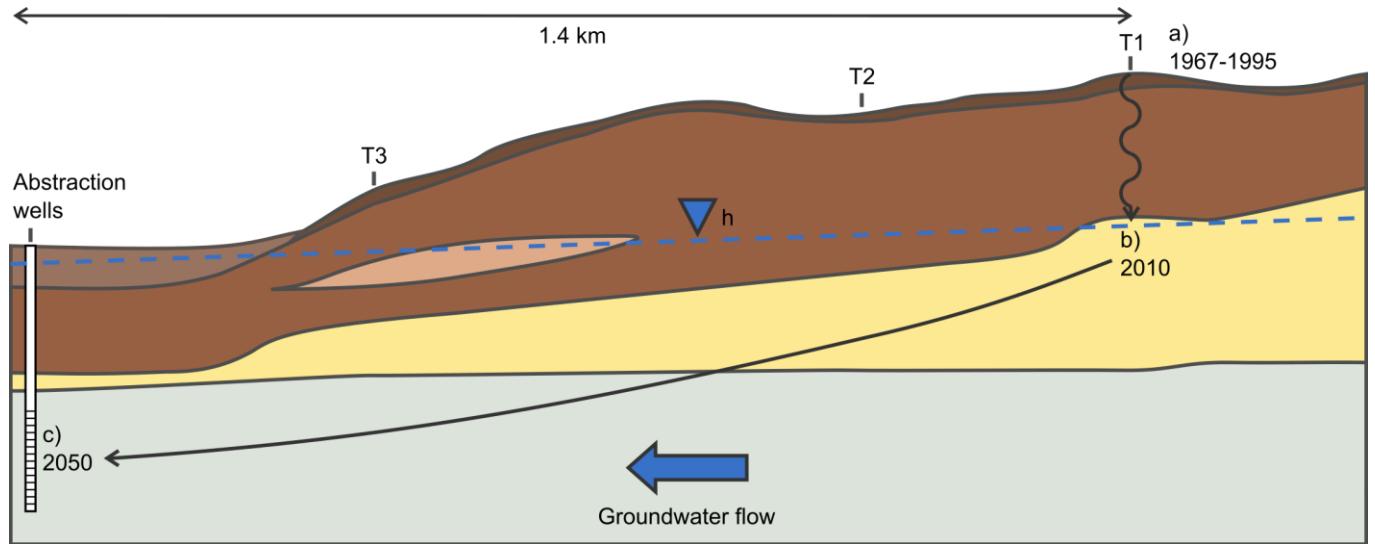


Hvordan kan aldersdatering af grundvand bidrage til vurdering af varighed af forurening med DMS?

28-05-2024 ATV-møde nr. 15-24
Majken Frederiksen, ph.d. (Rambøll)



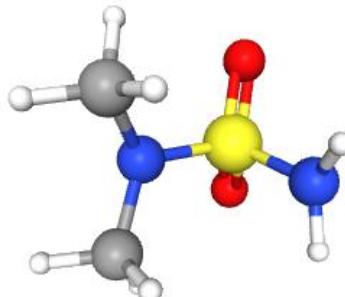
N,N-dimethylsulfamid (DMS)

- Egenskaber:
 - Lav molarmasse
 - Høj opløselighed
 - Lav sorptionskoefficient
 - Høj persistens

→ Transporteres med grundvandet næsten som konservativ tracer

→ Opholdstid i magasin ≈ grundvandsalder

Det samme gælder for flere af de mest "besværlige" pesticidmetabolitter



Unit	DMS ¹
CAS #	3984-14-3
Molar mass	g/mol 124.2
Water solubility, g/L 20°C	140
Henry's law constant	Pa m ³ /mol 1.6E-07
Log(K _{ow}), - 20°C	-0.8
Log(K _{oc}), - 20°C	<1 (5 soils tested)
K _d , top-soil	L/kg 0.04 ⁴ , <0.2 ⁵
K _d , clayey till	L/kg 0.01-0.06 ⁴
K _d , sand	L/kg <0.01-0.03 ⁴
DT ₅₀ (water-sediment, d 20°C. *20.5°C)	>1000
DT ₅₀ (topsoil, d 12°C, 3,4,20°C)	1325 ¹ , 41-140 ⁶ , 63-494 ⁵
DT ₅₀ (soil >0.5 m d bgs, 12°C)	Aerobic: 653- 2990 ⁵ Anaerobic: >3000 (2 soils tested) ⁵

Lav

Høj

Lav

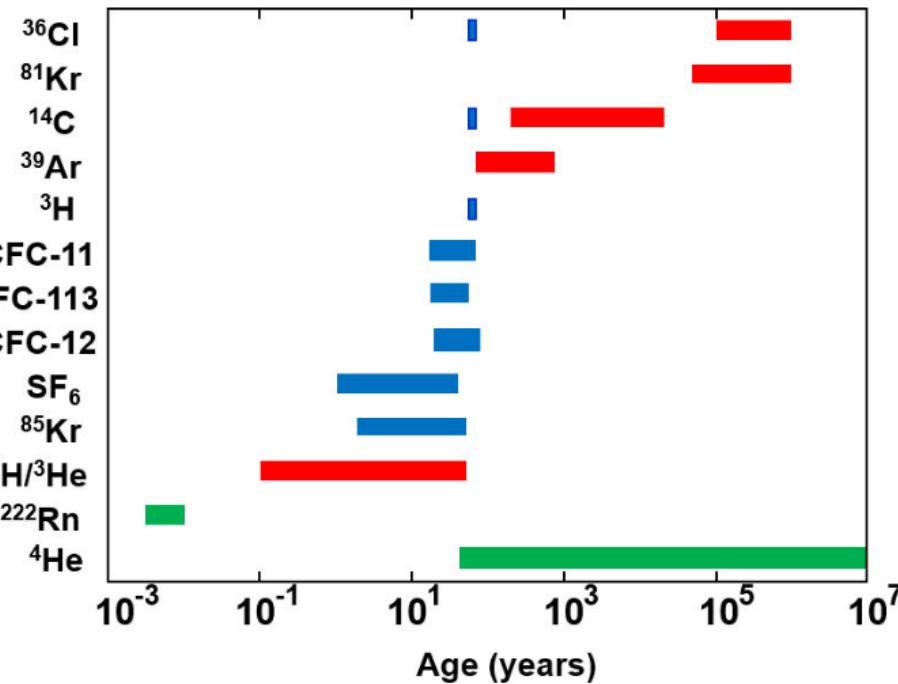
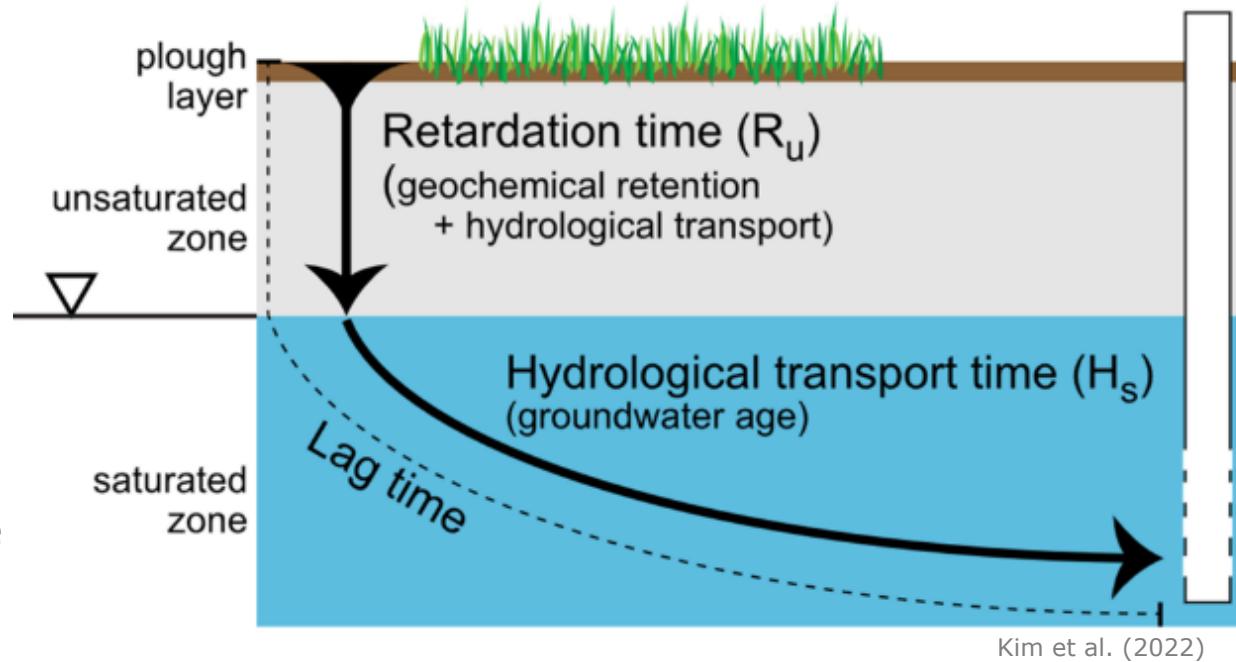
Høj

DT₅₀ = degradation half-life. P = pesticide, B = biocide, M = metabolite (origin compound(s)), - = no data found. *DCF was briefly registered as a pesticide with application similar to ToF (Albers et al., 2022). See section 2.1.3. ¹European Chemicals Agency (2016a), ²European Chemicals Agency (2016b), ³EFSA (2005), ⁴Paper III, ⁵Albers et al. (2022, 2023), ⁶Dalkmann et al. (2012), ⁷Danish Regions Environment and Resources (2020), ⁸SPIN database (2020).

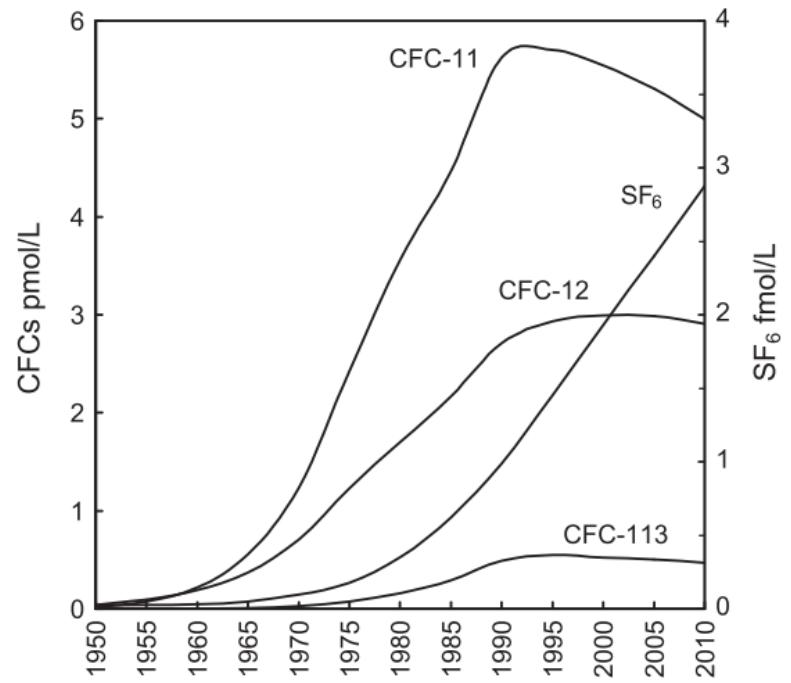
Frederiksen (2023)

Grundvandstracere

- Grundvandsalder = tid fra en vanddråbe rammer grundvandsspejlet til den har rejst til målepunktet
- Forskellige tracere dækker forskellige grundvandsalder
- Eksempel: CFC'er er ikke længere anvendelige til det yngste grundvand



Ramboll



Darling et al. (2012)

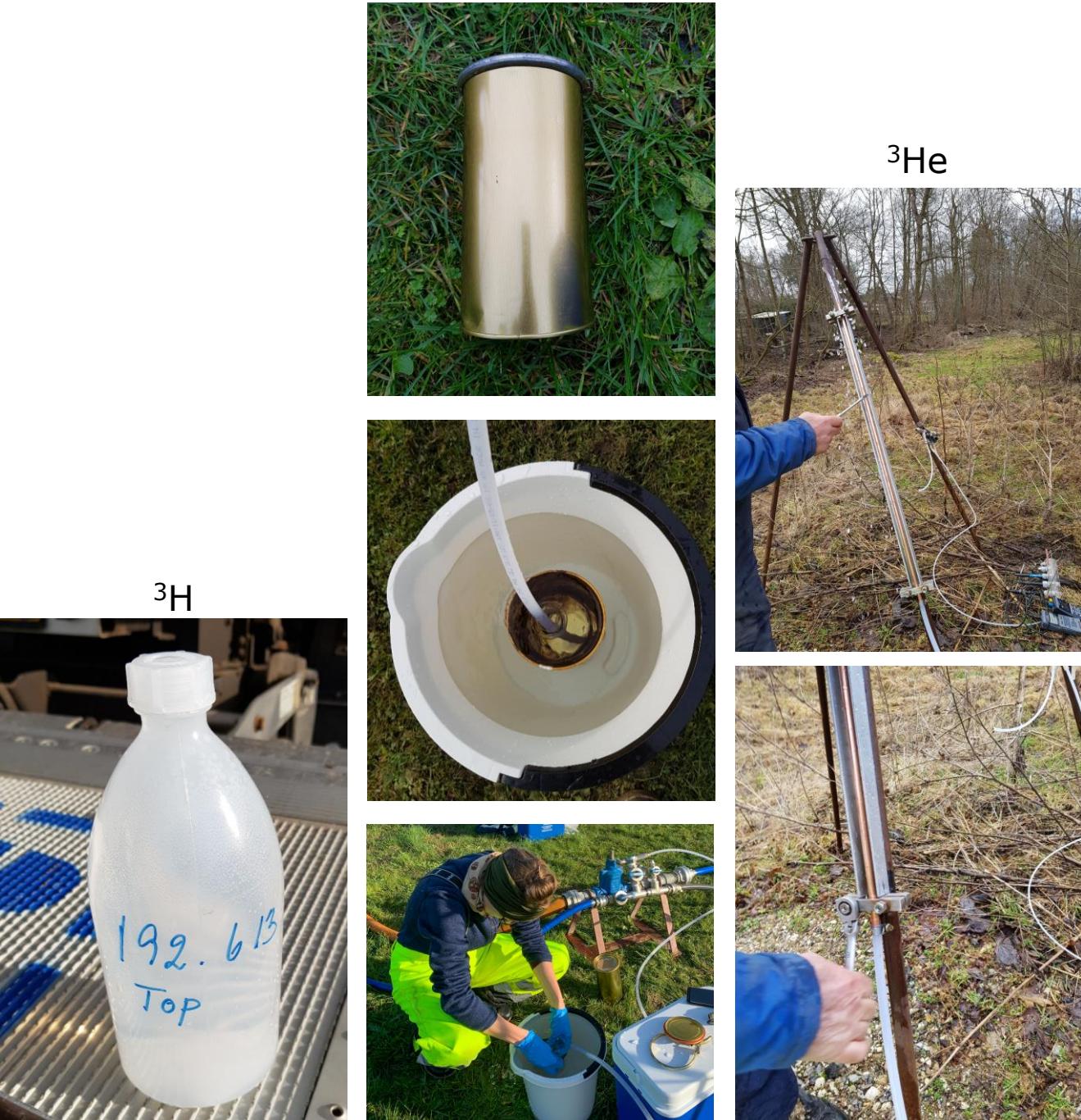
Grundvandstracere

- Stor forskel i kompleksitet i prøveudtagning...

For ⁸⁵Kr and ³⁹Ar measurements, 500–2500 L of water were degassed in the field. From the extracted gas, Kr and Ar were isolated by preparative gas chromatography (Lu et al., 2014;

Gerber et al. (2018)

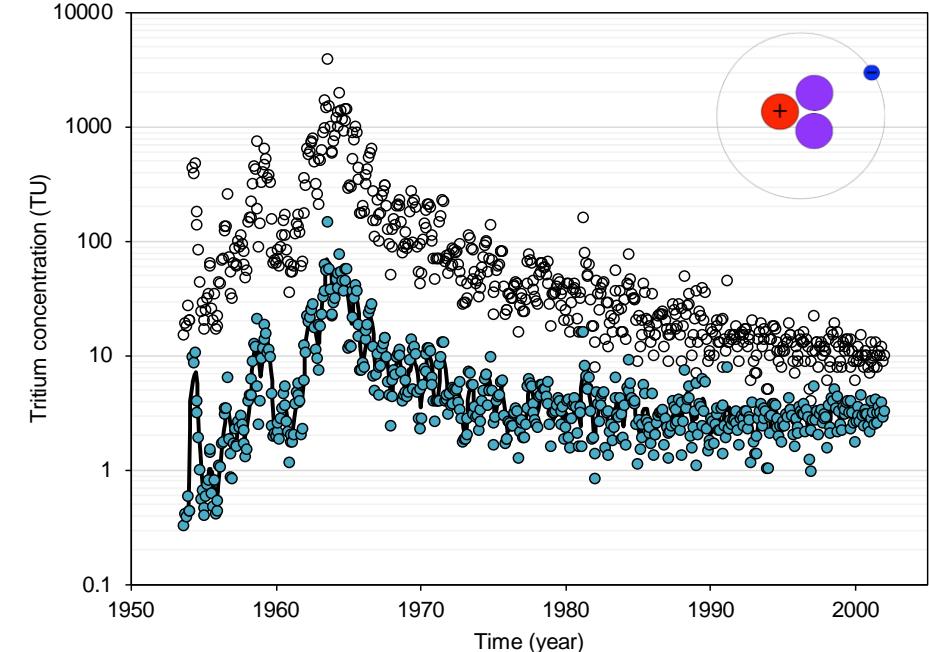
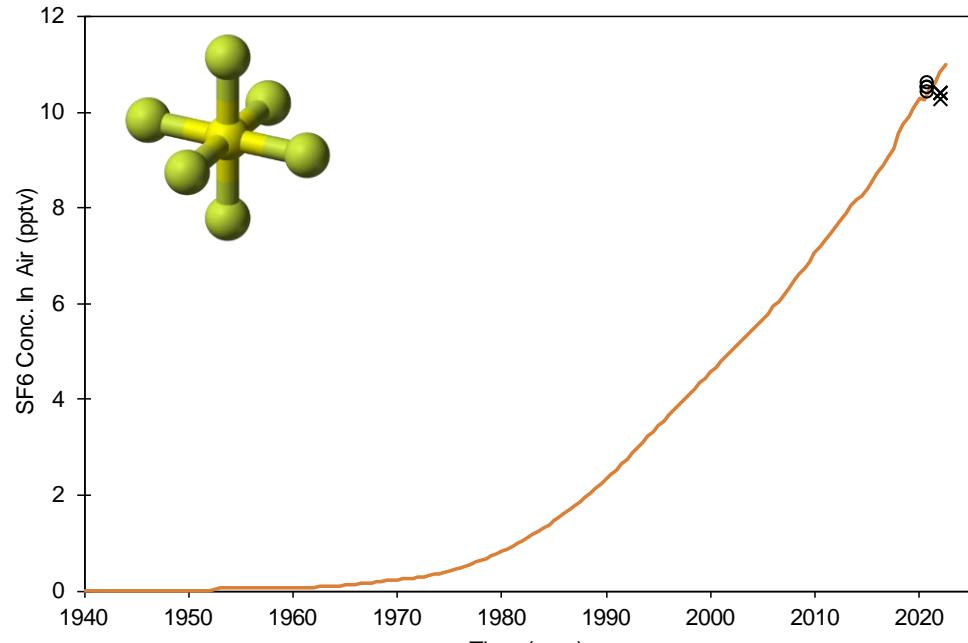
- Samarbejde med GEUS
 - Prøvetagning (Per Jensen)
 - Datatolkning (Christian N. Albers)



Grundvandstracere

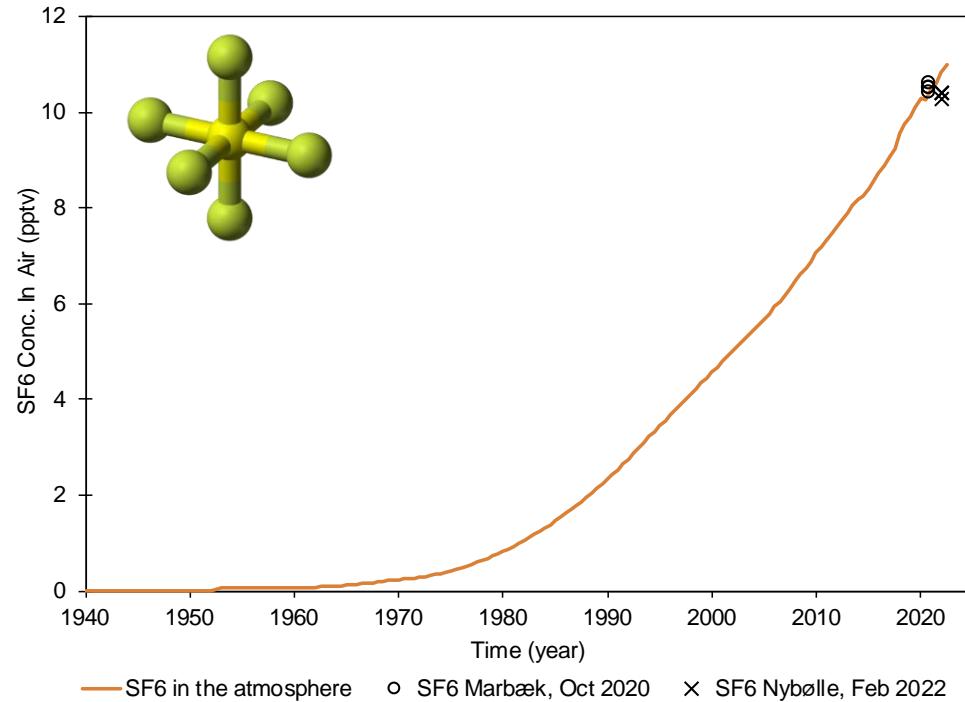
- Valgte tracere til ungt grundvand: SF₆ og ³H/³He
- Forskellige principper for beregning

Svovlhexafluorid (SF ₆)	Tritium/hydrogen-3 (³ H)	Helium-3 (³ He)
<ul style="list-style-type: none"> • Meget lav naturlig forekomst • Industriel anvendelse • Stigende atmosfærisk koncentration • Persistent i atmosfære og grundvand 	<ul style="list-style-type: none"> • Meget lav naturlig forekomst • Peak i ca. 1960 • Faldende atmosfærisk koncentration siden • Henfalder i grundvand til ³He med $t_{1/2} = 12,32$ år 	<ul style="list-style-type: none"> • Meget lav naturlig forekomst • Dannes i grundvand fra ³H med $t_{1/2} = 12,32$ år • Stabil isotop
<ul style="list-style-type: none"> • Analyseses enkeltstående 	<ul style="list-style-type: none"> • Analyseres i kombination og alder vurderes ud fra forholdet → fortynding med ældre vand ligegyldig 	

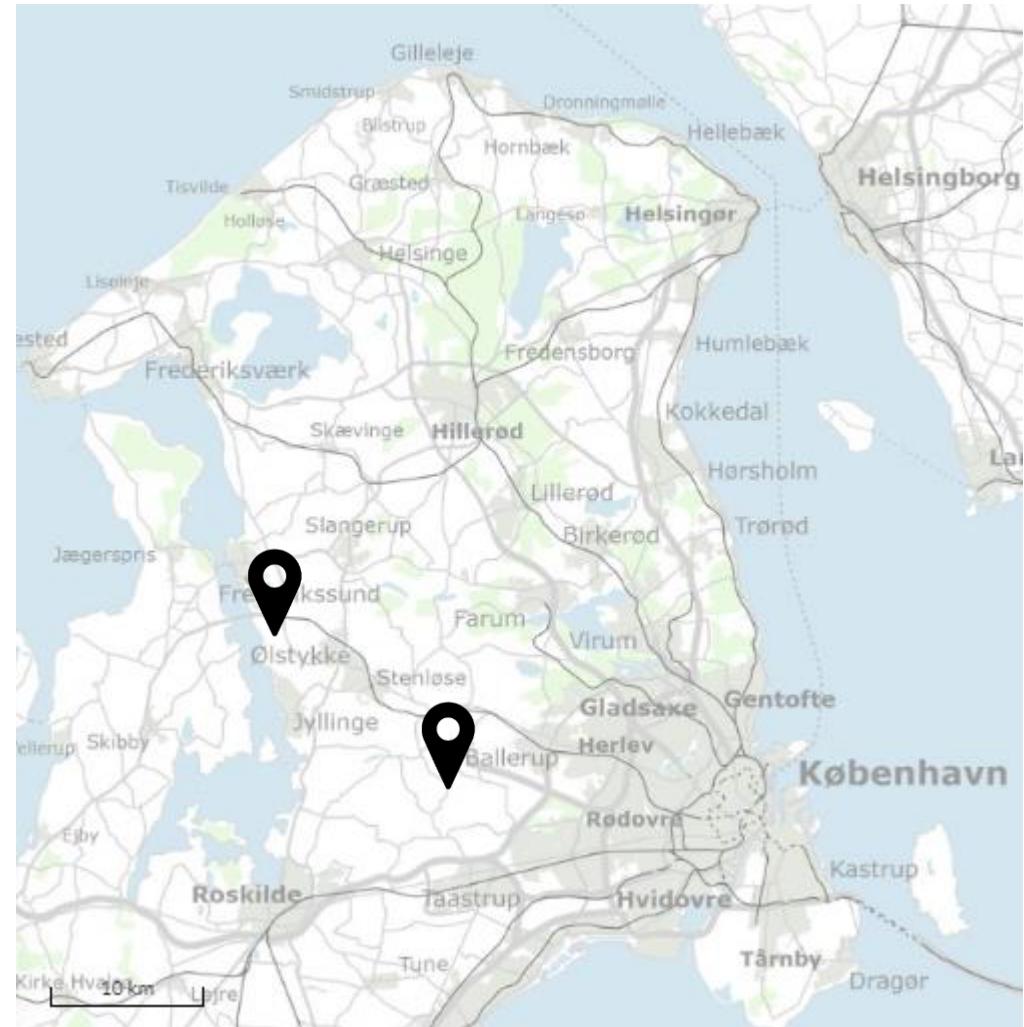


Feltarbejde

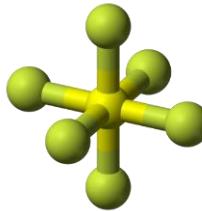
- Vandprøver
 - Nybølle Øst Kildeplads (HOFOR)
 - Marbæk Kildeplads (Novafos)
- Kontrol af baggrundskoncentration af SF₆ i atmosfæren
 - Poreluftprøver



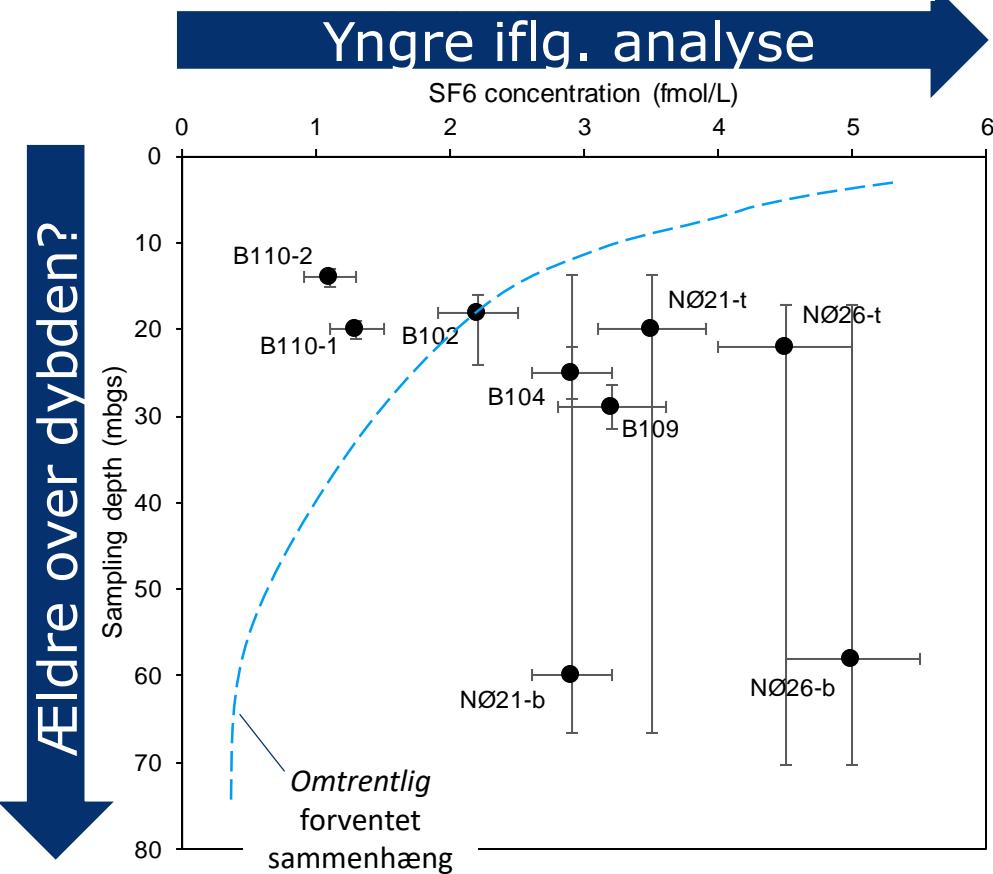
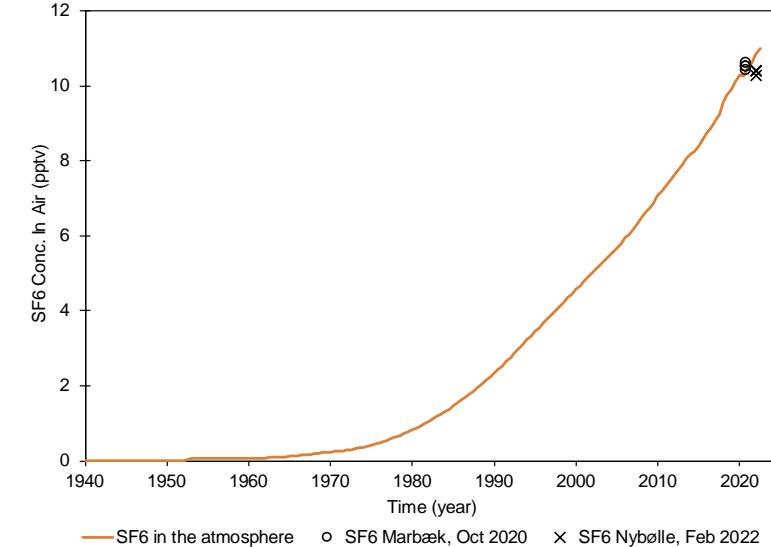
Frederiksen og Albers (2023)



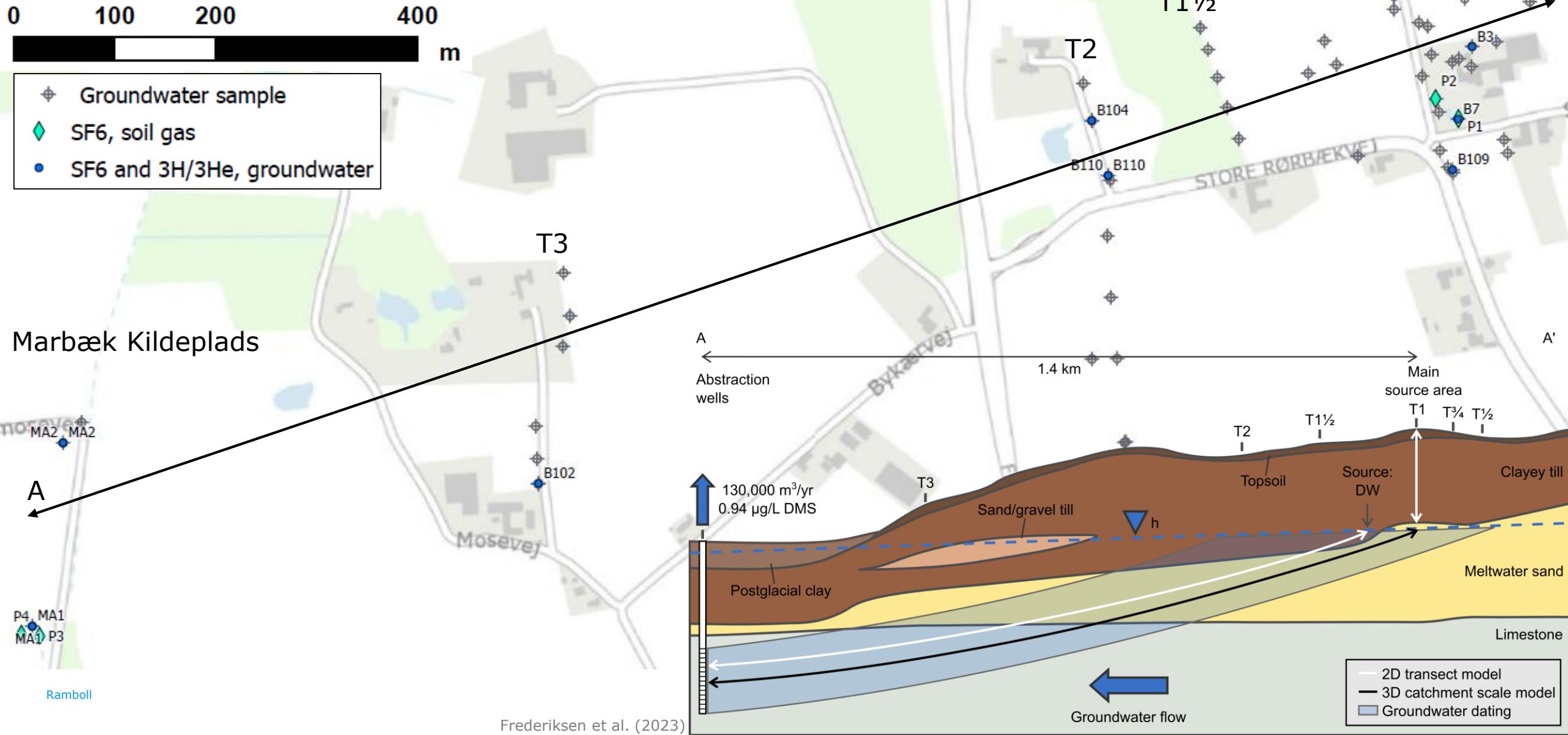
Fravalg af SF₆-resultater



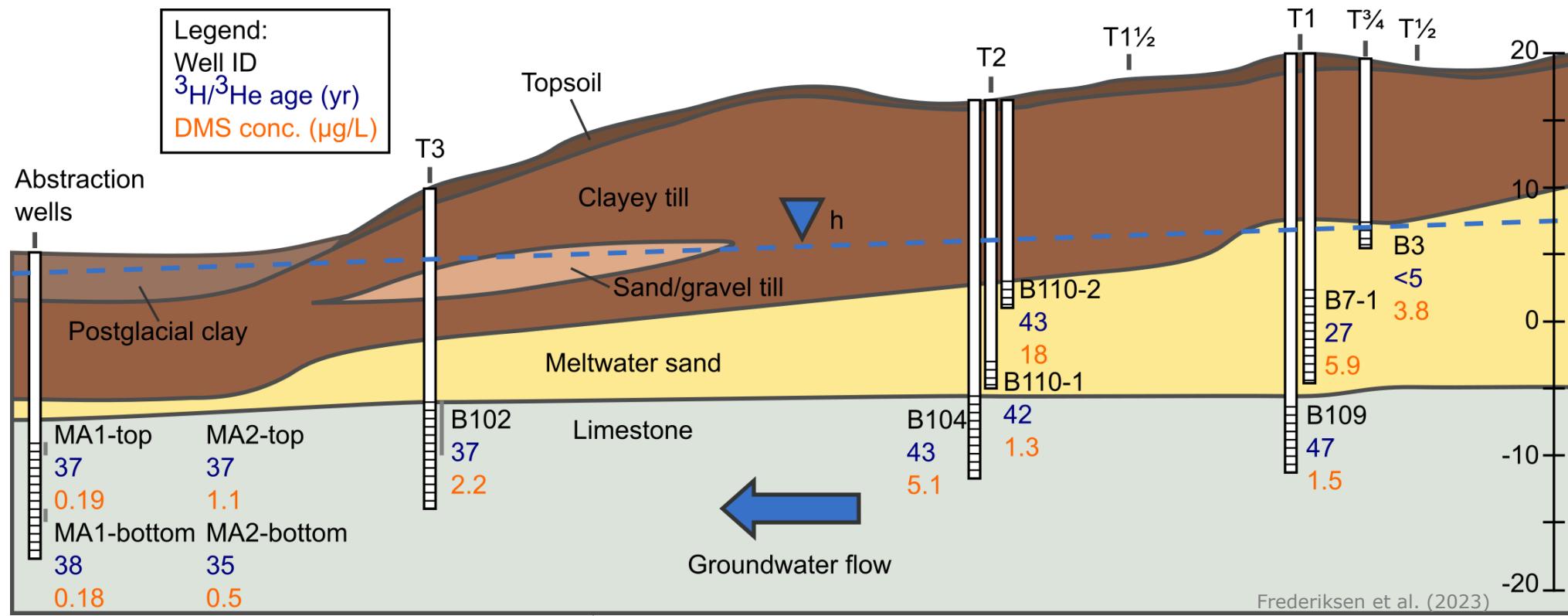
- Atmosfærisk indhold
 - Ingen lokal forurening (nu)
- 2022: Problemer med prøvetagning/analyse?
Luftkoncentration er *lidt* "for lav", men god indbyrdes overenstemmelse
- Grundvand:
 - Rigtig dårlig sammenhæng mellem dybde og koncentration (th)
 - Rigtig dårlig sammenhæng med ³H/³He-alder (ikke vist)
- Skyldes det *tidligere* lokal forurening?



Feltarbejde – Marbæk



Marbæk Resultater



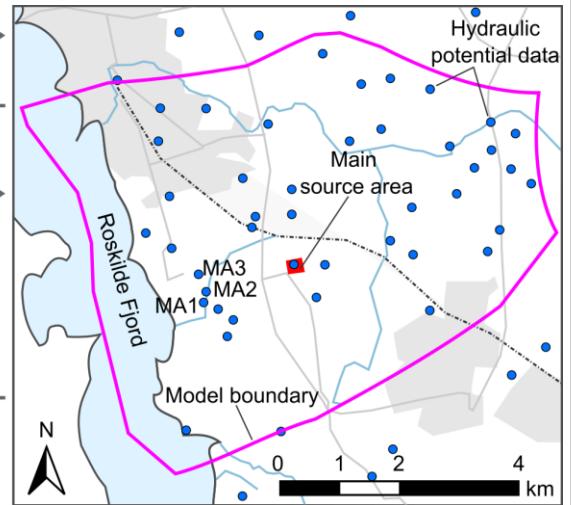
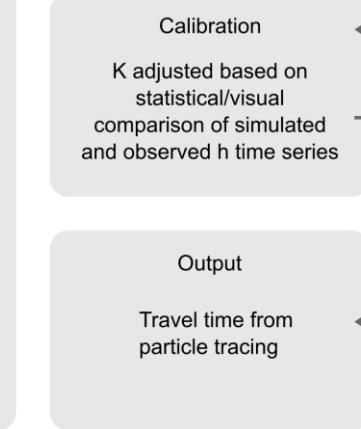
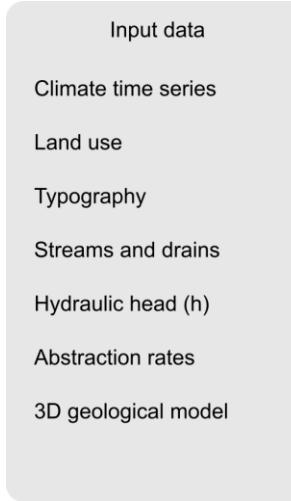
- DMS
- Bekræfter at vi har ramt fanen med alle prøver

- $^3\text{H}/^3\text{He}$ -alder
 - Generelt stigende over dybden
 - T2: Transport i mættet zone "forsinker"?
- Indvindingsvand
 - Ca. 35-40 år
 - Stort set alt vand i prøven fra efter 1960
 - Ingen forskel på to indstrømningszoner

Marbæk

Sammenligning med modellering

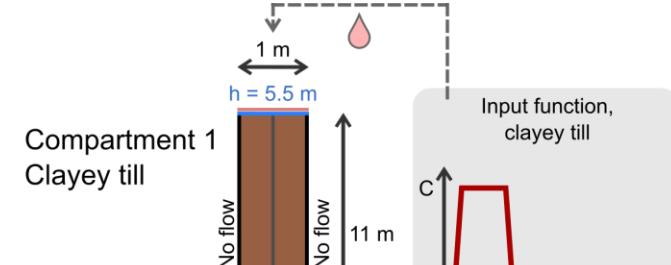
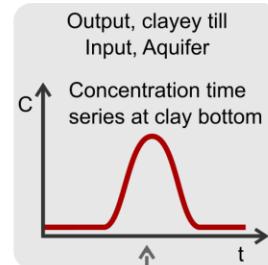
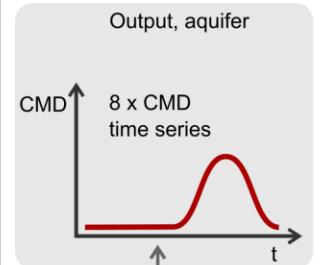
3D oplandsmodel



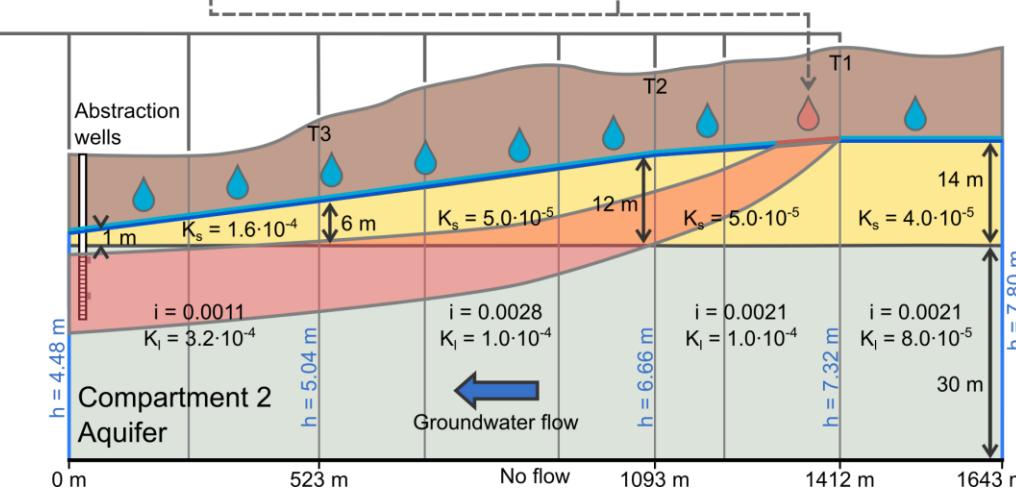
Output

Travel time from particle tracing

2D transektmodel



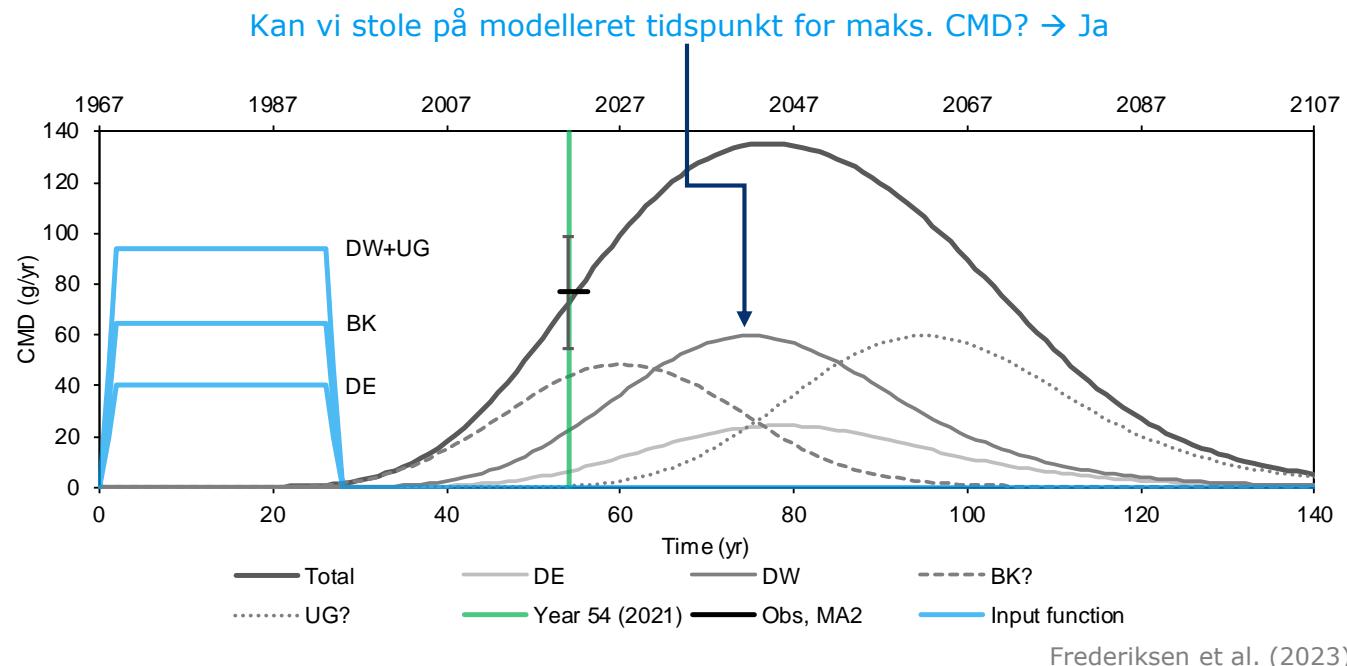
- Clayey till
- Meltwater sand
- Limestone
- Infiltration, $C = 0$
- Solute plume / Infiltration, $C = f(t)$



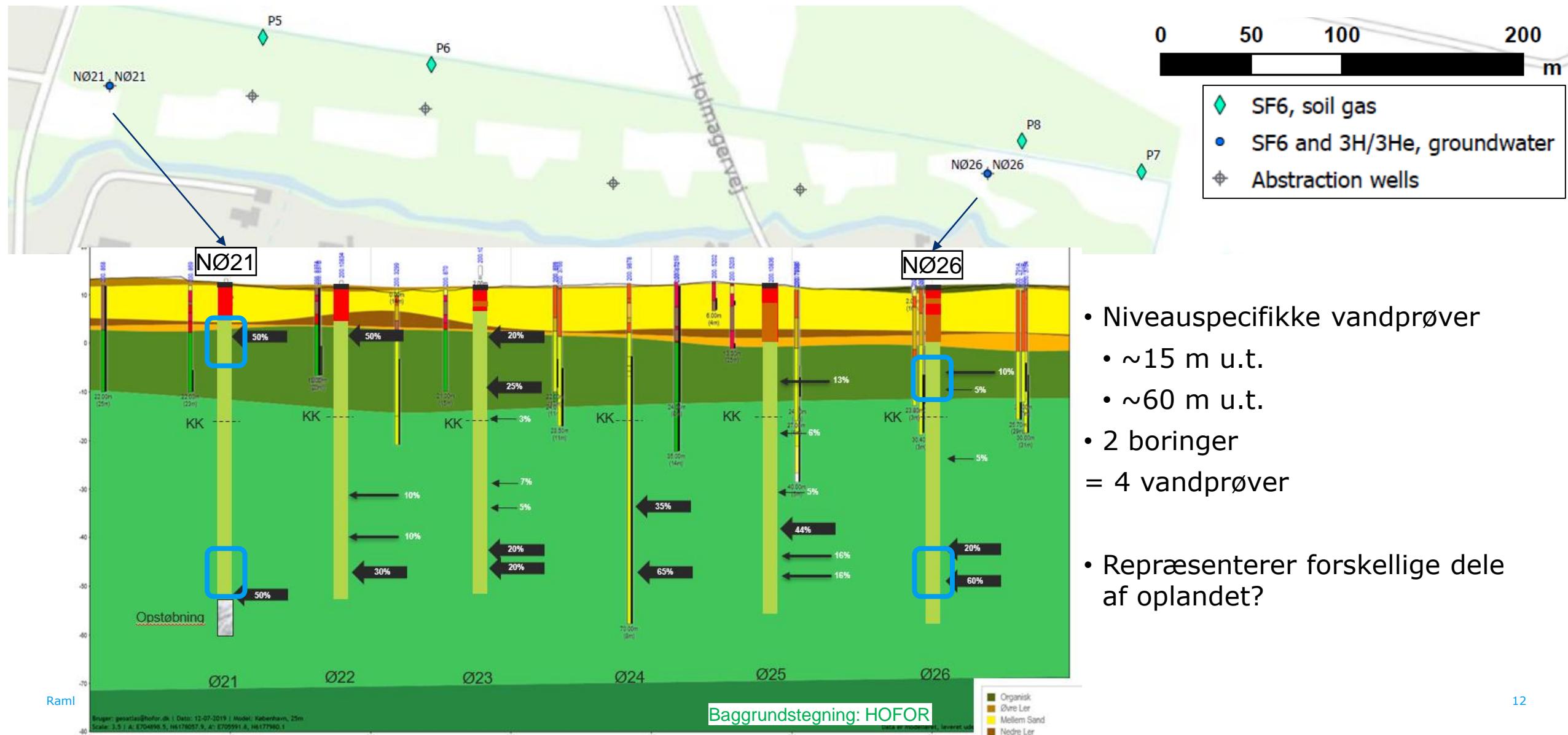
Marbæk

Sammenligning med modellering

- 3D oplandsmodel
 - 12-20 år
- 2D transektmodel (magasin)
 - 45-50 år
- Grundvandsalder
 - "Gennemsnit" = 35-38, maks. 60 år
 - Resultat ligger mellem bud fra de to modeller
- Opsummering:
 - "Kontrol" af modelleret alder → mere pålitelig vurdering af varighed af DMS-forurening ved kildeplads

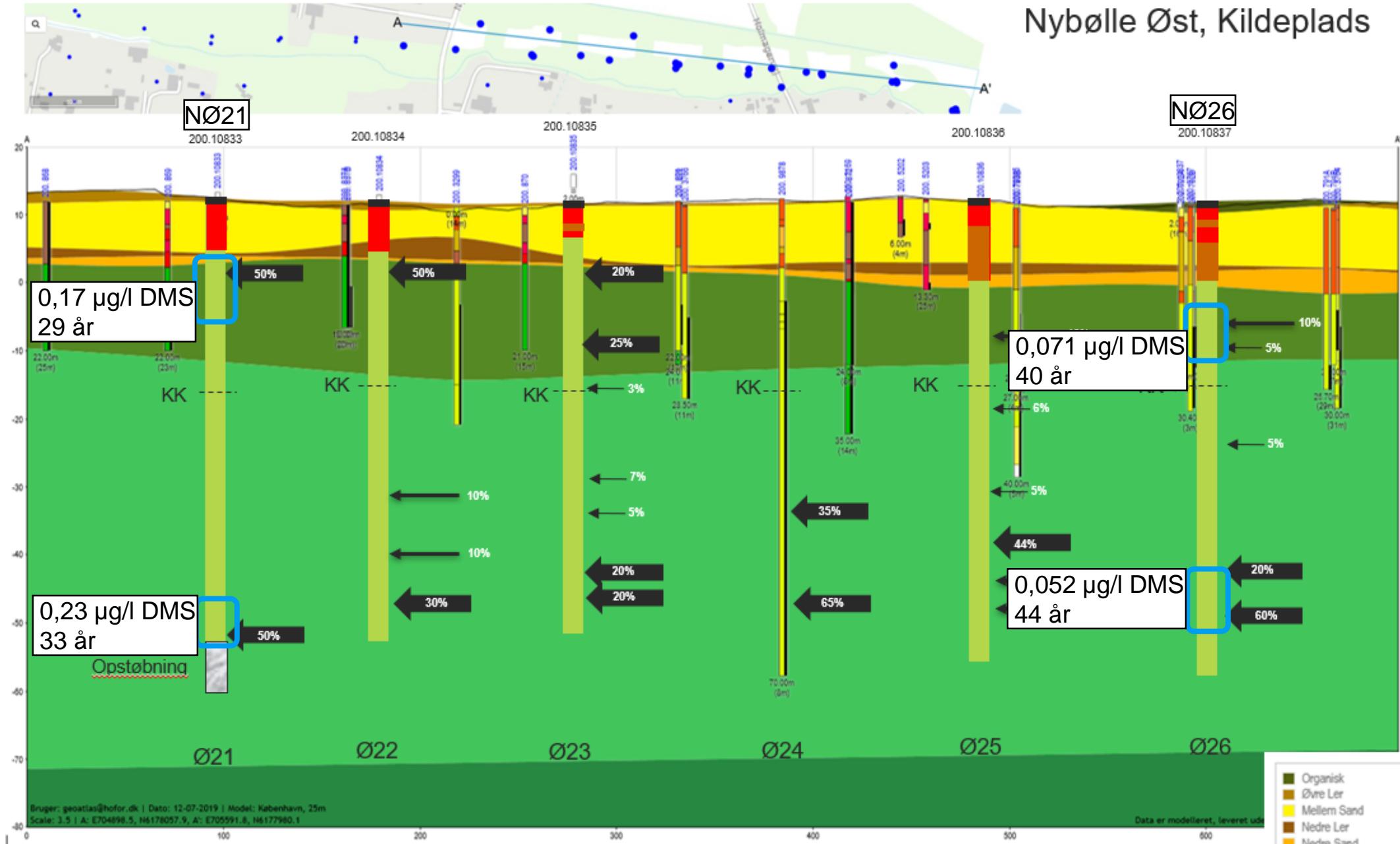


Feltarbejde – Nybølle



Nybølle

- DMS
 - Højst konc. ved NØ21
 - Lille forskel over dybde!
- $^{3}\text{H}/^{3}\text{He}$ -alder
 - Yngst ved NØ21
 - Lille forskel over dybde!



Baggrundstegning: HOFOR

Indstrømningszoner

Alle prøver:

Dichlofluanid, DMST, tolylfluanid <0,01 µg/l
Chlorthalonilmetabolit R471811 <0,02 µg/l

Nybølle

- Kobling til vandkemi/redox
 - Stor forskel top til bund
 - To vandtyper bekræftet
- HOFOR's geologiske undersøgelser efterfølgende
 - Har vist, at der muligvis er begravet dal/anden "motorvej" til det dybe magasin
- Opsummering:
 - Overraskende resultater, men passer godt med andre data
 - Dybt grundvand påvirket af DMS lige så længe som overfladenært

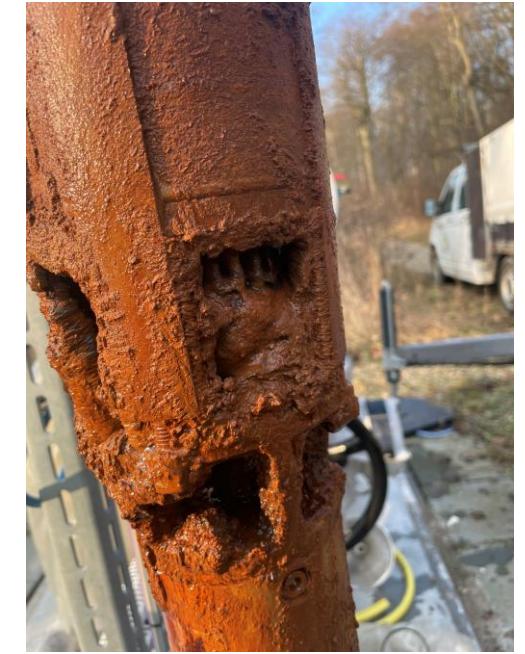
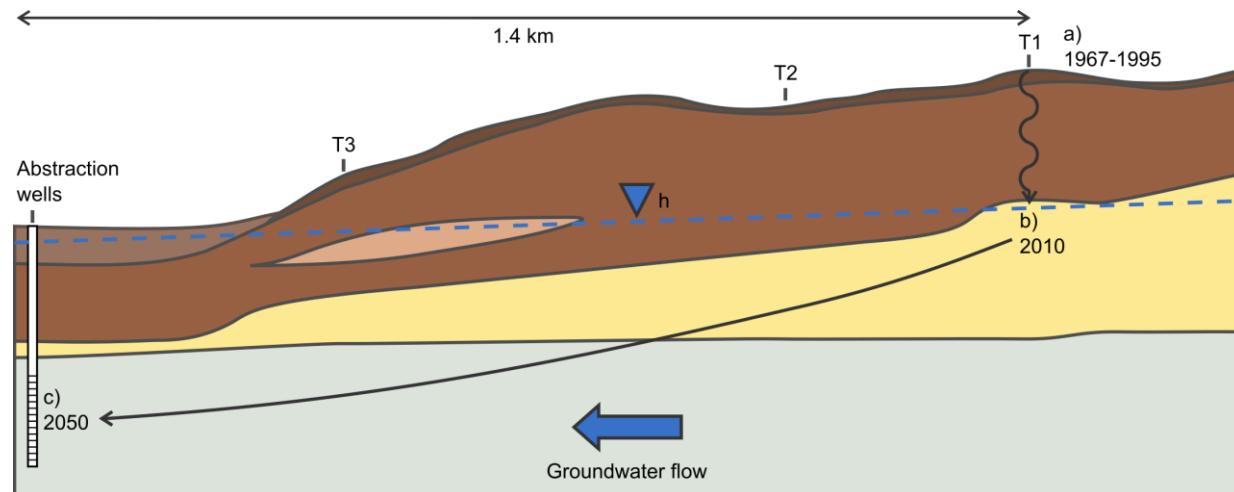


Foto fra HOFOR, vinter 2022

Konklusion og anbefalinger

- Grundvandsdatering giver ekstra "line of evidence"
 - Kontrol af resultater fra modellering/vandkemi/forureningskomponenter
- ${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$ gav gode resultater
 - Mulighed for kvalitetssikring af analyseresultater
- SF_6 gav ikke gode resultater
 - Baggrundsforurening?
 - Desværre set før (i Danmark)
- Brug evt. flere typer tracere
 - Aldersfordeling frem for kun en "gennemsnitsalder"



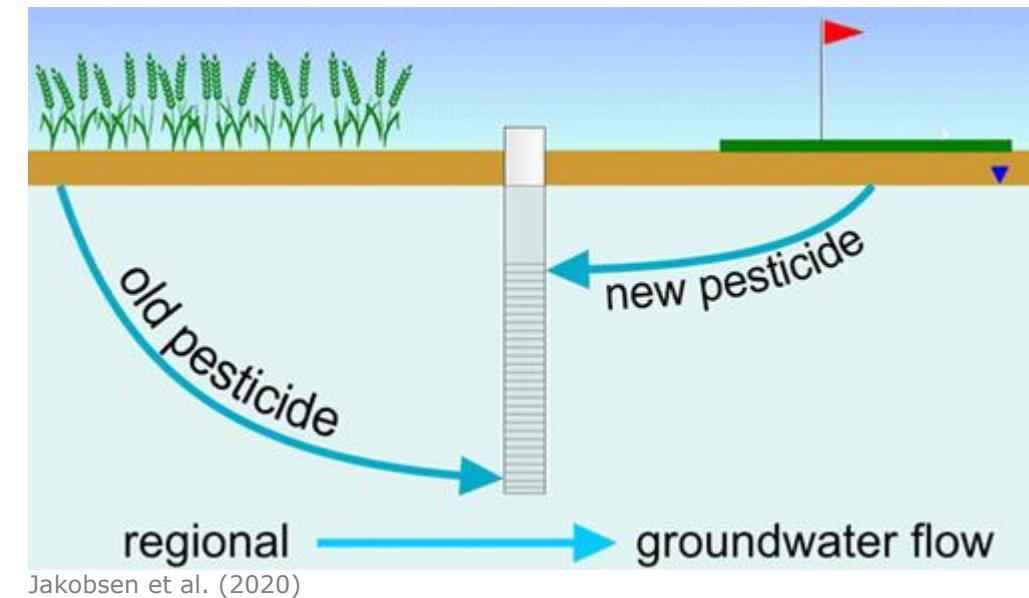
Spørgsmål?

Majken Frederiksen
mjf@ramboll.dk



Artikel fra GEUS – andet eksempel på kobling mellem grundvandsalder og pesticider

- Opland med blandet arealanvendelse
 - Golfbaner
 - Landbrug
- Niveauspecifikke vandprøver fra den samme boring
- Modelleret alder med flere tracere → aldersfordeling fremfor simpelt "gennemsnit"
→ Sammenhæng mellem grundvandsalder, dybde og anvendelsesperiode af pesticider



Referencer 1

- Darling, W.G., Goody, D.C., MacDonald, A.M., Morris, B.L. (2012). The practicalities of using CFCs and SF6 for groundwater dating and tracing. *Applied Geochemistry*, 27(9):1688-1697.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.1012.02.005>
- Frederiksen, M. (2023). Tools for quantification of the duration and impact of pesticides in groundwater resources. PhD-afhandling, DTU Sustain, Danmarks Tekniske Universitet, Kgs. Lyngby.
- Frederiksen, M., Mosthaf, K., Bøllingtoft, A.B., Albers, C.N., Christensen, B.S.B., Christophersen, M., Tuxen, N., Tüchsen, P., Clausen, L., Janniche, G.A.S., Bjerg, P.L. (2023). Predicting the impact and duration of persistent and mobile organic compounds in groundwater systems using a contaminant mass discharge approach. *Journal of Environmental Management*, 348, 119199.
<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2023.104218>
- Frederiksen, M., Albers., C.N. (2023). Groundwater age dating applied in investigations for pesticides. Teknisk notat.
- Gerber, C., Purtschert, R., Hunkeler, D., Hug, R., & Sützenfuss, J. (2018). Using environmental tracers to determine the relative importance of travel times in the unsaturated and saturated zones for the delay of nitrate reduction measures. *Journal of Hydrology*, 561, 250–266.
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.03.043>

Referencer 2

- Jakobsen, R., Hinsby, K., Aamand, J., van der Keur, P., Kidmose, J., Purtschert, R., Jurgens, B., Sültenfuss, J., Albers, C.N. (2020). History and sources of co-occurring pesticides in an abstraction well unraveled by age distributions of depth-specific groundwater samples. *Environmental Science and Technology*, 54:158-165. <https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/acs.est.9b03996>
- Kim, H., Voutchkova, D. D., Johnsen, A. R., Albers, C. N., Thorling, L., & Hansen, B. (2022). National Assessment of Long-Term Groundwater Response to Pesticide Regulation. *Environmental Science and Technology*, 56(20), 14387–14396. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02261>

Stor tak til Per Jensen og Christian Nyrop Albers (GEUS) for hjælp til hhv. prøvetagning og fortolkning af data!