

Hvor længe skal vi så vente på det rene grundvand?

– Hvad vi ved og ikke ved om varigheden af pesticidstoffers tilstedeværelse i grundvandet

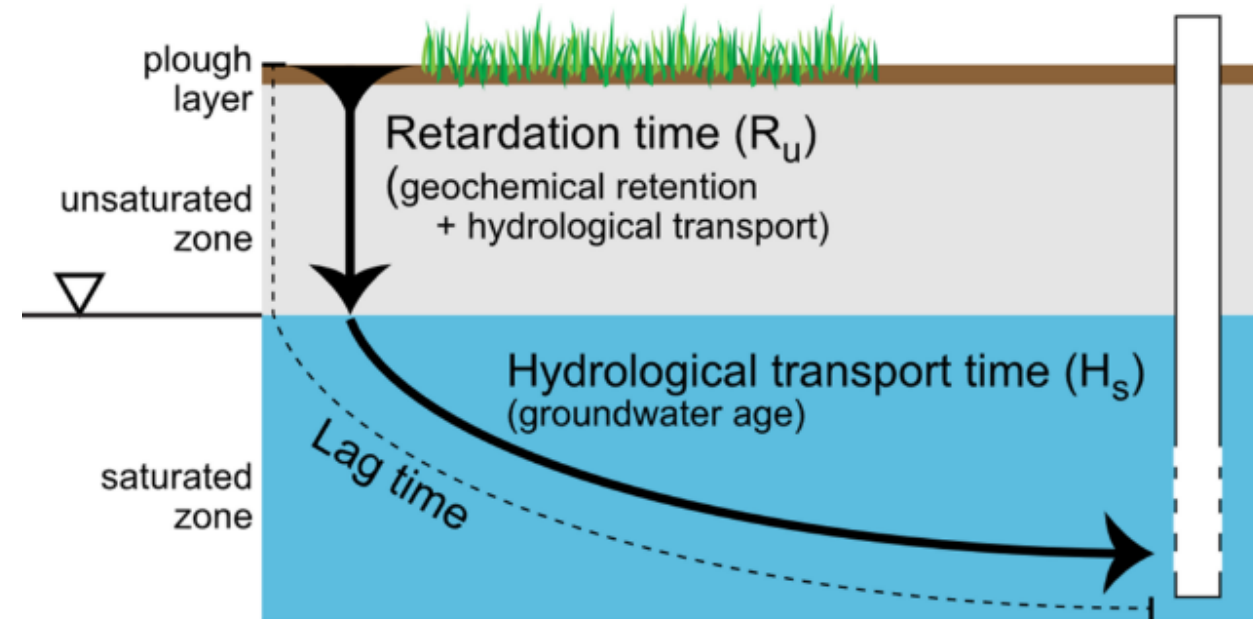
Christian Nyrop Albers
cal@geus.dk



G E U S

Varighed af pesticidforurening kan påvirkes af

- Vandets transporttid fra regn til boring (vandets "alder")
- Pesticidstoffets relative forsinkelse (sorption, diffusion og fortsat frigivelse af nedbrydningsprodukter)
- Pesticidstoffets fjernelse under transporten (nedbrydning)

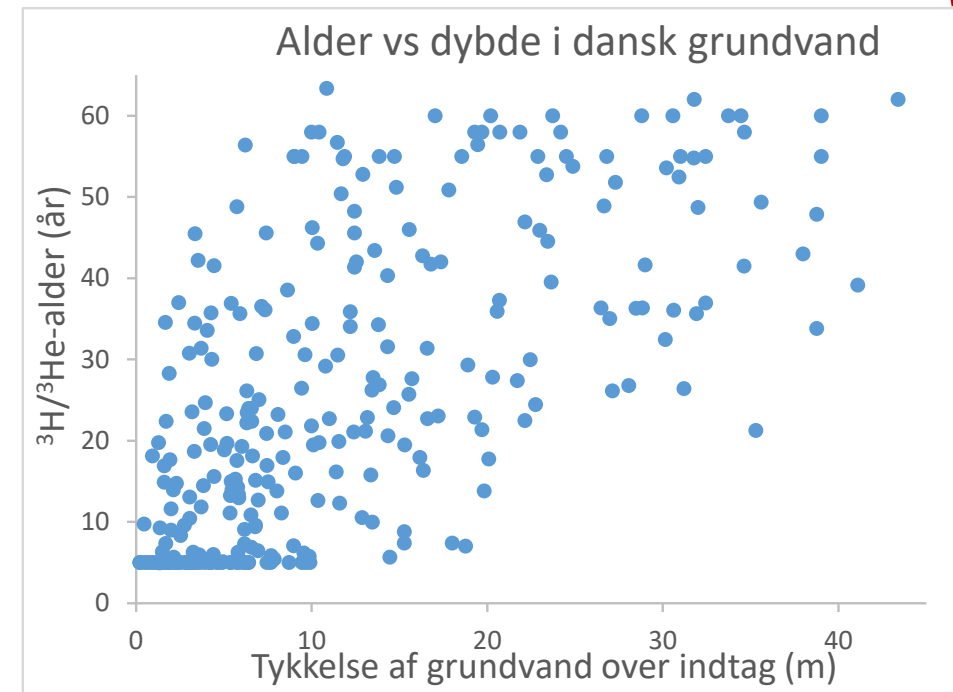
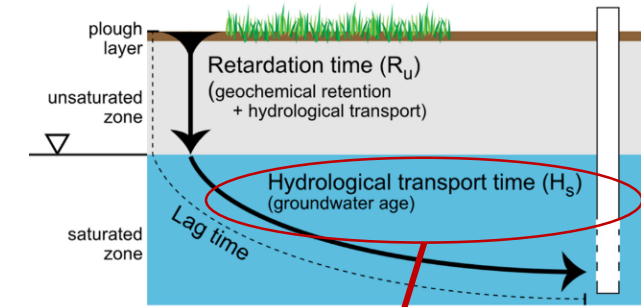
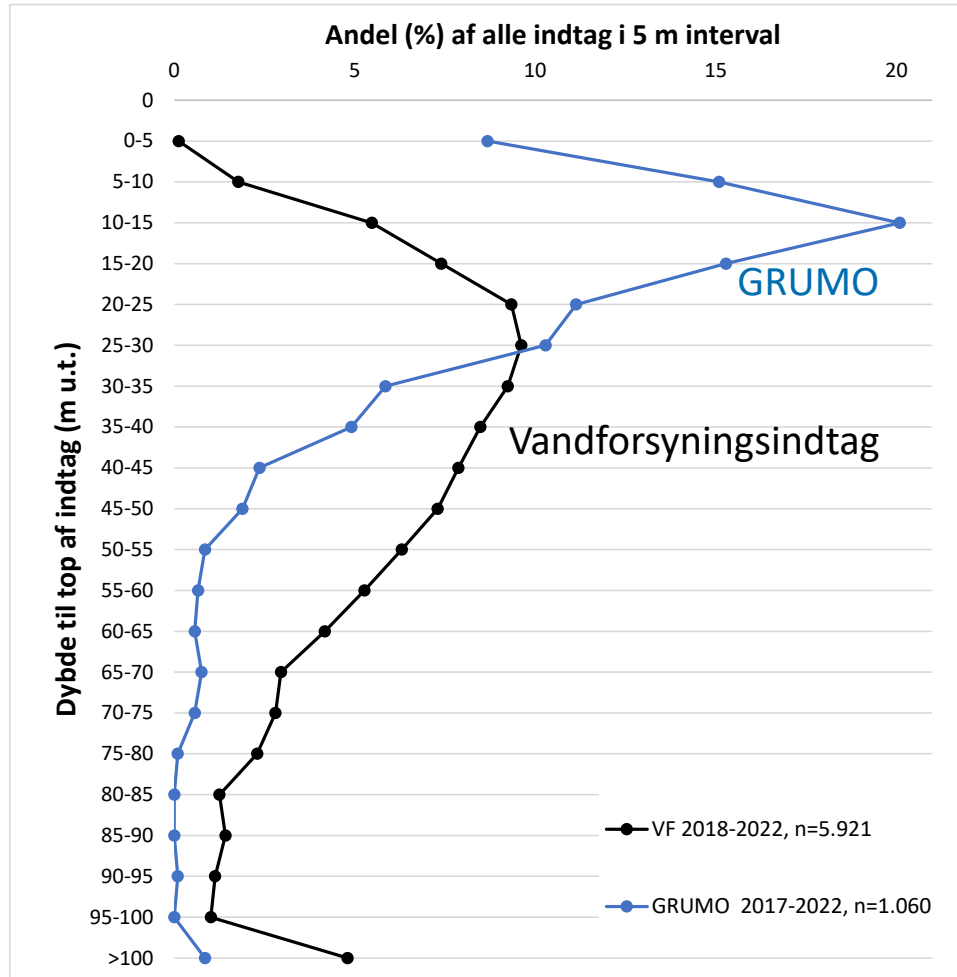


GEUS

Christian Nyrop Albers

cal@geus.dk

Dybde og alder af grundvand i DK



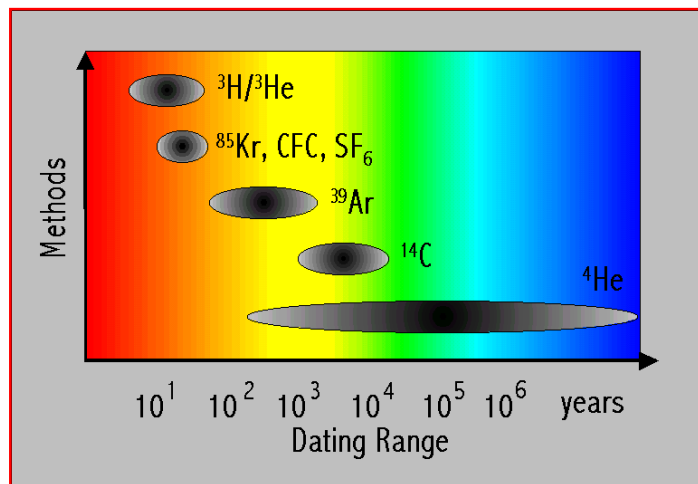
Lidt om datering af grundvand med tracere

CFC-datering (anvendt i GRUMO 1997-2006)

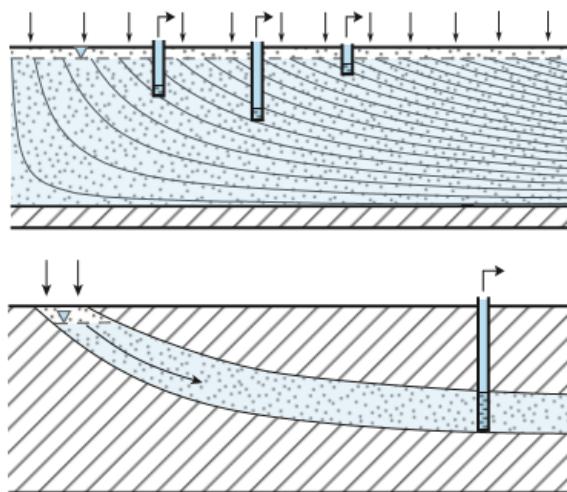
- Ingen information om blandingsvand – alder øges med input af gammelt vand
- Overvurdering af alder i iltfrit vand (nedbrydning)

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

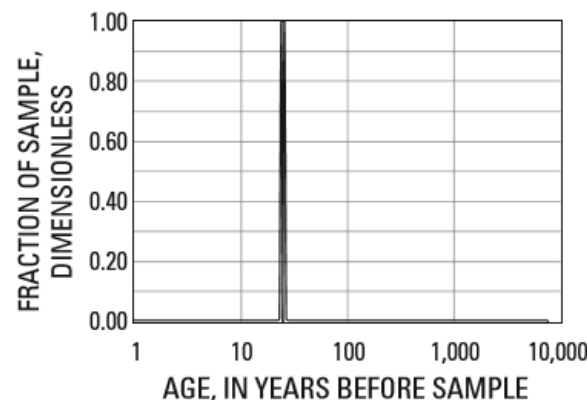
- Daterer tilbage til ca. 1960
- Noget information om blandingsvand
- Alder er middel af "ung fraktion"
- Alderen fra vandet rammer GVS (= "grundvandets opholdstid")



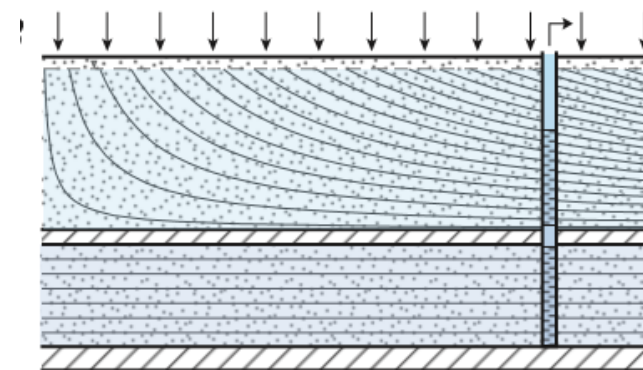
Stempelstrømning



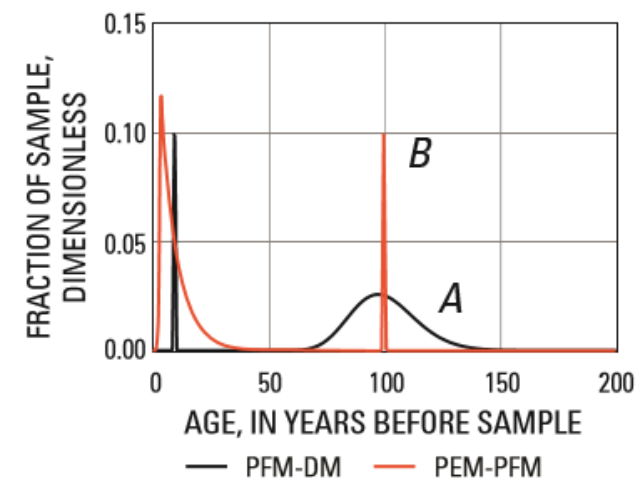
Exit Age Distribution, $g(t)$



Binær mixing



Exit Age Distribution, $g(t)$



Tracer-alder repræsenterer altid en (ukendt) spredning)

Kompleks geologi og lange indtag vanskeliggør datering!



Delkonklusion

- Grundvandets alder (transporttiden) varierer naturligt meget ift. dybden
- Der kan være en stor spredning i grundvandets alder i et magasin – særligt hvis der indvindes vand
- Det er vanskeligt at estimere alderen – især i vandindvindingsboringer



GEUS

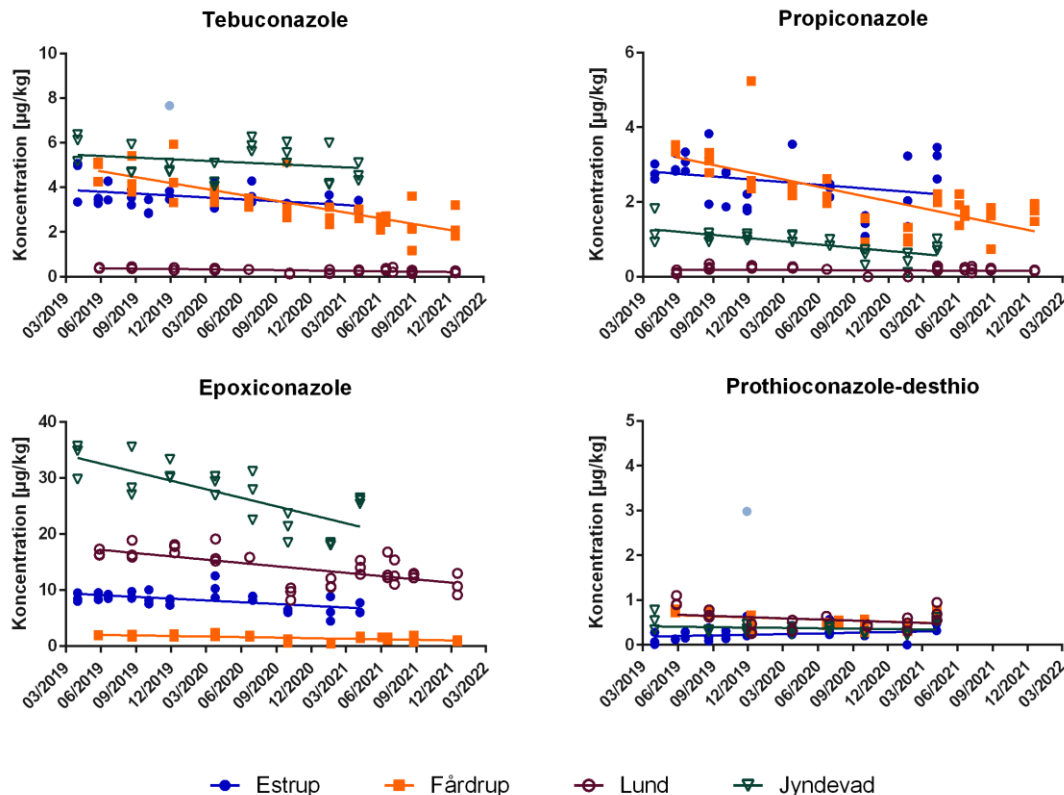
Christian Nyrop Albers

cal@geus.dk

Stopper pesticidbelastningen med udbringningen?

1,2,4-triazol kommer fra en række moderstoffer

- Data fra fire danske marker:



Mark	Stof	Seneste prøve, dato	Seneste prøve, koncentration ± 1 standardafvigelse, [µg/kg]	Seneste sprøjtning	Antal år siden sprøjtning
Estrup	Tebuconazol*	07-04-2021	3,1 $\pm 0,2$	20-05-2014	7
	Propiconazol	07-04-2021	3,1 $\pm 0,4$	17-06-2002	19
	Metconazol	07-04-2021	7,3 $\pm 3,4$	13-06-2019	2
	Epoxiconazol	07-04-2021	6,6 $\pm 0,8$	31-05-2007	14
	Prothioconazol-desthio*	07-04-2021	0,5 $\pm 0,1$	Ikke sprøjtet	
Fårdrup	Tebuconazol*	17-12-2021	2,4 $\pm 0,6$	20-11-2014	7
	Propiconazol	17-12-2021	1,7 $\pm 0,2$	07-07-2017	4
	Epoxiconazol	17-12-2021	0,9 $\pm 0,1$	29-06-2006	15
	Prothioconazol-desthio*	08-04-2021**	0,8 $\pm 0,0$	12-05-2015	6
Jyndevad	Tebuconazol*	07-04-2021	4,6 $\pm 0,3$	11-11-2014	6
	Propiconazol	07-04-2021	0,8 $\pm 0,1$	02-06-2016	5
	Epoxiconazol	07-04-2021	26,0 $\pm 0,4$	08-05-2015	6
	Prothioconazol-desthio*	07-04-2021	0,6 $\pm 0,0$	17-06-2015	6

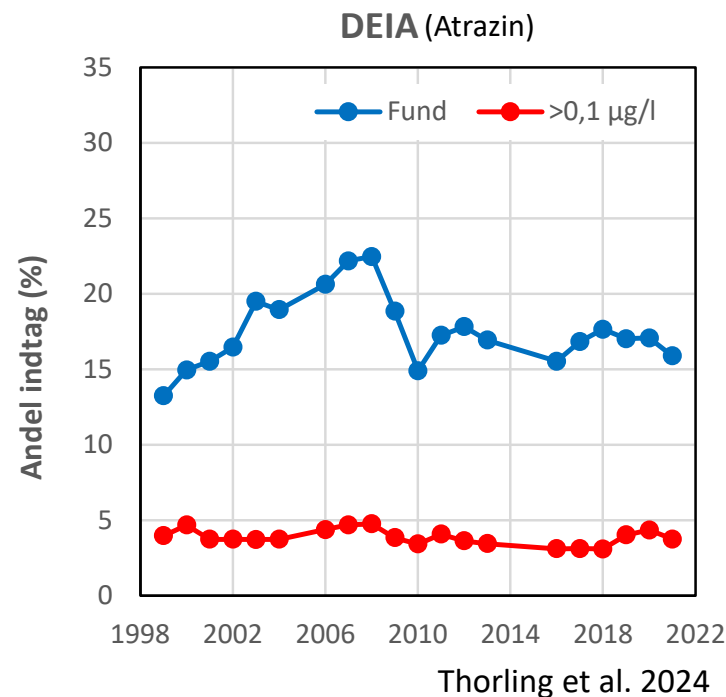
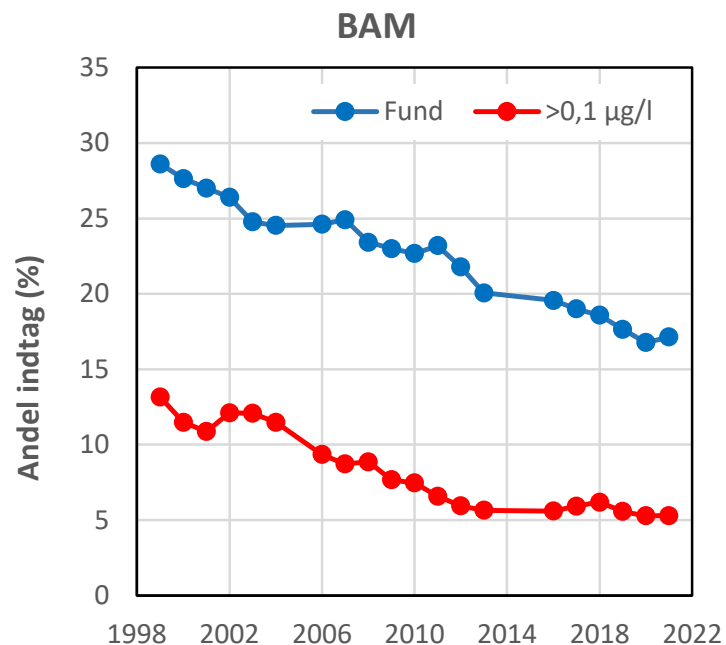
Johnsen et al., 2023



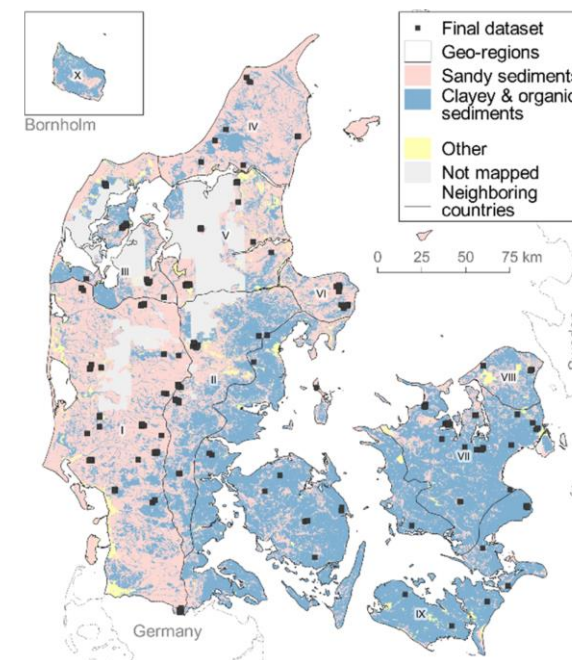
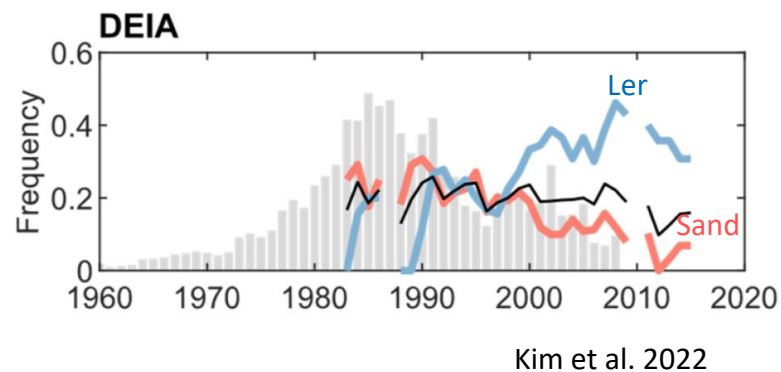
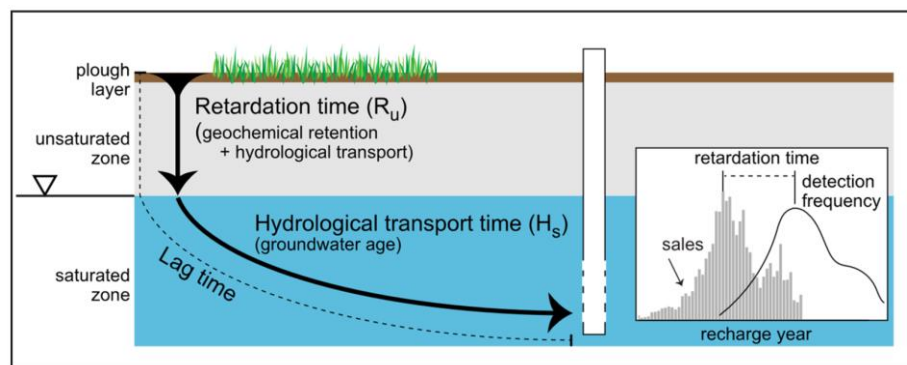
GEUS

Christian Nyrop Albers
cal@geus.dk

De gamle kendinge har vi tidsserier på



Ca. 300 indtag, som er prøvetaget løbende under den danske grundvandsmonitoring



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...



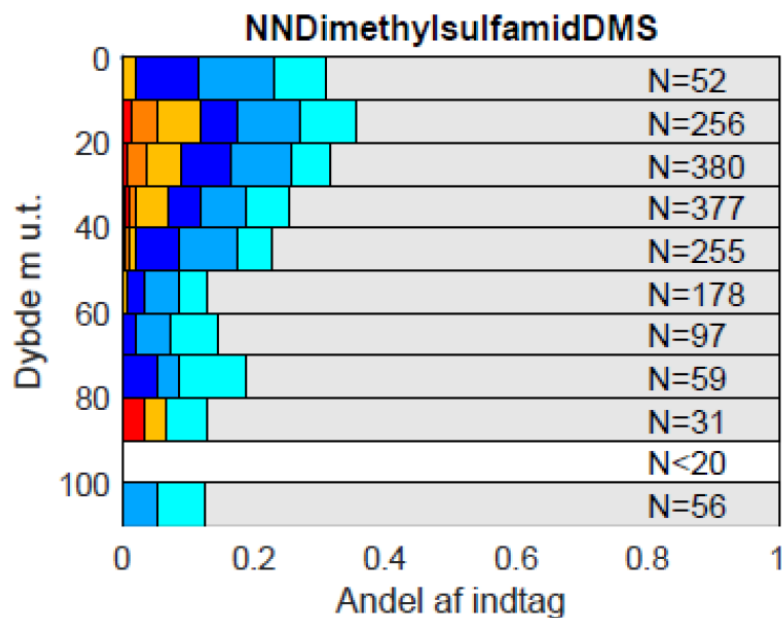
GEUS

Christian Nyrop Albers

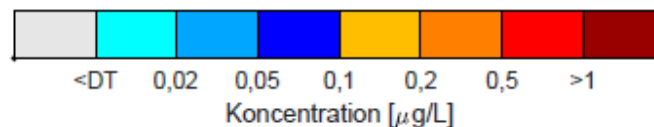
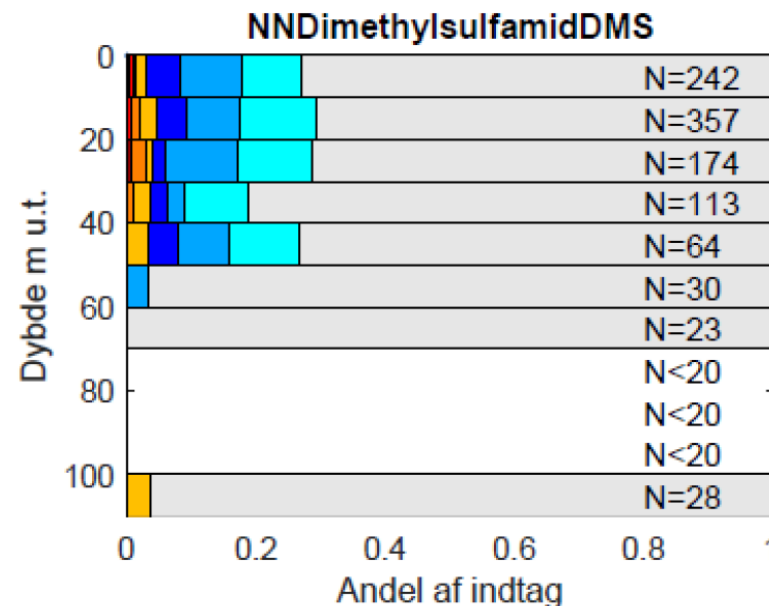
cal@geus.dk

Man kan jo prøve med dybdeplots

Vandforsyningsindtag – max 6 m filter:



Gundvandsmonitoring (GRUMO):



Dybde er ikke nødvendigvis = alder, når vi taler grundvand!



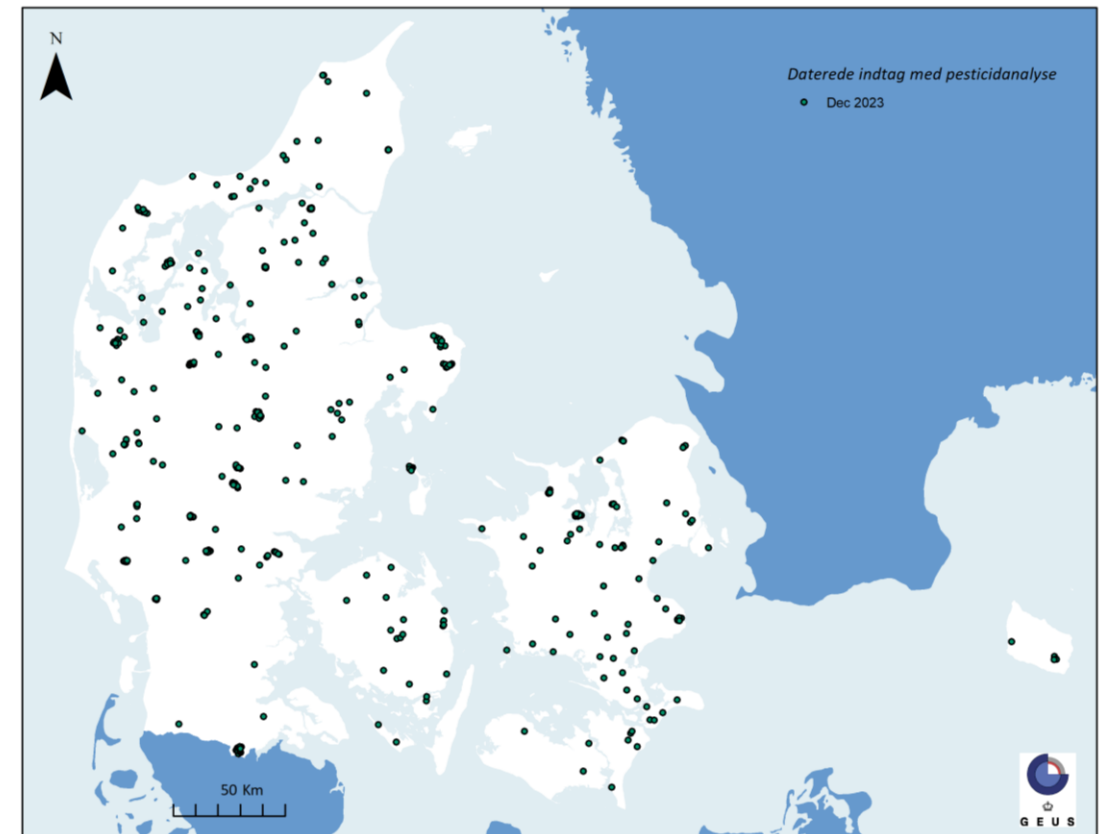
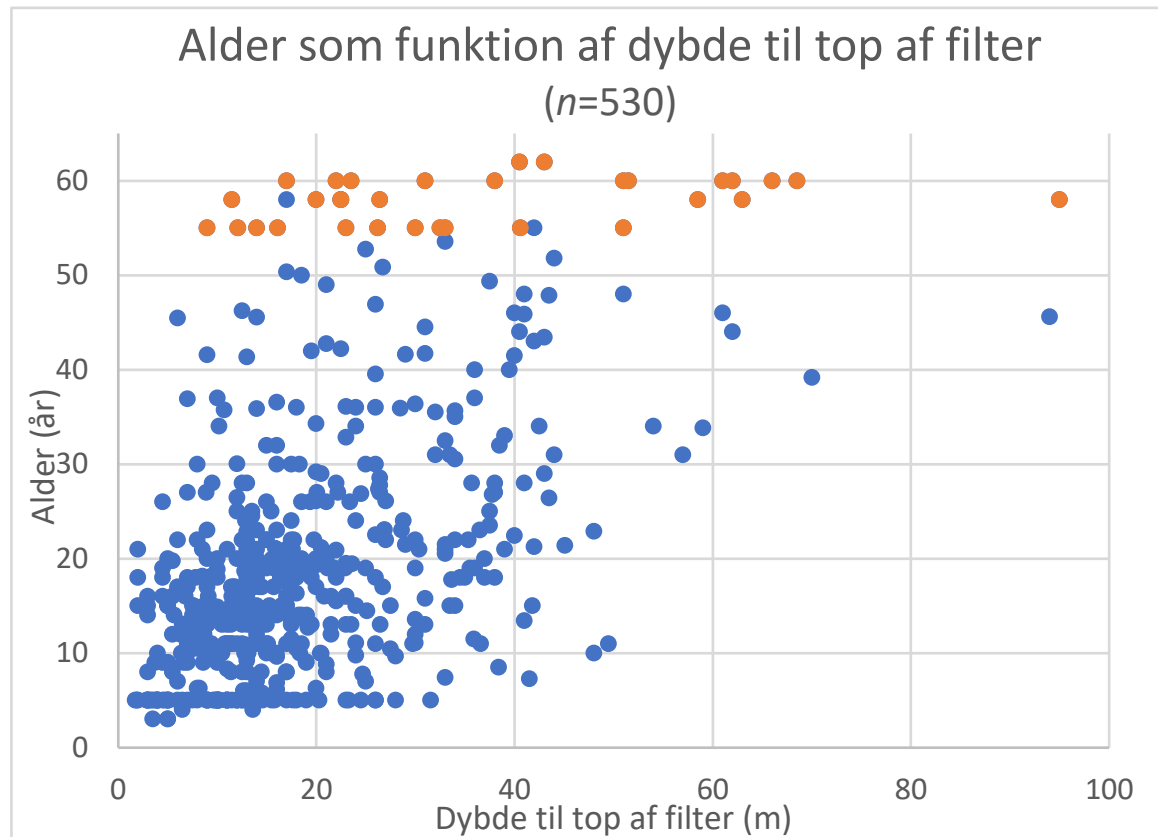
Pesticidfund i GRUMO relateret til datering

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).

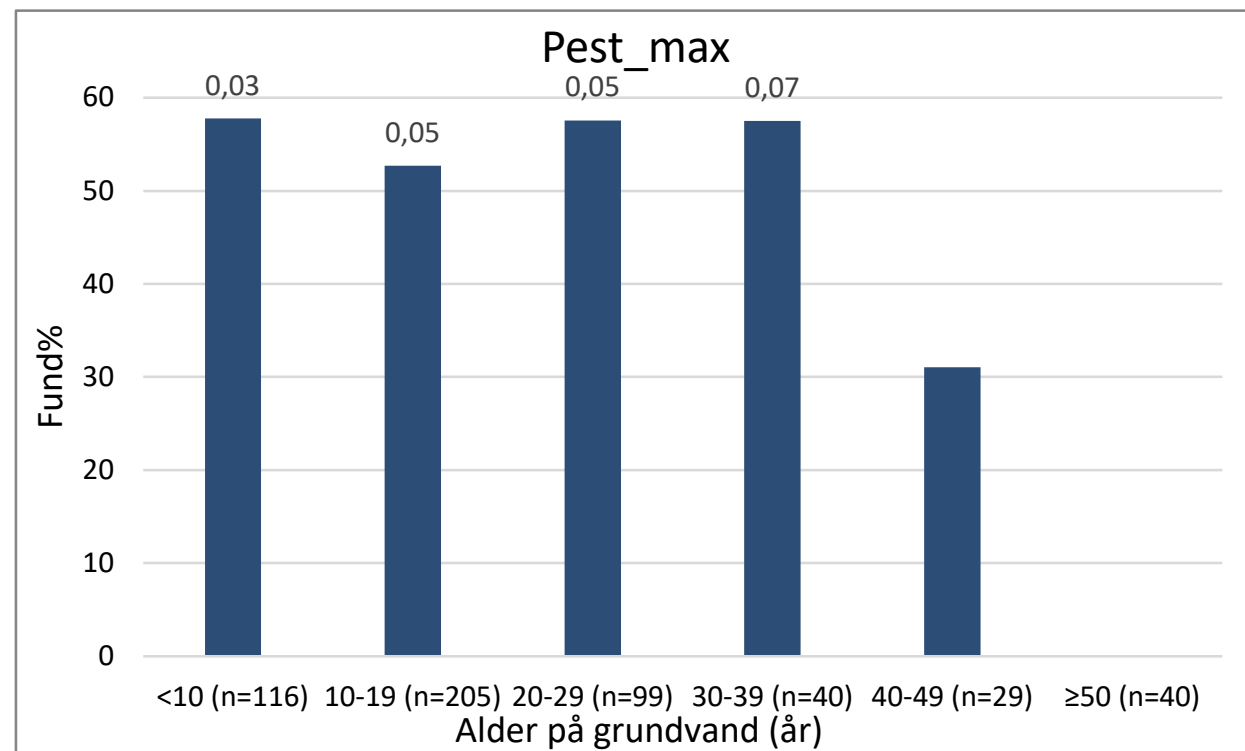
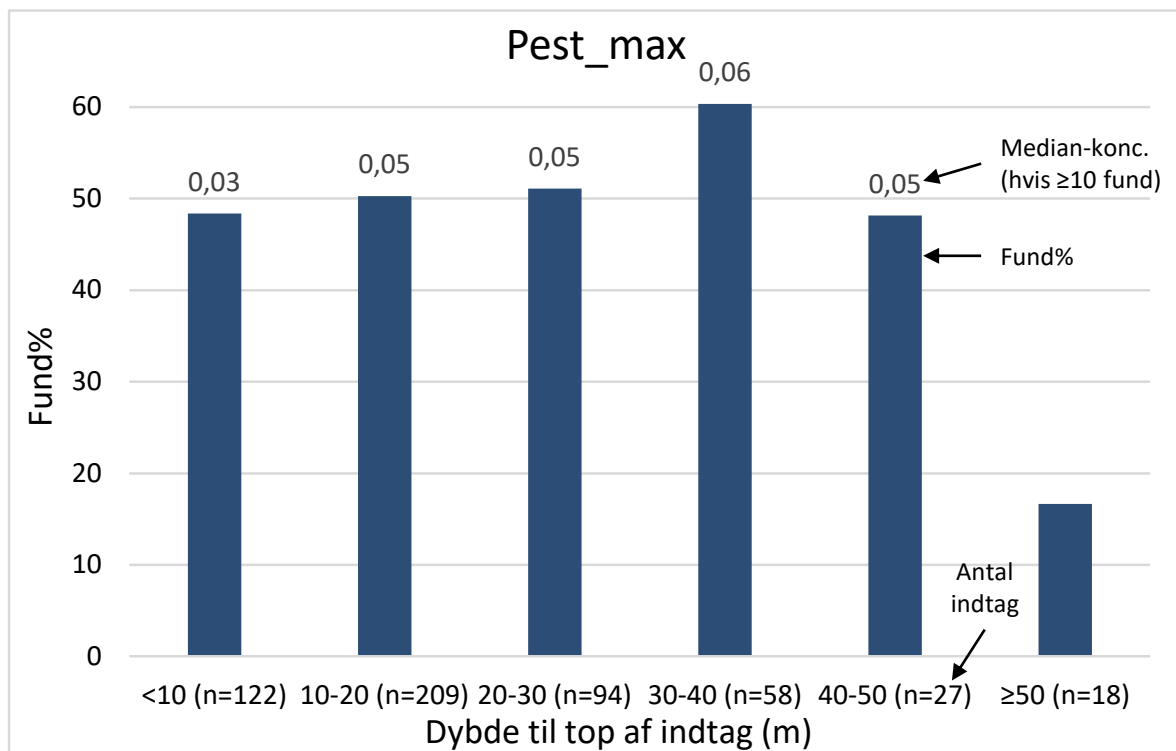
530 af disse har pesticidanalyser, med fund af *N,N*-DMS i **135**, af 1,2,4-triazol i **141** og af DPC i **158**

Overrepræsentation af iltholdigt grundvand (ca. 75%)!



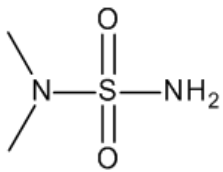
Pesticider som gruppe

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

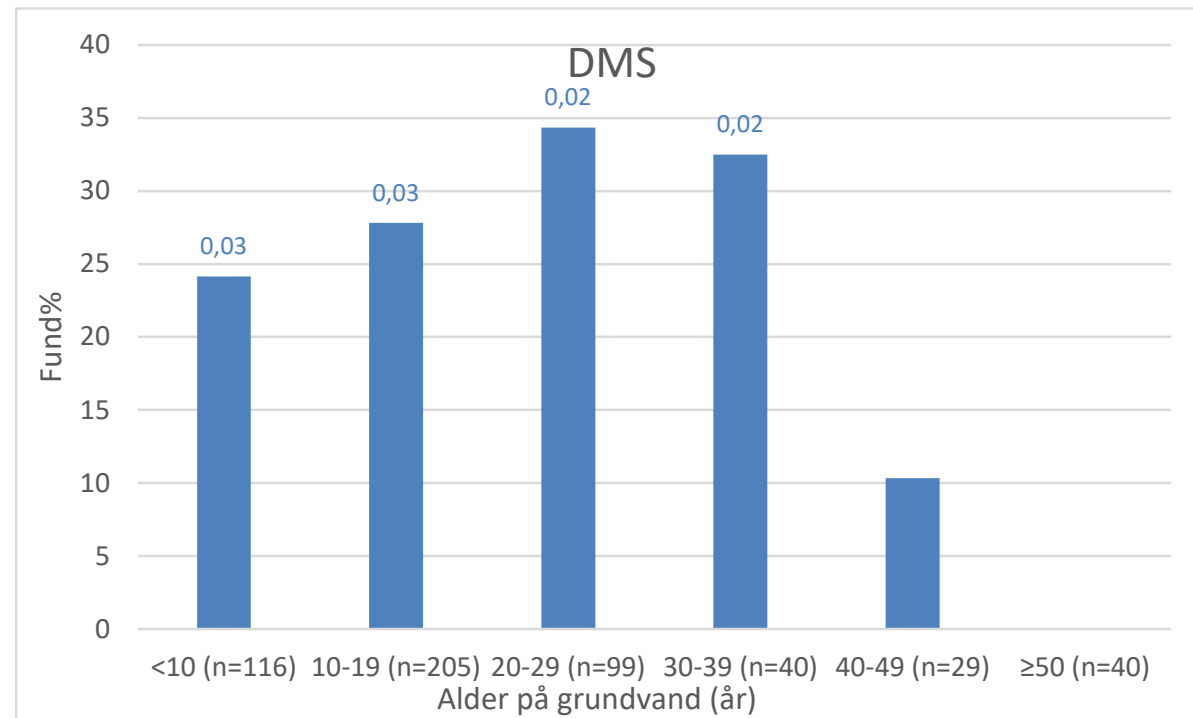
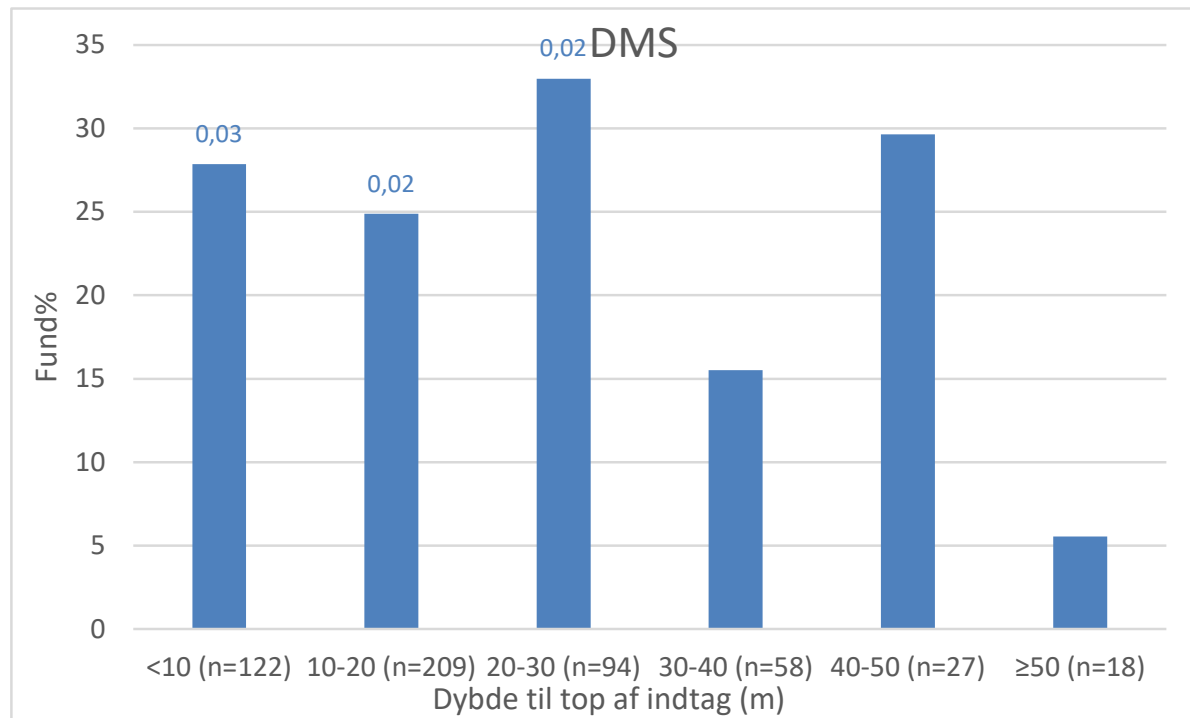


Når vi taler varighed kan man selvfølgelig *ikke* se på pesticider som gruppe!



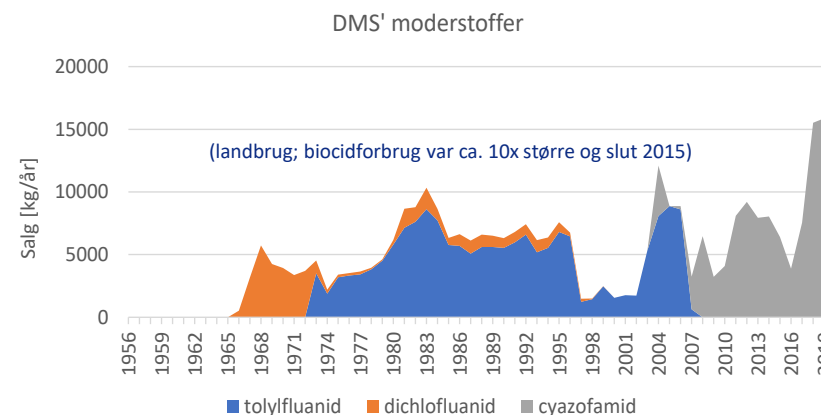


N,N-dimethylsulfamid (DMS)



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

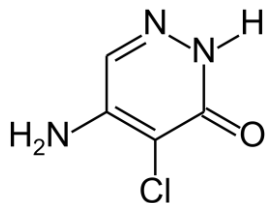
Undersøgelser viser: DMS sorberer ikke til jord og nedbrydes meget langsomt eller slet ikke, når det har forladt rodzonen...



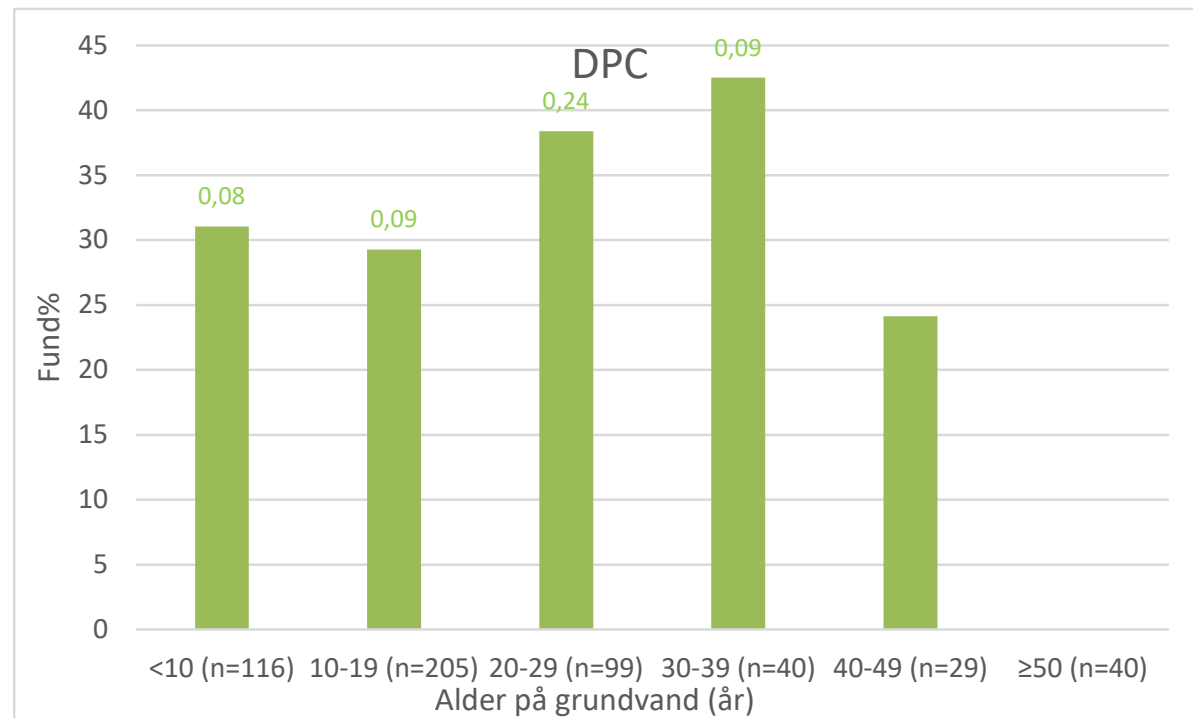
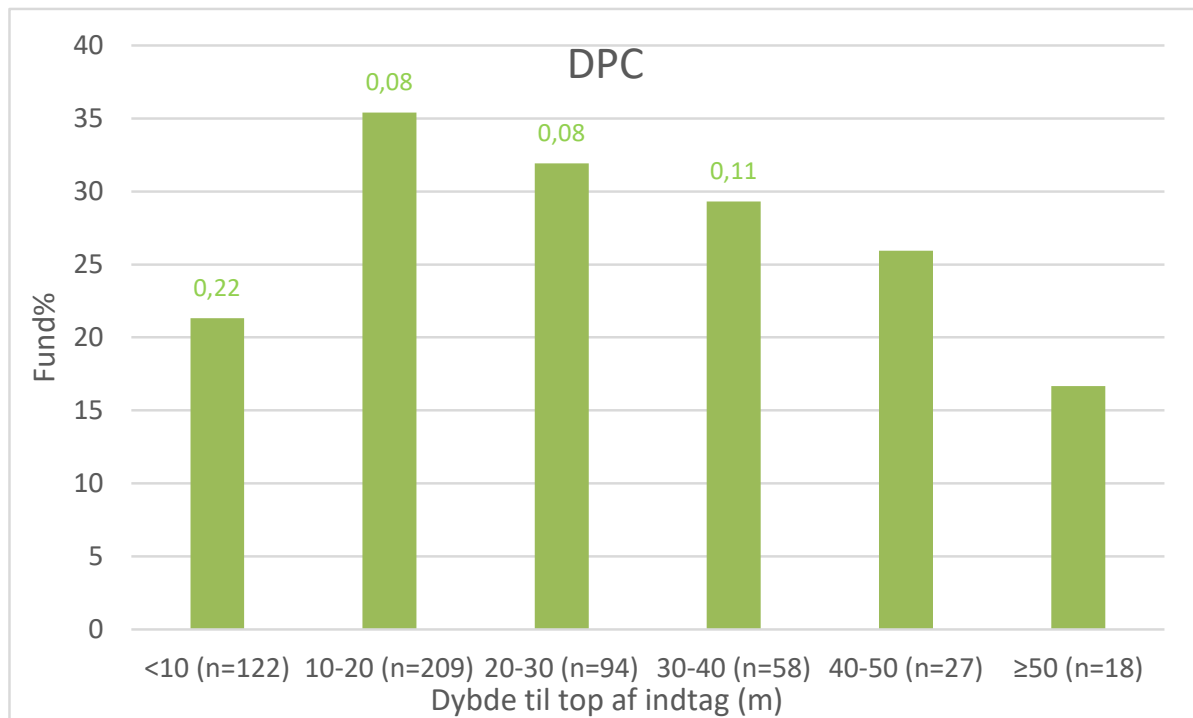
Anvendt ca.
10(1)-50 år siden



GEUS
Christian Nyrop Albers
cal@geus.dk

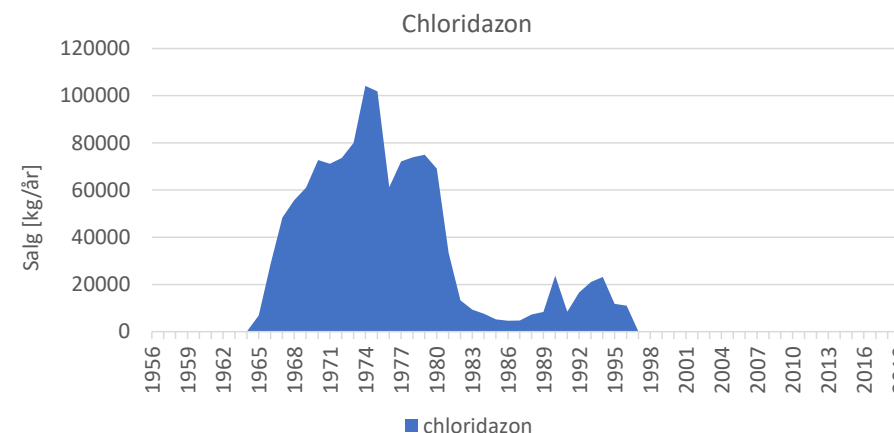


Desphenylchloridazon (DPC)



Fortsat udpræget nedsivning af DPC trods anvendelsesstop...?

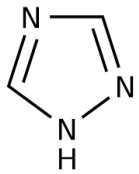
Undersøgelser viser: Fortsat nedsivning fra øverste del af umættet zone 25 år efter forbud - Mekanismen dog ikke forstået, da DPC sorberer meget lidt til jord og kun meget lidt analyserbart moderstof...



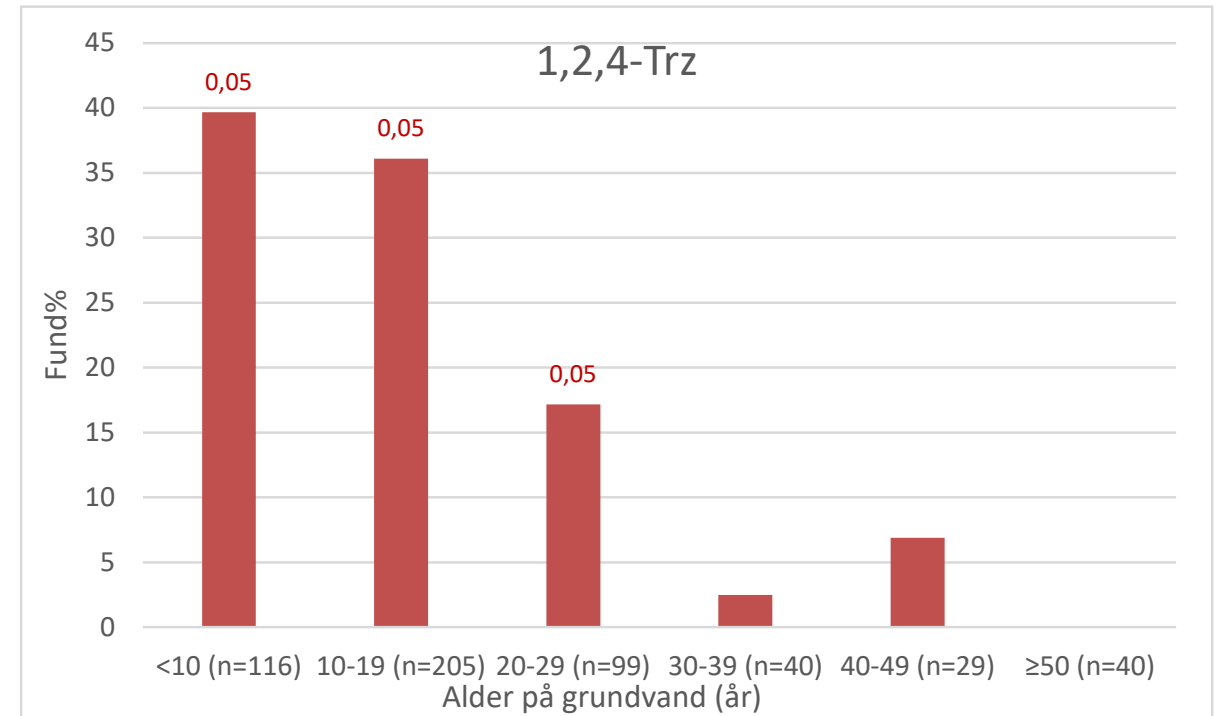
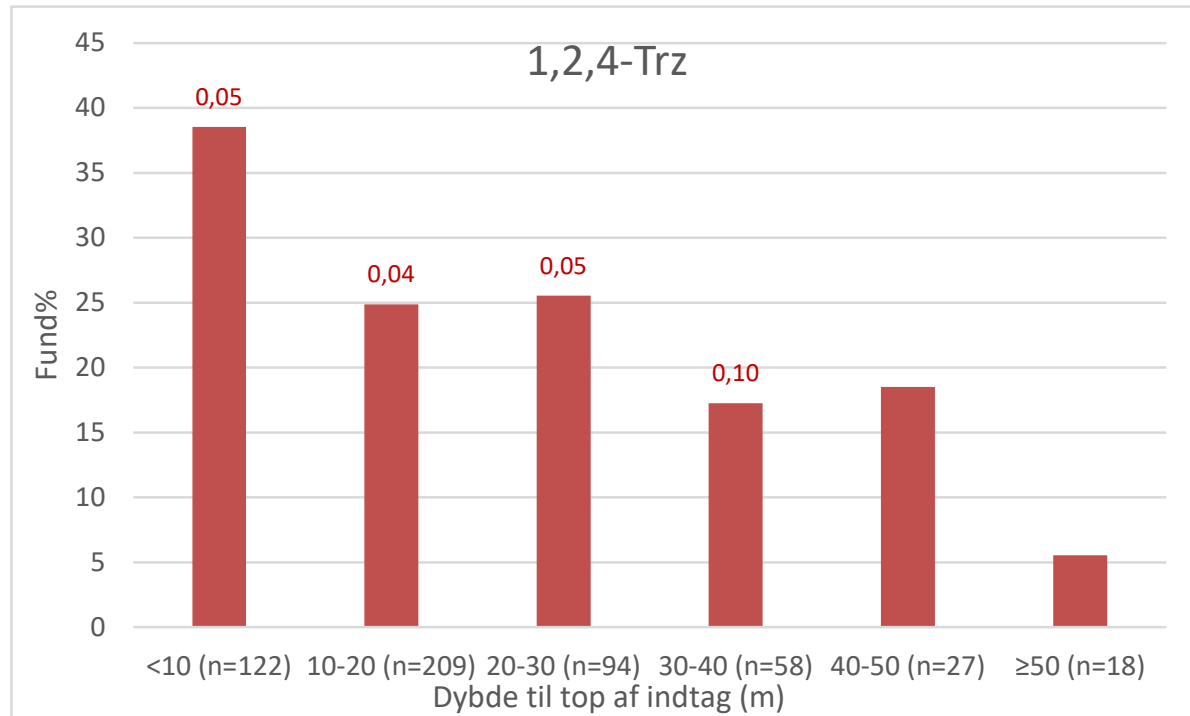
Anvendt ca.
25-55 år siden



GEUS
Christian Nyrop Albers
cal@geus.dk

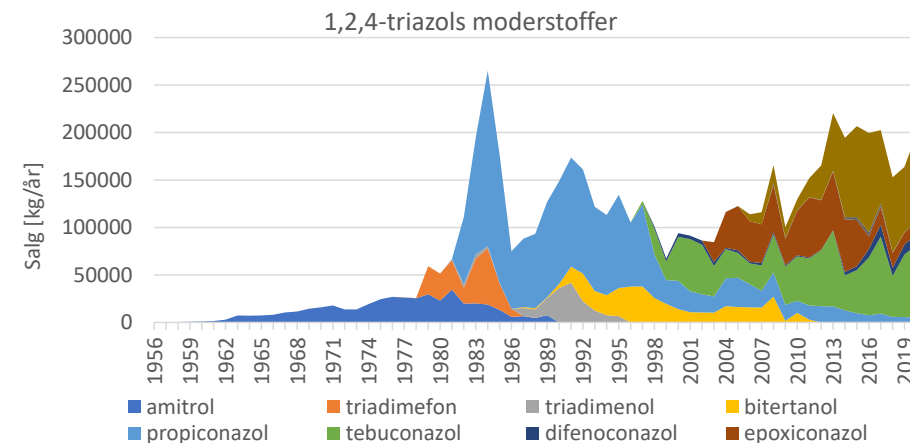


1,2,4-triazol



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).

Undersøgelser viser: Nedbrydning i grundvandsmagasiner er mest sandsynlige forklaring



Anvendt ca.
0-60 år siden



GEUS
Christian Nyrop Albers
cal@geus.dk

Delkonklusion

- For nogle pesticidstoffer ses fortsat nedsivning årtier efter anvendelse
- Nogle pesticidstoffer nedbrydes i grundvandsmagasinerne
- Varigheden vil variere meget fra pesticid til pesticid



GEUS

Christian Nyrop Albers
cal@geus.dk

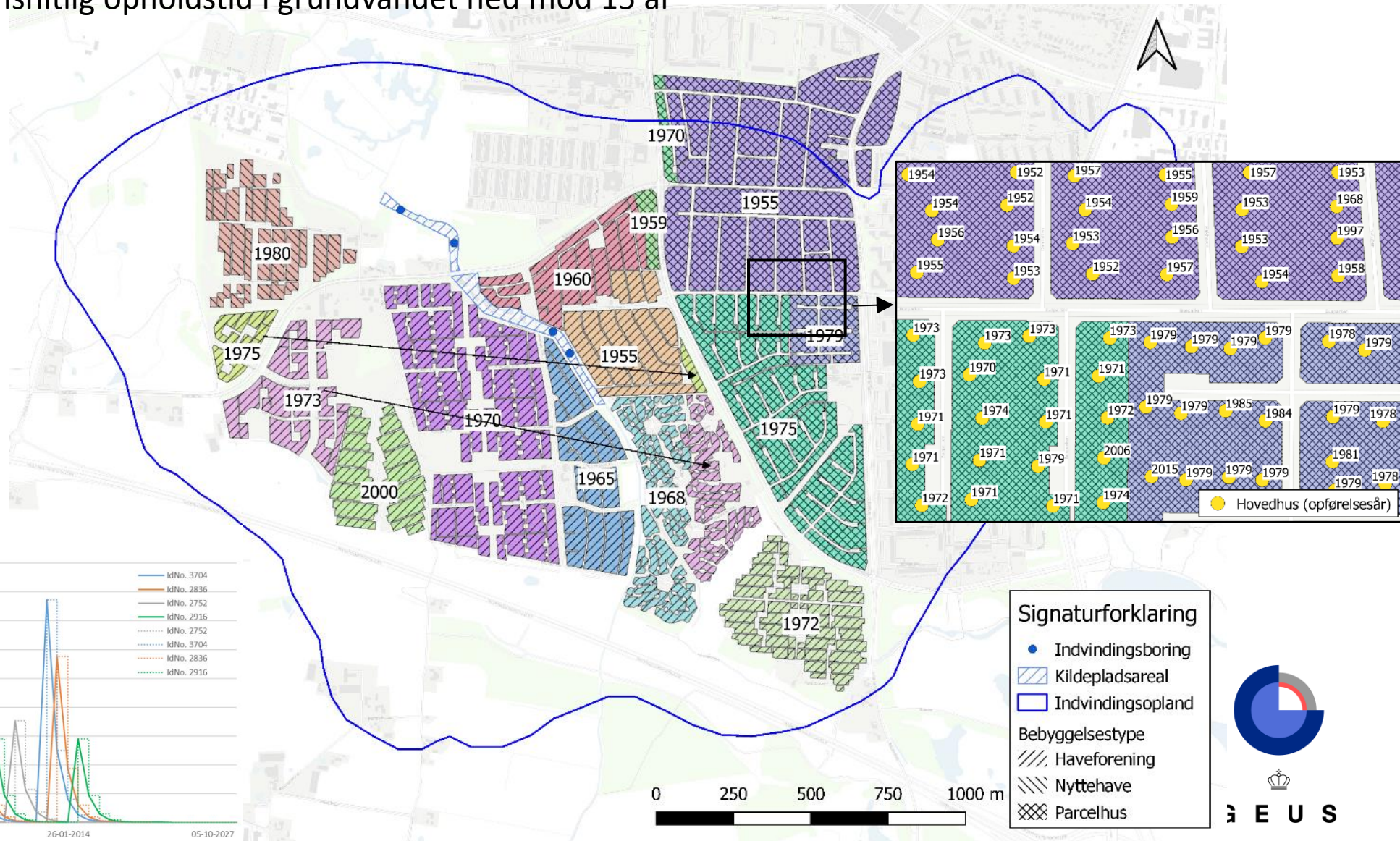
Varighedsberegning Eksempel 1 – ”meget ungt” vand

Albers et al. 2023

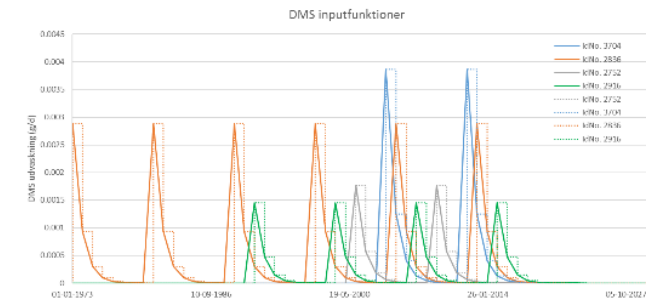
Datering viser gennemsnitlig opholdstid i grundvandet ned mod 15 år

Inputflux

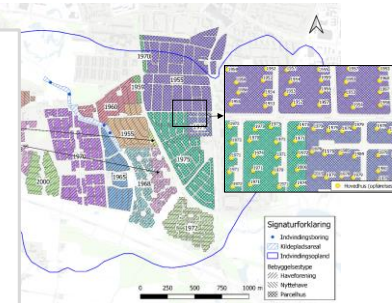
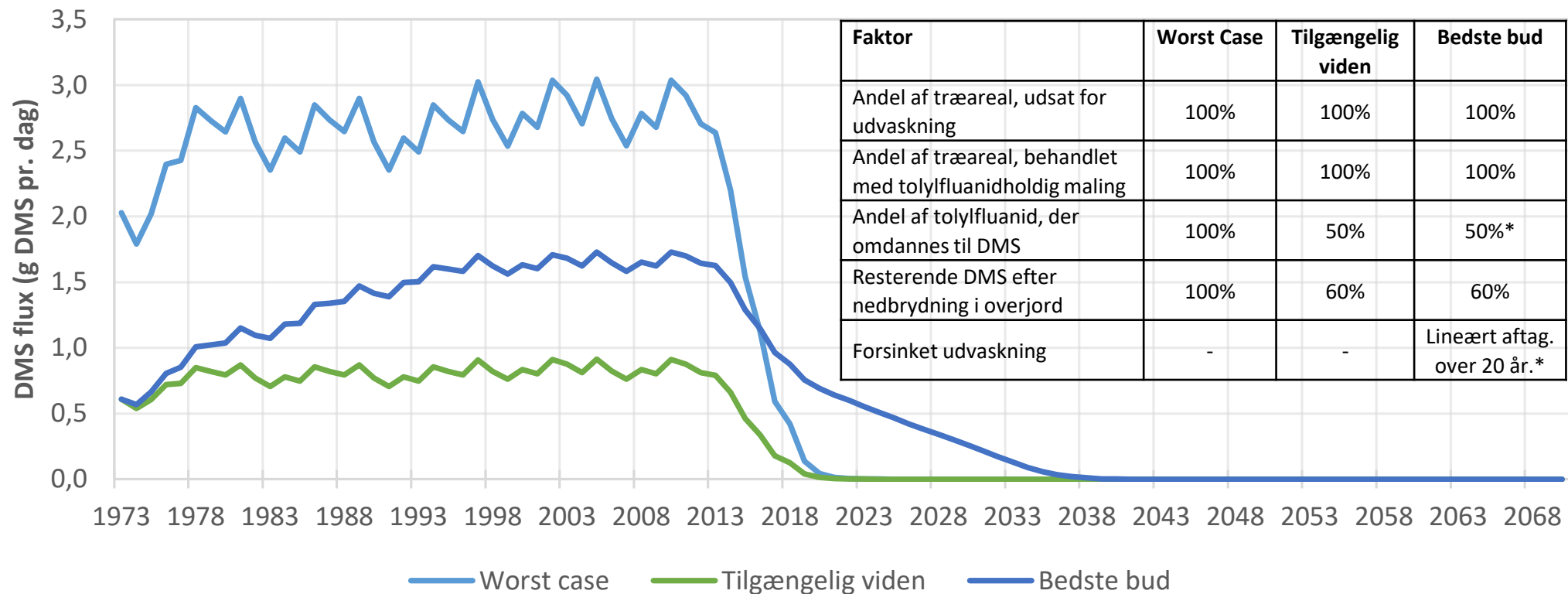
- Udvaskningsrate
- Opførelsesår
- Genbehandling – 8 år
- Startanvendelse – 1973
- Slut anvendelse – 2015



Input-funktion for DMS



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



DMS varighed – Kilde XI indvinding



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



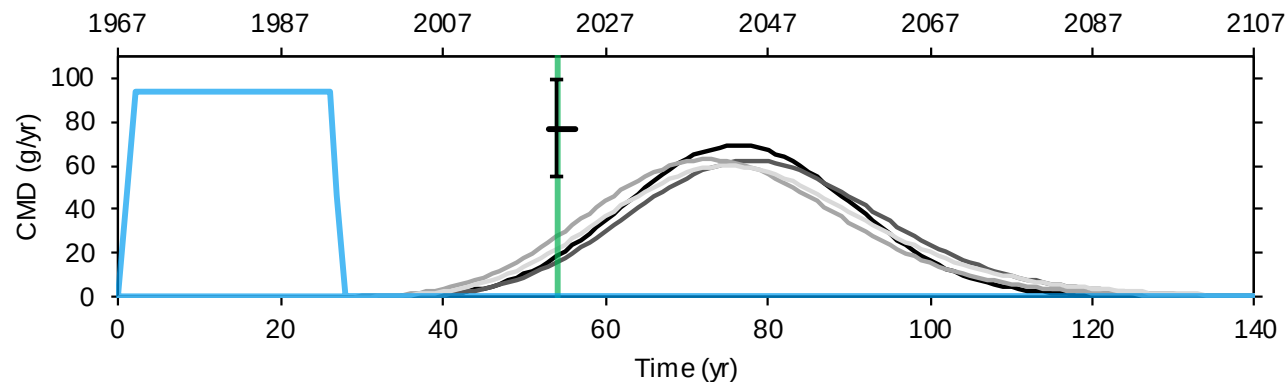
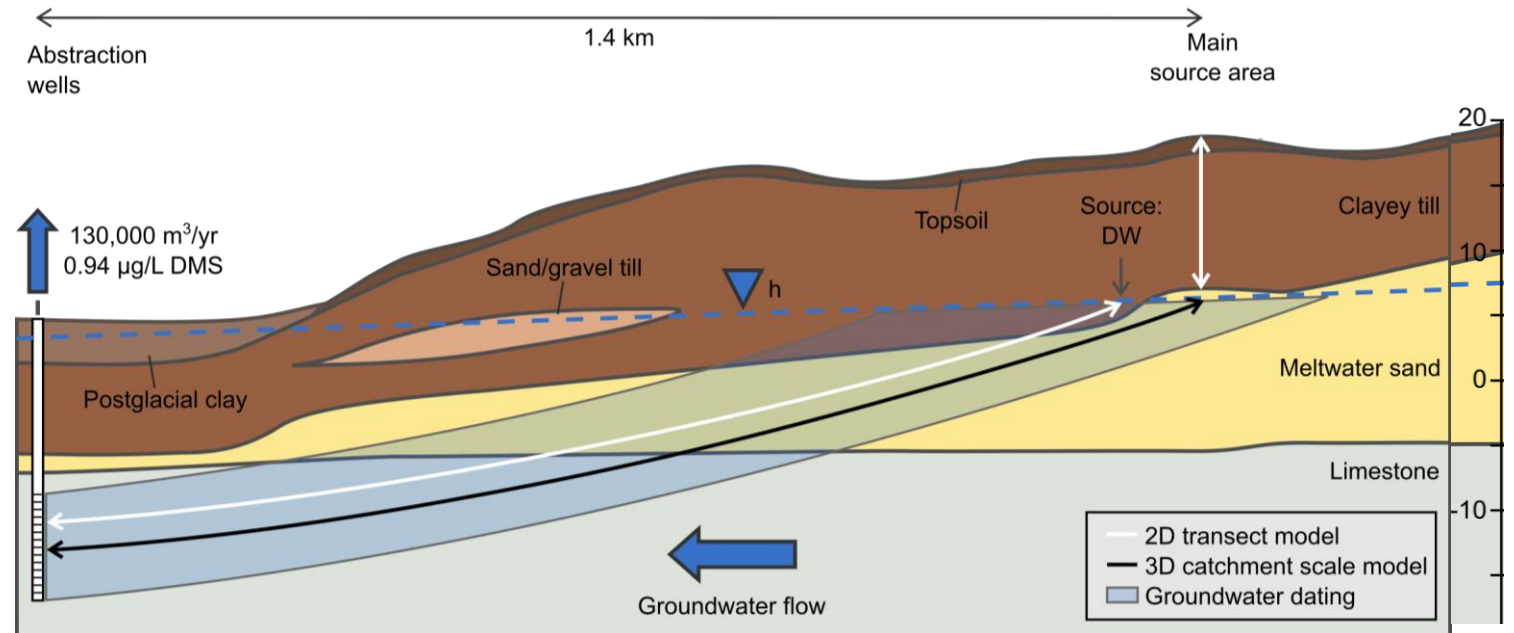
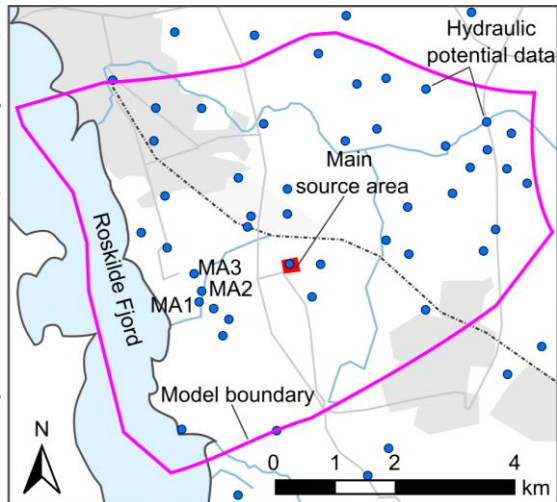
GEUS

Christian Nyrop Albers
cal@geus.dk

Eksempel 2 – ”middelgammelt” vand

Frederiksen et al. 2023

Datering viser gennemsnitlig opholdstid i grundvandet på knap 40 år



Konklusioner

- Der kan være en stor spredning i grundvandets alder og dermed i hvor længe vi skal vente på det rene grundvand
- Dybde er vanskelig at bruge som aldersindikator - datering med tracere såsom tritium-helium er bedre indikator
- Via datasæt, såsom GRUMO, kan fås indikationer om varighed på nationalt plan, selv uden lange tidsserier, hvis der er viden om grundvandets alder
- For DMS, DPC og 1,2,4-trz giver mønstrene mening ift. anvendelsesperioder og kendt viden omkring stoffernes persistens og sorption i jord
- Varigheden vil variere meget fra pesticid til pesticid og fra sted til sted

Tak for opmærksomheden

og tak til Miljøstyrelsen for samarbejdet omkring datering af GRUMO-indtag, til HOFOR for samarbejdet i FungiSource-projektet samt til diverse GEUS-kolleger



GEUS

Christian Nyrop Albers
cal@geus.dk