

Fortidens pesticidsyndere i Københavns grundvand

Forureningen af grundvand med pesticider er et velkendt problem. Det stof, der indtil nu har forurenet de fleste vandforsyningsanlæg i Danmark, er 2,6-Dichlorbenzamid (BAM), som er et nedbrydningsprodukt fra totalukrudtsmidlerne dichlobenil og chlorthiamid (handelsnavne: Prefix og Caseron).

BERTEL NILSSON, JENS AAMAND, OLE STIG JACOBSEN, RENÉ K. JUHLER, ANN KATRIN PEDERSEN OG METTE BROHOLM

Indenfor de seneste år er der gennemført en række forskningsaktiviteter til afklaring af allerede kendte og potentielle fremtidige pesticiders forekomst i grundvandet, fx Det Strategiske Miljøforskningsprogram (SMP96): "Pesticider og grundvand" (1996-2000), Det Tværministerielle Pesticidforskningsprogram (1995-1998) og et Miljøstyrelsen-projekt om pesticiders forekomst i vandværkssvand /1/. Der er dog stadig utilstrækkelig viden om de processer, der har betydning for pesticidernes nedvaskning gennem et morænelersdække til grundvandsmagasinerne. Dette gælder i høj grad også de processer der fører til dannelse af BAM og udvaskning af dette stof til grundvandet. En sådan viden vil gøre det muligt at kunne forudsige hvor længe ud i fremtiden vi vil have problemer med BAM i vores drikkevand.

Det formodes, at den største tilbageholdelse og nedbrydning af pesticider generelt vil finde sted i rodzonen og i underliggende dæklag (moræneler) fra 1 meters dybde til toppen af grundvandsmagasinet. Processerne i rodzonen er bedre belyst end for de underliggende jordlag. Der er i dag en utilstrækkelig viden om pesticiders transportveje og omsætning i jordlagene mellem rodzonen og grundvandsmagasinet. Dette gælder specielt i sprækket moræneler.

På denne baggrund har Københavns Energi samt Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse (GEUS) iværksat et samarbejds-

projekt, hvor udvalgte pesticiders transportveje og skæbne i sprækket moræneler er blevet undersøgt /2/. Resultaterne fra dette såkaldte Avedøreprojekt skal anvendes i forhold til kendte BAM-forureninger i Københavnsområdet. I denne artikel præsenteres resultater fra et kombineret laboratorie- & feltstudium udført i perioden 2000-2001 af GEUS i samarbejde med Danmarks Tekniske Universitet (DTU) og Københavns Energi.

Pesticidnedrivning

Det er almindelig kendt at den naturlige nedrivning af pesticider fra markoverfladen gennem den umættede zone til det øverste grundvandsspejl har et kompliceret forløb og primært er styret af de øverste jordlags vandledningsevne kombineret med årstidsvariationer i jordfugtigheden. Desuden er det kendt at nedrivningen af pesticider (og andre kemikalier) er specielt knyttet til perioder med regnhændelser. Hvis pesticiderne spredes på marken (eller i haven) kort før en regnhændelse er der således stor sandsynlighed for at pesticiderne udvaskes i uacceptabel mængde til grundvandet med regnen. Et "Varslingssystem for pesticider" er etableret på 6 forsøgsmarker i Danmark med det formål at undersøge om godkendte pesticider udvaskes til grundvandet ved regelret brug /3/. Sådanne markskalaforsøg gør det muligt hurtigt at vurdere og eventuelt fjerne godkendte pesticider, som ved regelret brug under danske forhold viser sig at kunne udvaskes til grundvandet. Markskalaforsøgene har den fordel at vandfluxen kan bestemmes med rimelig stor nøjagtighed samt at de klimatiske bestemte parametre indgår naturligt i undersøgelsen. Til gengæld er det på denne

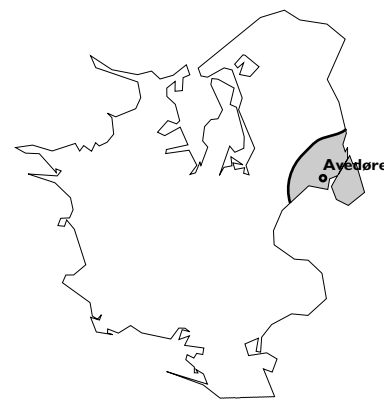
skala kun muligt i begrænset omfang at studere de processer der styrer stoffernes udvaskning. Avedøreprojektet blev designet med dette formål.

Avedøre forsøgslokalitet

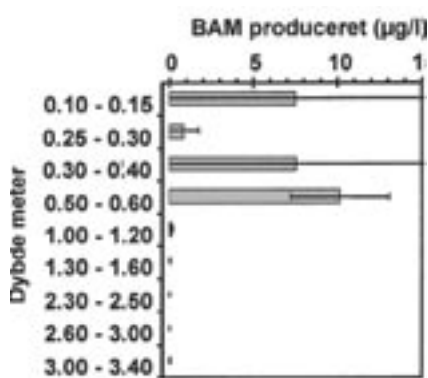
Forsøg med pesticidudvaskning er gennemført i en isoleret morænelersblok på en forsøgsmark i Avedøre (figur 1) samt ved en række laboratorieforsøg på jordmateriale fra forsøgslokaliteten.

Transport i umættet moræneler

Vandtransport i umættet moræneler foregår først og fremmest i sprækker og makroporer (typisk ormegange og rodkanaler). Langt den overvejende del af moræneler består til gengæld af såkaldte matrixblokke, der har en lav vandledningsevne og derfor ikke deltager effektivt i vandtransporten. Lermatrixen er i stand til at opmagasinere og afgive relativt store mængder vand og opløst stof (har en stor totalporøsitet), men vandtransporten er næsten udelukkende knyttet til sprækker og makroporer (den effektive porøsitet er meget lav). Transporten af stof og vand fra sprækker og makroporer ind i matrix og tilbage til sprækken vil normalt være træg, og den vil være betinget af såvel trykforskelle (porevandsstrømning) som koncentrationsforskelle (diffusion). En kanaliseret vandstrømning gennem sprækker og makroporer benævnes *præferentiel strømning*, der dels er afhængig af diverse hydrauliske faktorer, herunder jordens initiale vandindhold, regnintensiteter samt af stoffets fysiske, kemiske og mikrobiologiske egenskaber, som matrix diffusion, sorption og nedbrydning. Samspillet mellem disse forskellige faktorer er kompliceret, hvilket vanskeliggør en eksakt beskrivelse af transporten i umættet moræneler /4,8/.



Figur 1. Udbredelsen af den hårde og stærkt opsprækkede morænelertype (grå) der er kendt fra Avedøre forsøgsmarken.



Figur 2. Dannelse af BAM er vist sammen med standardafvigelsen på de opnåede resultater i jordprøver fra 0,1-3,2 m's dybde i udgravning nær forsøgsblokken i Avedøre (fra 131).

Nedbrydnings- og sorptionspotentiale på forsøgslokaliteten

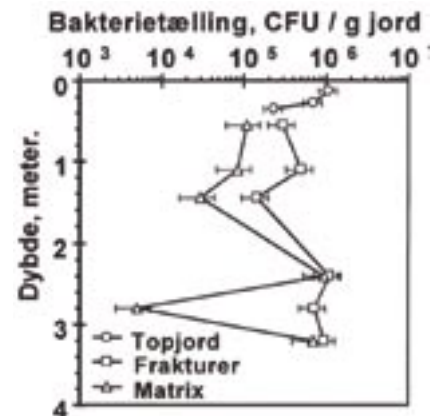
Der er blevet udført en række laboratorieforsøg til belysning af dichlorbenil og BAM's potentiale for sorption og nedbrydning på jordprøver udtaget under forsøgsmarken. Til forskellige tidspunkter blev der udtaget prøver, og mængden af dannet BAM blev analyseret ved en nyudviklet dansk immunkemisk metode /5/. De mikrobiologiske undersøgelser viste, at der kun blev observeret nedbrydning af dichlorbenil til BAM i overjordens øverste 0-60 cm (figur 2). Det blev endvidere undersøgt om der var forskelle i antallet af bakterier i jordprøver udtaget fra henholdsvis sprækkeoverflader, der repræsenterer kontaktfladen til den mobile vandfase og lermatrix der indeholder en mere eller mindre immobil vandfase. Der var en tendens til at celletallene var højere i jordprøver fra sprækkeoverfladen sammenlignet med jordprøver fra matrix (figur 3). Overraskende målt der også et relativt stort antal bakterier i flere af prøverne fra større dybde. Det observerede større bakterietal i materiale fra sprækkerne kan forklares med, at der i sprækkerne transporteres vand med opløst organisk kulstof. Det organiske stof fungerer således som vækstgrundlag for mikroorganismene. Laboratorieforsøgene indikerer, at nedbrydningsprocessen sandsynligvis er mikrobiologisk betinget, men flere undersøgelser er nødvendige for at belyse de faktorer, der er kontrollerende for omsætningshastigheden /9/. Sorptionsforsøg med dichlorbenil og BAM viser, at sorptionen af dichlorbenil hovedsagelig er knyttet til de øverste 50 cm med et højt organisk stofindhold, samt dybere dele af jordprofilen ved Avedøre. BAM viste meget lille evne til sorption generelt fra 0-3 meters dybde. De bestemte sorptionskoefficienter (K_d) for de

to stoffer er i rimelig overensstemmelse med hvad er bestemt ved andre undersøgelser /6/.

Pesticidudvaskning i Avedøre

Avedøre-moræneleren er afsat under sidste istid og er udbredt som vist på figur 1. I Københavnsområdet har den i modsætning til det øvrige Sjælland et særligt hårdt og stærkt opsprækket præg, der fremmer vandtransporten. Specielt den hårde karakter har besværliggjort mange brøndboreres arbejde og skabt ingeniørmæssige problemer ved anlægsarbejder. Den isolerede morænelersblok, hvor udvaskningsforsøgene "in natura" er gennemført, har form som en terning med dimensioner på 3,5 x 3,5 x 3,3 m (Figur 4). En tidligere opmåling af sprækkesystemerne under forsøgsmarken /7/ indikerer, at en forsøgsblok af en sådan størrelse er nødvendig for i én og samme forsøgscelle at kunne repræsentere de overordnede naturlige vertikale strømningsveje gennem den umættede zone på markskala.

Forsøgsblokken er afgrænset nedadtil ved hjælp af en stålplade til kontrol af vandtransporten i blokken og opsamling af vandprøver. Nedsivningsbassinet er overdækket med et træskur så strømmingen af vand gennem forsøgsblokken kan kontrolleres uafhængigt af naturlige regnhændelser. Derved kan strømmingen af vand gennem forsøgsblokken holdes konstant (figur 5). En automatisk vandingsmaskine er installeret over nedsivningsbassinet, der forsyner overfladen med den konstante vandingsintensitet. Vandingsmaskinens bom og dyser er identisk med sprøjtebomme der til daglig anvendes på traktorer i landbruget. Forsøget er udført ved en vandnedsivning på 6 mm/døgn under simplificerede og stærkt kontrollerede forhold for at gøre det muligt at studere enkeltprocesser

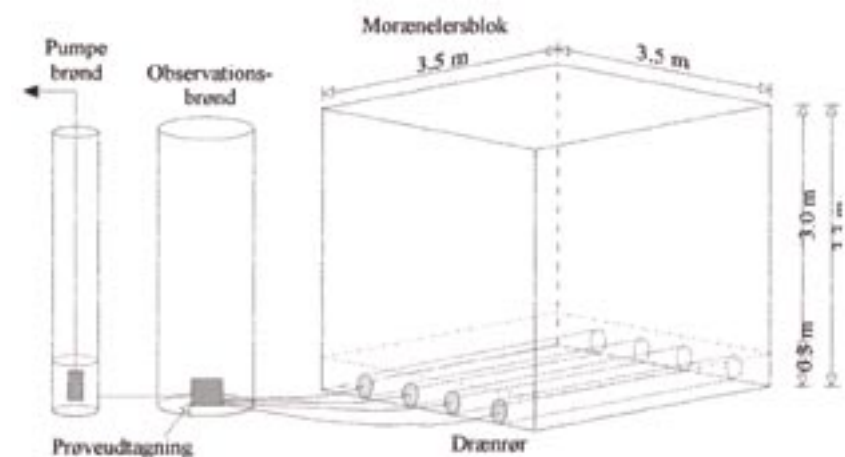


Figur 3. Bakterietælling i prøver fra topjord, matrix og sprækkeoverflader bestemt ved pladespredning på R2A agarplade. Jordprøver stammer fra samme udgravning som øvrige data i figur 2 (fra 131).

i udvaskningen.

Til forsøget blev anvendt Prefix G der ikke længere kan købes i Danmark. Det anvendte stof blev med tilladelse fra Miljøstyrelsen leveret fra producenten i Holland. Prefix er et granulateret stof der indeholder dichlorbenil i mængder der langt overstiger opløseligheden af dichlorbenil i vand (~14,6 mg/l ved 20°C). Prefix G er doseret med 32 g, svarende til cirka 2000 mg dichlorbenil (aktiv stof) eller 2,2 kg aktiv stof pr. ha. Senere analyser viste at Prefix-opløsningen indeholdte 210 µg BAM/l i væskefasen og 2,3 µg BAM/l i granulatafasen, svarende til et indhold af BAM i Prefix G granulater på 0,0026 %.

Resultaterne af pesticidudvaskningen gennem forsøgsblokken, beregnet som den samlede stofmængde opsamlet i 3 meters dybde er vist i figur 6. Hvad angår BAM er der efter 42 dages nedsivning beregnet en massegenfindning på cirka 30-35 mg, svarende til 35-40 gange mere BAM masse end der var blev



Figur 4. Skitse af den isolerede morænelersblok, samt tilhørende observations- og pumpebrønd anvendt ved forsøget til nedsivning af pesticid (fra 181).



Figur 5. Sprinklersystem over forsøgsblokken, hvor pesticid og andre sporstoffer tilsættes (fra 18).

hældt ud på blokkens overflade. Det skal bemærkes at massegenfindingen af BAM bestemt ved både vandkemiske analyse teknik og immunkemisk analysemetode giver stort set overensstemmende resultater. Baseret på den beregnede BAM genfinding må der altså være omdannet en større mængde dichlobenil til BAM, der så er transporteret til bunden af forsøgsblokken indenfor forsøgsperiodens første 42 dage. Med andre ord skal der være omsat cirka 35 mg dichlobenil til BAM, svarende til ca. 1,5 % af den aktive stofmængde på 2000 mg dichlobenil. Det skal dog nævnes at det ikke kan udelukkes, at mere dichlobenil kan være omsat til BAM uden at det er transporteret til bunden af forsøgsblokken indenfor forsøgsperioden. Den beregnede massegenfinding af dichlobenil er på ca. 17,5 mg efter 42 dages nedsvivning. Denne masse svarer til cirka 1 % af det aktive stofs masse på 2000 mg/l. En meget stor stof pulje af dichlobenil må således ved forsøgsperiodens afslutning stadig være knyttet til jordmatrixen i forsøgsblokken.

Til sammenligning gav umættede søjleforsøg en udvaskning af BAM på mellem 13 og 73 % af den tilsatte BAM masse, mens kun 0,2 – 1,7 % af den tilsatte dichlobenilmasse kunne omsættes og udvaskes indenfor en forsøgsperiode på 40 dage med en vandnedsvivning på 2,5 mm/døgn. Den samlede omsætning til og nedvaskning af BAM stemmer således godt overens med resultaterne fra felt- og laboratorieforsøgene.

Konklusion

Udvaskningsforsøgene i Avedøre i den isolerede morænelersblok viste, at både dichlobenil og BAM kunne udvaskes gennem en 3 m dyb umættet zone ved en konstant vandingsintensitet på 6 mm/døgn. Massegenfindingen af BAM beregnet på basis af immunkemiske BAM analyser og kromatografiske BAM analyser (GC/MS-SIM) udgør efter ca. 1,5 månedes forløb (42 dage) cirka 35 mg eller 45-50 gange mere end der var indeholdt i stamopløsningen. Til sammenligning udgjorde massegenfindingen af dichlobenil for samme periode (42 dage) ca. 17,5 mg, svarende til 0,86 % af de 2000 mg aktiv stof af dichlobenil der blev hældt ud på forsøgsblokkens overflade. Det er sandsynligt at cirka 1,5 % af den tilsatte dichlobenil er omsat til og nedvasket som BAM indenfor forsøgsperioden på ca. 1,5 måned. Dette resultat passer godt med laboratorieresultater opnået fra umættet zone transportforsøg i intakte søjler.

Selvom anvendelsen af dichlobenil i dag er forbudt findes stoffet stadig i mange overjordre. Sammenlignet med dichlobenil er BAM meget mobilt og udvaskning af BAM kan derfor forventes at finde sted mange år fremover. Vi må derfor forvente at BAM også fremover vil være en trussel for grundvandets kvalitet.

REFERENCER

- /1/ Hansen, H.O. og Ammitsøe, C. 1999. Projekt om pesticider og vandværker. Vandteknik 10, Dec. 1999.
- /2/ Nilsson, B., Aamand, J., Jacobsen, O.S., Juhler, R.K., Mortensen, A.P., Broholm, M. 2002. Udvalgte

pesticiders transportveje og omsætning i sprækket moræneler i Københavnsområdet. GEUS kunderapport 2002/34.

- /3/ Kjær, J., Olsen, P., Sjelborg, P., Fomsgaard, I., Mogensen, B., Plauborg, F., Jørgensen, J.O., Lindhardt, B. 2001. The Danish Pesticide Leaching Assessment Program: Monitoring Results May 1999 – June 2001. Second Report. www.geus.dk.
- /4/ Juhler, R.K. and Mortensen, A.P. 2002. Analysing fluorobenzoate tracers in groundwater samples using liquid chromatography-tandem mass spectrometry - A tool for leaching studies and hydrology. *J Chromatogr A* 957, 11-16.
- /5/ Bruun, L., Koch, C., Pedersen, B., Jakobsen, M.H., Aamand, J. 2000. A quantitative enzyme linked immunoassay for the detection of 2,6-dichlorobenzamide (BAM), a degradation product of the herbicide dichlobenil. *J. Immunol. Meth.* 240: 133-142.
- /6/ Clausen, I og Larsen, F. 2002. Sorption og nedbrydning af dichlobenil og BAM. ATV vintermøde, marts 2001.
- /7/ McKay, I, Fredericia, J, Lenczewski, M., Morthorst, J., Klint, K.E.S. 1999. Spatial variability of contaminant transport in a fractured till, Avedøre, Denmark. *Nord. Hydr.* 30: 333-360.
- /8/ Mortensen, A.P. 2001. Preferential Flow Phenomena in Partially-Saturated Porous Media. PhD Thesis. September 2001, M&R, DTU, Lyngby.
- /9/ Aamand J. and Jacobsen, O.S. 2001. Sorption and degradation of glyphosate and dichlobenil in fractured clay. Proceedings to the BCPC symposium "Pesticide behaviour in soils and water", Brighton 13-14 November 2001.

BERTEL NILSSON er geolog og seniorforsker ved GEUS.

Har blandt andet beskæftiget sig med strømnings- og stoftransport i moræneler, vådområder og ved lossepladser. Email: bn@geus.dk.

Jens Aamand er mikrobiolog og seniorforsker ved GEUS.

Han har blandt andet beskæftiget sig med mikrobiel omsætning af pesticider i vandmiljøet, samt medvirket til udvikling af en ny immunkemisk analyseteknik til bestemmelse af BAM i drikkevand. Email: jeaa@geus.dk

OLE STIG JACOBSEN er biolog og seniorforsker ved GEUS.

Har blandt meget andet beskæftiget sig med påvirkning af grundvandskvalitet som følge af landbrugspåvirkning, herunder transport, omsætning og sorption af pesticider og mikroorganismer i umættet og mættet zone. Email: osj@geus.dk

RENE K. JUHLER er kemiker og seniorforsker ved GEUS.

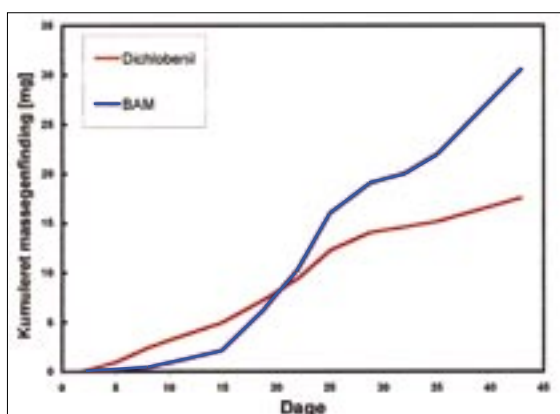
Hans centrale forskningsområde er analytisk kemi i relation til omsætning af pesticider og andre forurenende stoffer i jord og grundvand. Har blandt andet udviklet en analysemetode til bestemmelse af Fluorobenzosyrer (FBA) ved massespektrometriske detektion (LC-MS/MS). Email: rkj@geus.dk

ANN KATRIN PEDERSEN er uddannet civilingeniør og ansat ved Københavns Energi.

Hun beskæftiger sig med vandkvalitet, herunder planlægning af prøvetagnings- og analyseprogrammer for råvand og drikkevand. Email: akpe@ke.dk

METTE BROHOLM er ansat ved Miljø & Ressourcer DTU som forskningslektor.

Har blandt meget andet beskæftiget sig med transport af miljøfremmede stoffer i moræneler. Hun har i en årrække forsket ved University of Waterloo i Canada og har tidligere været ansat på Geoteknik Institut. Email: mmb@er.dtu.dk



Figur 6. Kumuleret massegenfinding af henholdsvis BAM og dichlobenil angivet ved genfinding i mikrogram.

Forfattervejledning

1. Aflevering

Artikler til Vand & Jord afleveres digitalt dels på 3,5" diskette eller på cd-rom eller på e-mail og dels som papirudskrift. Vi modtager filer i både DOS- og Windows-formater. Artiklen sendes til en af de nedenfor nævnte redaktører:

Steen Ø. Dahl, Hedeselskabet, Ringstedvej 20, 4000 Roskilde (sda@hedeselskabet.dk)

Mogens Henze, Miljø & Ressourcer, DTU, Bygn. 115, 2800 Lyngby (moh@er.dtu.dk)

Elin Dichmann Jensen, RAMBØLL, Olof Palmes Allé 22, 8200 Århus N, (edj@ramboll.dk) (edj@post10.tele.dk)

Inga Sørensen, Vitus Bering CVU, Chr. M. Østergaardsvej 4, 8700 Horsens (is@vitusbering.dk)

Louise Schlüter, DHI - Institut for Vand og Miljø, Agern Alle 11, 2970 Hørsholm (lsc@dhi.dk)

Kurt Jensen, Carl Bro A/S, Granskoven 8, 2600 Glostrup (kuj@carlbro.dk)

Flemming Jørgensen, Snebærhaven 48, 2620 Albertslund (fjalb@net.dialog.dk)

2. Artiklens omfang

Manuskripterne må ikke fylde mere end 2.000 ord (15.000 enheder medregnet mellemrum).

3. Artiklens opbygning

Indled artiklen med en kort menu på maksimalt 400 enheder. Menuen er ikke et resumé af artiklen, men en kort appetitvækkende præsentation af artiklens problemstilling og indhold.

Del artiklen ind i korte afsnit, fx for hver 1500-2000 enheder, og forsyn dem med korte overskrifter.

Artiklen består derudover af følgende elementer:

Titel – højst 40 enheder

Menu – højst 400 enheder

Forfatternavn(e)

Artiklen – delt op i underafsnit

Referencer

Biografi

Tabeller

Bokse

Tabeltekster

Figurtekster

Figurer leveres særskilt, se neden for.

4. Teksten

Tidsskriftet Vand & Jord henvender sig til en stor målgruppe med forskellige faglige forudsætninger. Vores mål er, at så mange som muligt skal have udbytte af bladets indhold. Artiklerne skal skrives på et let og indbydende dansk. Her er et par gode råd og anvisninger for artikler til Vand & Jord:

- Skriv korte sætninger.
- Brug generelt danske ord i stedet for fremmedord.
- Forklar svære ord, begreber og specielle forkortelser første gang, de forekommer i teksten. Man kan evt. forklare begreber o.l. i en boks, der markeres i layoutet.
- Begræns brugen af matematiske udtryk. Saml artiklens større formler o.l. i bokse. Formlerne skrives med fortløbende numre og placeres i en eller flere bokse.
- Måleenheder skal være enkle – brug fx mg/l i stedet for potenser. Anvendes der præciserende tal i brødtekst, skal de skrives med tal og ikke bogstaver, dvs. 1, 2, 3 m.v.
- Del ikke teksten op med for mange pinde eller punkter. Er det nødvendigt at remse punkter op, kan de evt. flyttes til en boks.
- Brug kun ordinær skrift i teksten. Marker på papirudskriften, hvor man ønsker speciel typografi anvendt (fx kursivering af artsnavne).

5. Figurer, tabeller og bokse

Figur-, tabel- og boks-tekster skrives ind i filen med tydelig markering af, hvad det er.

Figurer kan kun sjældent trykkes i farver i tidsskriftet, så hvis publiceringen af artiklen ikke skal forsinkes, lav figuren i sort/hvid. Figurer foretrækkes som særskilte figurfiler af typen Illustrator, Photoshop, .pdf, .eps, .tiff, .pict, .gif, .jpg i 300 dpi v/ 1:1. Figurer kan også afleveres i papirudgave på særskilte ark som rentegnede tegninger i overstørrelse.

Husk at figurer bliver tilpasset spaltestør-

relsen som 1- eller 2-spaltede (meget sjældent 3-spaltede). Nedfotograferingen betyder, at man skal sikre sig, at tal, bogstaver og streger er så tydelige, at de kan klare nedfotograferingen. Fremsendte figurer, som må omtegnes, forsinker artiklernes publicering.

Marker på papirudskriften, hvor de enkelte figurer ønskes placeret. I teksten henvises der til dem med: se fig. 1, se tab. 2, se boks 3 osv.

Fotos kan leveres som papir (højglans) eller dias. Desuden kan digitale fotos modtages som Photoshop, .eps, .jpg m.v. i min. 300 dpi v/ 1:1.

Digitale udgaver af figurer og fotos modtages kun på cd-rom.

6. Referencer

Brug kun de mest nødvendige referencer, og hold antallet under 10. Er der særlige grunde til flere, aftales dette med redaktionen. Henvis i teksten til referencen med respektive nummer mellem skråstreger inden for punktum. Eksempel:
/1/ Hansen, V. H. og Jensen, K. 1993: Bundplanterne i Vejle Fjord. Vand & Miljø 10, 405-409.

7. Biografi

Efter artiklen placeres en forfatterbiografi med tilhørssted (max. 200 enheder). Anfør adresse og e-mail i biografien.

8. Korte indlæg

Debatindlæg, boganmeldelser, orientering om kongresser o.l. er velkomne. De bør ikke overstige 1500 enheder, og redaktionen forbeholder sig ret til forkortelser.

9. Ophavsrettigheder til artiklen

Selskabet Vand & Jord arbejder for at formidle viden om miljøforhold. Forfattere kan kun få en artikel optaget i tidsskriftet Vand & Jord, såfremt de accepterer, at artiklen kan gøres alment tilgængeligt på internettet efter beslutning truffet af Selskabet Vand & Jord.