

# Udvalgte pesticiders transportveje og omsætning i sprækket moræneler i Københavnsområdet

Samarbejdsprojekt mellem GEUS og  
Københavns Energi

Bertel Nilsson, Jens Aamand, Ole Stig Jacobsen,  
René K. Juhler, Annette Mortensen  
og Mette Broholm



# Udvalgte pesticiders transportveje og omsætning i sprækket moræneler i Københavnsområdet

Samarbejdsprojekt mellem GEUS og  
Københavns Energi

Bertel Nilsson<sup>1</sup>, Jens Aamand<sup>1</sup>, Ole Stig Jacobsen<sup>2</sup>,  
René K. Juhler<sup>1</sup>, Annette Mortensen<sup>2</sup>  
og Mette Broholm<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse (GEUS)

<sup>2</sup> Miljø og Ressourcer (DTU)

<b>SAMMENFATNING</b> .....	<b>2</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>5</b>
<b>1. INDLEDNING</b> .....	<b>6</b>
1.1 Projektformål.....	6
1.2 Projektbaggrund og -organisation .....	6
1.3 Tidsplan og økonomi.....	7
1.4 Afholdte projektaktiviteter .....	7
<b>2. VIDENSSTATUS OG –BEHOV</b> .....	<b>8</b>
<b>3. AFHOLDTE LABORATORIEFORSØG (FASE 1)</b> .....	<b>9</b>
3.1 Nedbrydning og sorption af glyphosat, dichlobenil og BAM.....	9
3.2 Hydrauliske laboratorieforsøg på lerkerner.....	16
3.3 Matrixdiffusion af BAM, dichlobenil og glyphosat ved laboratorieforsøg .....	17
3.4 Analyse af Fluorobenzoesyrer (FBA) ved massespektrometrisk detektion .....	28
<b>4. INDLEDENDE FLERKOMONENT TRACERFORSØG I FORSØGSBLOK (FASE 2)</b> .....	<b>29</b>
4.1 Konservativ tracerforsøg ved konstant vandingsrate .....	29
4.2 Konservativt tracerforsøg med varierende vandingsrate og flowafbrydelser.....	40
<b>5. DICHLOBENIL´S SKÆBNE I UMÆTTET ZONE: ET KONTROLLERET FELTFORSØG (FASE 2)</b> .....	<b>43</b>
<b>6. VURDERING AF FORSØGSRESULTATERNE I FORHOLD TIL KENDTE PESTICIDFORURENINGER I KØBENHAVNSOMRÅDET (FASE 4)</b> .....	<b>53</b>
6.1 Metoder.....	53
6.2 Geologiske og hydrogeologiske regionaliseringsaspekter.....	53
6.3 Kendte fund i Hvidovre .....	54
6.4 Delkonklusion .....	55
<b>7. KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER</b> .....	<b>56</b>
7.1 Konklusion .....	56
7.2 Anbefalinger .....	58
<b>8. REFERENCER</b> .....	<b>59</b>
<b>APPENDIX</b> .....	<b>62</b>
Artikler i internationale tidsskrifter.....	62
Artikler i dansk tidsskrift.....	62
Konferencebidrag .....	62
Pristildeling .....	62
Tilknyttede studerende .....	62

## SAMMENFATNING

Forureningen af Københavnsområdets grundvand med pesticider er et velkendt problem. Det pesticid der indtil nu har forurennet de fleste vandforsyningsanlæg i Danmark er totalukrudtsmidlet dichlorbenil, der indtil udgangen af 1996 blev solgt under handelsnavnene Prefix G, Caseron. G og Prefix Garden. Dichlorbenil's formodede nedbrydningsprodukt 2,6-Dichlorbenzamid (BAM) udgør i sig selv et betydeligt forureningsproblem, bl.a. ved kildepladser i Hvidovre kommune. Indenfor de seneste år er der gennemført en række forskningsaktiviteter til afklaring af allerede kendte og potentielle fremtidige pesticiders forekomst i grundvandet. Der eksisterer dog stadig en utilstrækkelig viden om de processer (primært sorption, diffusion og nedbrydning), der har betydning for pesticiders skæbne gennem morænelersdækkerne til grundvandsmagasinerne. Der er således behov for at opbygge en bedre forståelse af processerne som styrer blandt andet nedbrydningen af dichlorbenil til BAM, således at tidsfaktoren omkring "fortidens og fremtidens synder" kan kvantificeres bedre. Yderligere er vidensgrundlaget i forbindelse med udarbejdelse af strategier for beskyttelse af grundvandsressourcen og vurdering af hvilke arealer som er særlig sårbare i forhold til pesticider i Københavnsområdet utilstrækkelig. På denne baggrund har Københavns Energi & Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse (GEUS) iværksat et samarbejdsprojekt, hvor udvalgte pesticiders transportveje og skæbne i sprækket moræneler er blevet undersøgt.

Nedbrydningsforsøg med glyphosat, dichlobenil og BAM viser, at i lermateriale fra Avedøre er der i sprækker et større bakterietal end i matrix. Dette forklares med, at der i sprækkerne transporteres vand med opløst organisk kulstof. Det organiske stof fungerer således som vækstgrundlag for mikroorganismene. Det er dog ikke alle sprækker, der er hydraulisk aktive og det er muligt at en identifikation af aktive sprækker vil give endnu højere bakterietal. Generelt set er der et potentiale for mineralisering af glyphosat i alle dybder. Ved Avedøre er der målt relativt høje bakterietal også i større dybde, hvilket kan forklare at nedbrydningen af glyphosat ikke kun er knyttet til overjorden. Det er tidligere vist at mikroorganismene kan udnytte glyphosat som en fosforkilde og da der blev målt uorganisk fosfat i overjorden er det muligt at mikroorganismene foretrække denne fosfat fremfor glyphosat. På den anden side har overjorden også et højt indhold af organisk kulstof, der kan fungere som kulstofkilde for mikroorganismene og dermed også stimulere en generel omsætning af glyphosat. I modsætning til glyphosat var omsætningen af dichlobenil til BAM alene knyttet til de øverste 0-60 cm's dybde. Nedbrydningsprocessen er sandsynligvis mikrobiel, men flere undersøgelser er nødvendige for at belyse de miljøfaktorer der er styrerne for proceshastigheden. Umættede søjleforsøg gav 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 100 mm vandnedsivning.

Sorptionsforsøg med glyphosat, dichlobenil og BAM viser, at glyphosat er klart mere adsorberende og mindre desorberende end dichlobenil og BAM. Sorptionen af dichlobenil er hovedsagelig knyttet til topjorden samt dybere dele af jordprofilet ved Avedøre mens BAM viste meget lille evne til sorption. De bestemte Kd værdier for de tre stoffer er i god overensstemmelse med hvad er bestemt ved andre undersøgelser. Transporthastigheder for de tre stoffer ved Udvasningsforsøg med de tre stoffer viste hurtige transporttider og store massegenfindinger af BAM indenfor forsøgsperioden. Generelt udvaskes både dichlobenil og glyphosat i ringere grad end BAM grundet en væsentlig større sorption af disse pesticider.

Matrixdiffusion af glyphosat dichlobenil og BAM er bestemt ved laboratorieforsøg. For BAM er observeret god overensstemmelse mellem målte og estimerede diffusionskoefficienter. Sammenholdt med den potentielle rumlige variation i tortuositet og i geologiske parametre af betydning for sorption af herbicider, er forskellen mellem målte og estimerede diffusionskoefficienter lille for de undersøgte herbicider. For dichlobenil ses tilsvarende en rimelig god overensstemmelse. BAM og dichlobenil tilbageholdes betydeligt ved matrix diffusion. På trods af betydelig tilbageholdelse ved matrix diffusion kan dichlobenil og BAM transporteres relativt hurtigt gennem sprækker i moræneler. For glyphosat forventedes kraftig tilbageholdelse ved matrixdiffusion på grund af den kraftige sorption. Diffusionsforsøgene indikerer imidlertid, at massetabet ved matrixdiffusion er betydeligt mindre initielt. Dette kan muligvis skyldes manglende tilgængelighed af sorptionssites på grund af anion eksklusion. Er massetabet så lille, som antydtes af data for de første 2 døgn, så er tilbageholdelsen muligvis blot på niveau med dichlobenils. Relativt hurtig transport af glyphosat gennem sprækker i moræneler kan således ikke udelukkes.

Til dette projekt er der udviklet en analytisk metode, hvor Fluorobenzoesyre (FBA) adskilles kromatografisk og detektionen foretages ved hjælp af tandem massespektrometri (LC-MS/MS). Metoden tillader anvendelse af 15 forskellige tracere som kan anvendes enkeltvis eller i kombination med klassiske tracere som bromid og klorid. Det bliver herved muligt at følge fronten af vandstrømmen og beregne retardationen af pesticiderne. Desuden bliver det muligt at karakterisere effekter af sprækketransport gennem en kombineret anvendelse af FBA og klassiske tracere. Dette muliggøres af forskellene i diffusionskonstanter. I projektet er der analyseret prøver fra forsøg, hvor der er anvendt difluorobenzoesyre og resultaterne viser god overensstemmelse med tilsvarende bromidmålinger.

Multikomponent tracerforsøg (uden pesticid) er blevet gennemført i forsøgsblokken forud for nedsivning af Prefix G med aktivstoffet dichlobenil. På baggrund af forsøgsresultaterne kan følgende konkluderes:

- Hurtig præferentiel transport af konservative tracere finder sted i den umættede morænelersblok i Avedøre. Tracere spredes til 3,3 meters dybde indenfor 25 minutter efter tilsætning på forsøgsblokkens overflade.
- Tre vandopløselige tracergrupper og én kolloid tracer er tilsat samtidig ved forskellige vandingsintensiteter. Forsøgene viser at transportkarakteristikken af de enkelte tracergrupper er bestemt af de enkelte tracers diffusionskoefficient ( $D_0$ ), således at tracere med den højeste  $D_0$ -værdi giver størst udveksling af stof med matrix og dermed langsom transport til bunddræn. Kolloidtraceren var mindst influeret af matrixdiffusion, hvilket resulterer i at kolloiderne får de hurtigste transporttider gennem den umættede zone.

Modellering af de indledende tracerforsøg har givet anledning til følgende konklusioner:

- Modellering af forsøgsresultaterne ved forskellige vandingsintensiteter viser kun begrænset anvendelighed af det mobile-immobile modelkoncept CXTFIT. Ved høje vandingsintensiteter var modellen rimelig god til at matche opstigningsforløbet af gennembrudskurverne men var ikke istand til at matche gennembrudskurvernes diffusionsdominerede hale. Til gengæld viste modelleringen meget gode overensstemmelse mellem målte og beregnede gennembrudskurver i forsøget med simuleret regnintensitet svarende til 4 mm/t visende en karakteristisk dobbeltpeak. De modelparametre der blev estimeret ved hjælp af CXTFIT var ikke alle fysisk realistiske. CXTFIT modelkonceptet vurderes således ikke at være istand til at beskrive de

fysiske processer fuldt korrekt. Dette gør at det principielt ikke er muligt at ekstrapolere forsøgsresultaterne til andre situationer ved hjælp af dette modelkoncept.

- Det anvendte modelkoncept er i al væsentlighed det samme som anvendes i eksempelvis MACRO modellen. Dette nævnes, da MACRO er den model som for tiden benyttes i forbindelse med alle pesticidgodkendelser i Danmark. Både CXTFIT og MACRO er dobbeltporøse 1D modeller. Den væsentligste forskel mellem de to modeller er imidlertid, at MACRO modellen regner med vandbevægelse i matrix. Det gør CXTFIT ikke. Anvendelsen af en modificeret dobbelt porøs model forventes at give et bedre modelresultat, da der så er mulighed for at indarbejde flere porøse domæner end to som CXTFIT og MACRO opererer med. En anden oplagt mulighed vil være at analysere dataene ved hjælp af en egentlig sprækkemodel, som eksempel FRAC3DVS. Diffusionen mellem sprækker og matrix beskrives fundamentalt anderledes og fysisk set mere korrekt i FRAC3DVS end i de dobbeltporøse 1D modeller. Det vurderes således at der er gode chancer for at ekstrapolere forsøgsresultaterne ved hjælp af et modelkoncept som FRAC3DVS.

#### *Dichlobenil nedsivningsforsøg*

Følgende erfaringer og konklusioner er gjort i forbindelse med nedsivningen af dichlobenil gennem forsøgsblokken i Avedøre:

- Prefix G granulat indeholder 0,0026% af BAM.
- Både dichlobenil og BAM kunne udvaskes gennem en 3 m dyb umættet forsøgsblok ved en konstant vandingsintensitet på 6 mm/døgn.
- Massegenfindingen af BAM ved to principielt forskellige prøvetagningsmetoder, nemlig diskret prøvetagning og tidsintegrerende prøver giver næsten ens resultater.
- Den kumulerede genfinding af BAM, beregnet på basis af immunkemiske BAM analyser og kromatografiske BAM analyser (GC/MS-SIM) udgør efter 42 dage cirka 35 mg eller 45-50 gange mere end var indeholdt i stamopløsningen.
- Den kumulerede massegenfinding af dichlobenil efter 42 dage udgør 17,5 mg svarende til 0,86% af de 2000 mg aktiv stof af dichlobenil der hældtes ud på blokken.
- Det er sandsynligt at cirka 1,5 % af den tilsatte dichlobenil er omsat til og nedvasket som BAM indenfor de første 42 dage af forsøgsperioden.
- Dette resultat er i særdeles god overensstemmelse med laboratorieresultater opnået fra umættet zone transportforsøg i intakte søjler.

Overordnet kan opsummeres, at selvom anvendelsen af dichlobenil i dag er forbudt er stoffet fundet i mange overjorde. Sammenlignet med dichlobenil er BAM meget mobilt og udvaskning af BAM fra overjorde vil i mange år være en trussel for grundvandets kvalitet.

## *SUMMARY*

BAM (2,6-dichlorbenzamide) has been detected in 24 % of all water supply wells in Denmark and is now the most common cause of drinking water well closure in Denmark. BAM is a degradation product of the herbicide dichlobenil. A field tracer experiment has been performed in an isolated block (3,5 x 3,5 x 3,3 m) of unsaturated fractured clayey till to evaluate fate and transport of dichlobenil and BAM. The experiment was carried out under steady-state flow conditions with a water intensity of 6,1 mm/d. The aim was to evaluate the diffusive exchange between fractures and matrix together with sorption and degradation rates determined in the laboratory. Dichlobenil was applied together with multiple tracers with different diffusion coefficients. The tracers include 2,5-DFBA, sulforhodamine B and bromide. Results of the field experiment show:

- Fast preferential flow of dichlobenil and BAM in fractured clayey till
- A surprisingly high content of BAM is contained in Prefix
- Both dichlobenil and BAM can be leached through 3 m thick unsaturated clayey till at a constant low water intensity
- Temporal representation of sampling is very controlling for mass recovery of dichlobenil and BAM
- The pesticide leaching experiment shows that 1.5 % of the applied dichlobenil is degraded to and leached as BAM during a 42-day experimental period
- The field results are in excellent agreement with results obtained from soil column studies in the laboratory

Such fast breakthrough implies that the protection of underlying aquifers by fractured glacial till may be minimal, and the implications for risk assessments of such geologic settings are significant.

## 1. INDLEDNING

### 1.1 Projektformål

De overordnede formål med nærværende projekt er:

- at undersøge udvalgte pesticiders skæbne i umættet zone i moræneler i Københavnsområdet.
- at vurdere forsøgsresultaterne i forhold til kendte pesticidforureninger i Københavnsområdet.

### 1.2 Projektbaggrund og -organisation

Københavns Energi (tidligere Københavns Vand) har ved et møde på GEUS den 15. oktober 1999 anmodet GEUS om at udarbejde en revideret projektbeskrivelse til et samarbejdsprojekt med titlen ”Udvalgte pesticiders transportveje og skæbne i sprækket moræneler (umættet zone) i Københavnsområdet”. Det endelige projektindhold og –omfang blev aftalt færdig pr. 1 marts 2000, hvor projektet kunne igangsættes.

Projektet gennemførtes af GEUS i perioden marts 2000 til februar 2002. Projektgruppen består af:

- Bertel Nilsson (projektledelse, hydraulik)
- Jens Aamand (mikrobiologi og BAM analyser)
- Ole Stig Jacobsen (sorption og udvaskningsforsøg)
- René K. Juhler (udvikling af FBA analyser)

I tilknytning til projektets fase 1 er der udført matrix diffusionsforsøg i laboratoriet til bestemmelse af diffusionsparametre for herbicider (inklusiv dichlobenil, BAM og glyphosat) i moræneler fra blandt andet Avedørelokaliteten. Diffusionsforsøgene er udført af forskningslektor Mette Broholm, Miljø og Ressourcer (M&R), DTU og rapporteret i afsnit 3.1.3. Det skal bemærkes at diffusionsforsøgene ikke er en direkte del af det aftalte samarbejdsprojekt, men indgår i Mette Broholm’s ”talentprojekt” finansieret af Statens Teknisk-Videnskabelige Forskningsråd (STVF).

I rapportens afsnit 3.3 er det indledende feltracerforsøg (projektets fase 2) blevet tæt koordineret med forsøgsresultaterne fra et PhD studium ved M&R, DTU, idet lokaliteten i samme periode er anvendt til et PhD studium med titlen ”Præferentiel strømning i umættede porøse medier”, der er udført af PhD-studerende Annette Mortensen under vejledning af professor Karsten Høgh Jensen, E&R/DTU i perioden 1999-2001. PhD studiet blev samfinansieret af Det Strategiske Miljøforskningsprogram (SMP) og GEUS.

Projektet har en følgegruppe bestående af:

- Ann-Katrin Pedersen og Tina Andersen, Københavns Energi
- Christian Ammitsøe, Miljøstyrelsen
- Elsebeth Engsig-Karup, Københavns Amt
- Marianne Jordt, Hvidovre kommune
- Bertel Nilsson, Jens Aamand, Ole Stig Jacobsen og René K. Juhler, GEUS



### 1.3 Tidsplan og økonomi

Aktiviteterne i forbindelse med projektets fase 1 (laboratorieforsøg) kunne ikke igangsættes som planlagt i første halvår af 2000, da det tog længere tid end forventet at opnå myndighedstilladelse til gennemførelse af pesticidfeltforsøget (fase 2 & 3), samt tilladelse til etablering af udgravning (fase 1) på lokaliteten. Forsøgene blev derfor først påbegyndt sommeren 2000. Projektet er samfinansieret af Københavns Energi og GEUS med et samlet budget på 1.5 mill. kroner.

### 1.4 Afholdte projektaktiviteter

Den oprindelige projektbeskrivelse er inddelt i følgende fire faser:

- *Fase 1.* Undersøgelse af glyphosat, dichlobenil og BAM's sorptions og nedbrydningsegenskaber i umættet zone.
- *Fase 2.* Undersøgelse af dichlobenil's skæbne i umættet zone i moræneler ved Avedøre – et kontrolleret feltinjektionsforsøg
- *Fase 3.* Undersøgelse af glyphosat's skæbne i umættet zone i moræneler ved Avedøre – et kontrolleret feltinjektionsforsøg
- *Fase 4.* Vurdering af forsøgsresultaterne i forhold til kendte pesticidforureninger i Københavnsområdet .

Kun tre af de fire faser (fase 1, 2 & 4) afrapporteres i nærværende slutrapport. Aktiviteterne i forbindelse med projektets fase 3 er efter aftale med Københavns Energi ikke blevet afviklet. Begrundelsen for denne ændring er at en immunkemisk analyse for glyphosat mod forventning ikke er blevet færdigudviklet på GEUS inden feltinjektionsforsøget skulle igangsættes i efteråret 2001, hvorfor analysebudgettet for vandkemiske analyser for glyphosat langt ville overstige den aftalte økonomiramme for fase 3. Yderligere skal det bemærkes at vurderingen i forhold til pesticidforureninger i Københavnsområdet (fase 4) begrænses til de regionale aspekter af BAM og dichlobenil forurenede grunde og vandværksboringer i Hvidovre kommune.

## 2. VIDENSSTATUS OG –BEHOV

Forurening af Københavnsområdets grundvand med pesticider er et velkendt problem. Det pesticid der indtil nu har forurenede de fleste vandforsyningsanlæg i Danmark er totalukrudtsmidlet dichlobenil, der indtil udgangen af 1996 blev solgt under handelsnavnene Prefix G, Caseron G og Prefix garden. Dichlobenil's formodede nedbrydningsprodukt 2,6-Dichlorbenzamid (BAM) udgør i sig selv et betydeligt forureningsproblem blandt andet ved kildepladser i Hvidovre kommune. Inden for de sidste år er der gennemført en række forskningsaktiviteter, fx Det Strategiske Miljøforskningsprogram (SMP96): "Pesticider og grundvand" (1996-2000) og Det Tværministerielle Pesticidforskningsprogram (1995-1998). Der eksisterer dog stadig en utilstrækkelig viden om de processer (primært sorption, diffusion og nedbrydning), der har betydning for pesticiders skæbne gennem morænelersdækkerne til grundvandsmagasinerne. Det formodes, at den største tilbageholdelse og omsætning vil finde sted i pløjelaget og i underliggende dæklag (moræneler) fra 1 meters dybde til toppen af grundvandsmagasinet. Processerne i pløjelaget er bedre belyst mens, der i dag er en utilstrækkelig viden om pesticiders transportveje og omsætning i de øvre jordlag (specielt sprækket moræneler). Videngrundlaget i forbindelse med udarbejdelse af strategier for beskyttelse af grundvandsressourcen og vurdering af hvilke arealer som er særlig sårbare i forhold til pesticider i Københavnsområdet er således utilstrækkeligt. Der er derudover behov for at opbygge en bedre forståelse af de processer der styrer nedbrydningen af glyphosat og dichlobenil, således at tidsfaktoren omkring "fortidens synder" kan kvantificeres bedre. I denne sammenhæng er det særligt vigtigt, at forstå under hvilke forhold dichlobenil omdannes til BAM, det enkeltstof der udgør det største grundvandsproblem i Danmark.

### 3. AFHOLDTE LABORATORIEFORSØG (FASE 1)

#### 3.1 Nedbrydning og sorption af glyphosat, dichlobenil og BAM

##### INDLEDNING

Der er blevet udført en række laboratorieforsøg til belysning af de tre herbicider dichlobenil, BAM og glyphosats sorptions og nedbrydningsegenskaber. Undersøgelserne har fokuseret på feltlokaliteten ved Avedøre, hvor jorden under muldlaget består af sprækket moræneler. Formålet med undersøgelserne var, at bestemme potentialet for nedbrydning af dichlobenil og glyphosat i overjorden og den sprækkede moræneler. Det blev undersøgt, om der var forskelle i nedbrydningspotentialet i sediment fra henholdsvis sprække og matrix. Resultater fra laboratorieforsøgene har tidligere været publiceret i forbindelse med et internationalt symposium om pesticiders opførsel i jord og grundvand (Aamand og Jacobsen, 2001)

Karakteristiske kemisk/fysiske parametre for de tre stoffer er givet i tabel 1.

*Tabel 1: Kemisk/fysiske parametre for herbiciderne glyphosat, dichlobenil og BAM*

	Molekyl-vægt (g/mol)	Opløselighed (mg/l)	log K <sub>ow</sub>
glyphosat	169,1	10100 (20°C)	- 2,8
dichlobenil	172,0	14,6 (20°C)	2,70
BAM <sup>1</sup>	201,0	Ikke kendt	0,77

Data fra Tomlin (1994), <sup>1</sup>: Nkagawa et al. (1992)

##### PRØVETAGNING

I forbindelse med en større udgravning (figur 1) blev der konstateret udbredt forekomst af sprækker fra 0,5- 5 m dybde. I muldlaget blev der udtaget prøver i tre dybder (10-15 cm, 25-30 cm og 30-40 cm). I den sprækkede moræneler (ned til 3,90 m) blev der udtaget prøver i flere dybder fra henholdsvis sprække og matrix. Materiale fra sprækkevæggen (den yderste mm) blev udtaget fra blottede sprækker med en steril spatel. I samme dybder, i en afstand af cirka 2 cm fra sprækkerne blev der udtaget matrixsediment.

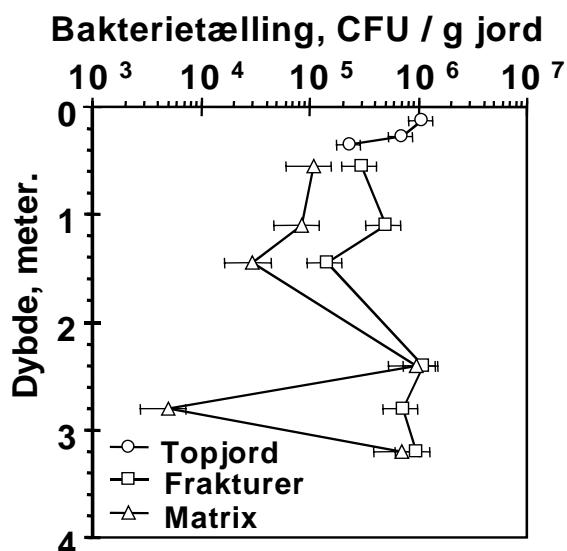


Figur 1: Udgravningen ved Avedøre september 2000.

## RESULTATER OG DISKUSSION

### Mikrobiologiske undersøgelser

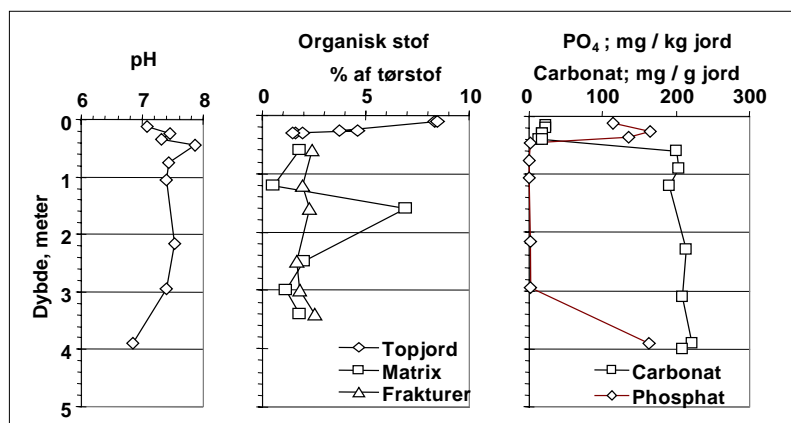
Antallet af bakterier i sedimentet blev talt på to agartyper: R2A og PCA. R2A er velegnet til bestemmelse af bakterier fra næringsfattige miljøer, som foreksempel. sedimenter og grundvand, og det var da også på dette medie at de højeste celletalt blev opnået. Der var en tendens til at celletallene var højere i sediment fra sprækken sammenlignet med sediment fra matrix (figur 2). Overraskende måltet der også et relativt stort antal bakterier i flere af prøverne fra større dybde.



Figur 2: Bakterietælling i profilet bestemt ved pladespredning på R2A medie

### Karakterisering af sedimentprøver

Af figur 3 fremgår det at sedimenternes pH var 7-8 med et maksimum i 0,45 m dybde. Indholdet af organisk kulstof var højt i overjorden faldende til 1,5-2,0 % i dybder under 0,5 m. En undtagelse var matrixsediment udtaget fra 1,5 m dybde, hvor der blev målt et unormalt højt kulstofindhold. Indholdet af fosfat var højt i overjorden (118-163 mg fosfat/ kg jord) faldende til næsten nul i dybder under 0,5 m. I 3,9 m dybde hvor sedimentet er reduceret målt igen fosfat. I modsætning hertil var karbonatindholdet lavt i overjorden mens der i dybden under 0,5 m blev målt cirka 200 mg karbonat / g jord.

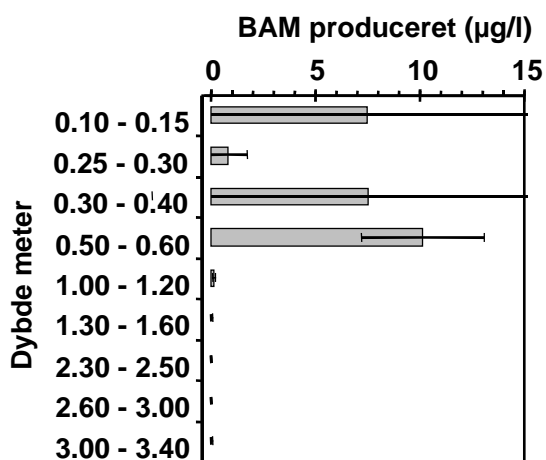


Figur 3: Geokemi i profilen

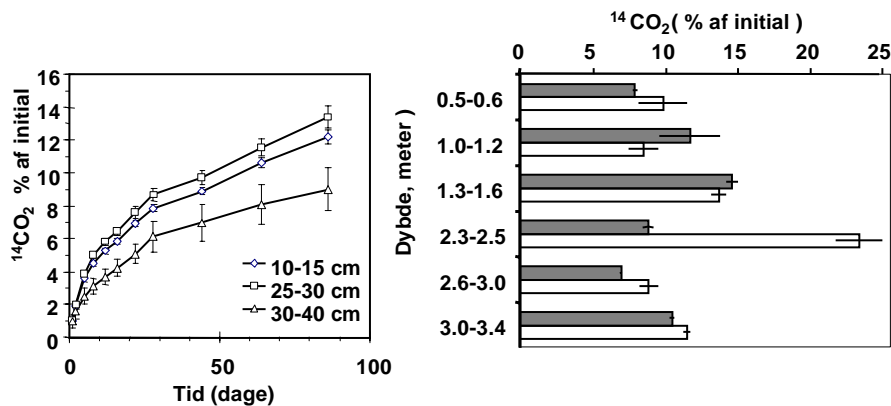
### Omdannelse af dichlobenil til BAM

Potentialet for omdannelse af dichlobenil til BAM blev undersøgt i små flasker med 2 g sediment og 10 ml bufferopløsning. Flaskerne blev tilsat dichlobenil (25 µg/l), og derefter placeret i klimaskab ved 10°C. Til forskellige tidspunkter blev der udtaget prøver, og mængden af dannet BAM blev analyseret ved en immunkemisk metode (Bruun et al., 2000).

Der blev kun observeret omdannelse af dichlobenil til BAM i overjorden (0-45 cm under terræn) og i matrixsediment udtaget i en dybde på 50-60 cm (figur 4). Processen er tilsyneladende en mikrobiologisk proces idet der ikke sås dannelse af BAM i de steriliserede kontrolflasker. Generelt set var der store standardafvigelser på de opnåede resultater og flere undersøgelser er derfor nødvendige for at belyse mekanismen hvormed dichlobenil omdannes til BAM.



Figur 4: Dannelse af BAM i forskellig dybde



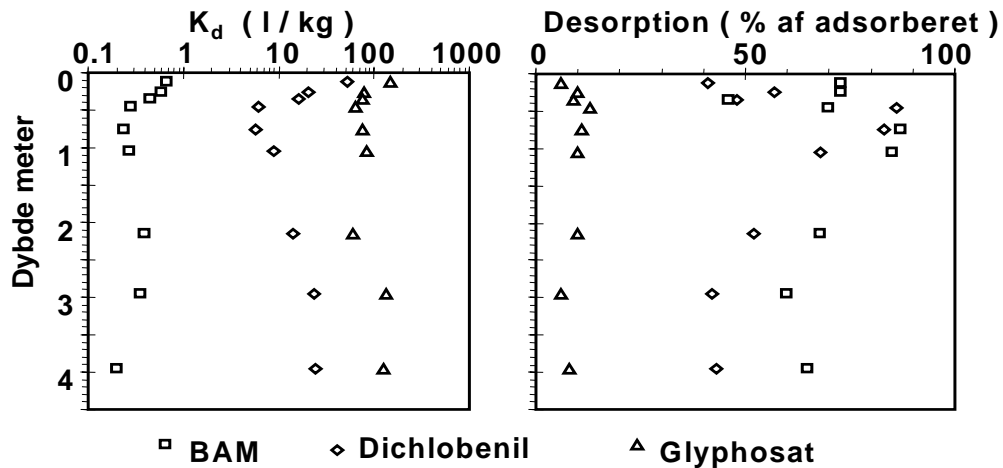
Figur 5: Mineralisering af glyphosat i topjorden (5.tv) og ned gennem profilen (5.th). De grå søjler er data fra matrix, de hvide er fra sprækker

#### Mineralisering af glyphosat

Potentialet for fuldstændig omdannelse af glyphosat til  $\text{CO}_2$  (mineralisering) blev bestemt i små reagensglas med 1 g sediment tilsat  $^{14}\text{C}$ -mærket glyphosat. Reagensglassene blev placeret i små vials indeholdende  $\text{NaOH}$ . Til bestemte tidspunkter blev basen udskiftet, og mængden af  $^{14}\text{CO}_2$  fanget i denne blev bestemt ved væskescintillationstælling. I alle overjordsprøver sås mineralisering af glyphosat (figur 5.tv). Nedbrydningen var hurtigst indenfor de første 5-8 dage, hvorefter omsætningen klingede af. I overjorden sås den maksimale mineralisering af glyphosat i prøver fra 25-30 cm under terræn, hvor 15 % af den tilsatte glyphosat blev omdannet til  $\text{CO}_2$ . Tilsvarende sås der også et potentiale for mineralisering af glyphosat i dybereliggende prøver (figur 5.th). Det største potentiale for glyphosatmineralisering blev observeret med materiale fra sprækkevæggen fra 230-250 cm dybde. Generelt set var der dog ingen tendens til at sprækkevæggen havde et større mineraliseringspotentiale end det omgivende matrixsediment.

#### Sorption af glyphosat, dichlobenil og BAM

Sorptionsmålingerne er udført på friske ikke tørrede bulkprøver fra profilen ved anvendelse af radioaktivt mærkede stoffer (figur 6). Glyphosat er klart det mest adsorptive stof med  $K_d$  værdier på 60-135 l/kg, og samtidig var desorptionen den mindste med værdier omkring 10 %. Sorptionen af dichlobenil var højest i topjorden med et minimum ved overgangen til leren i 50 cm's dybde og derefter stigende mod dybden. BAM viste en meget lille evne til at adsorbere og samtidig en tilsvarende stor evne til at desorbere.



Figur 6: Beregnede  $K_d$  værdier for de tre pesticider (til venstre) og den andel der kan desorbere efterfølgende (til højre)

#### Umættet zone transportforsøg med intakte kolonner

I udgravningen blev der udtaget 9 uforstyrrede jordsøjler til forsøg hvor pesticidernes transport under realistiske nedbørsbetingelser blev bestemt. Søjlerne blev udtaget i tre dybder: 0-25 cm, 50-75 cm og 110-135 cm under terræn. Søjlerne var 10 cm i diameter og blev udstyret med et bundstykke med en stålstuds og over dette et 0,5 mm tyk polypropylen-net således at der kan foregå en uhindret dræning af søjlerne. På studsens var monteret en 50 cm lang teflonslange tilsluttet en fraktionsopsamler, hvorved der opnås et konstant sug på 50 hPa. Søjlerne blev inkuberet ved 10° C og der blev tilført en blanding af steriliseret postevand og millieQvand (1:3) i portioner svarende til 5 mm nedbør hver 3.-4. dag. Hertil blev anvendt en computerstyret doseringspumpe med en flux på 5 mm/h (Figur 7). Der blev opsamlet fraktioner af perkolatet, hver svarende til 2 mm nedbør. Overfladen på søjlerne blev dækket med et cirka 1 cm tykt lag syrevasket grus (korndiameter 3 mm) for at undgå ophvirvling af overfladen under vandtilsætning. De tre pesticider blev tilsat i en koncentration på 1 mg/l. Pesticiderne var  $^{14}\text{C}$ -mærkede og i alt tilsattes cirka  $10^5$  Bq/l radioaktivt stof. Derudover tilsattes 500 mg Cl/l som passiv tracer. Tilsætningspulsene svarede 15 mm nedbør (50 ml) som applikeredes over 30 min.



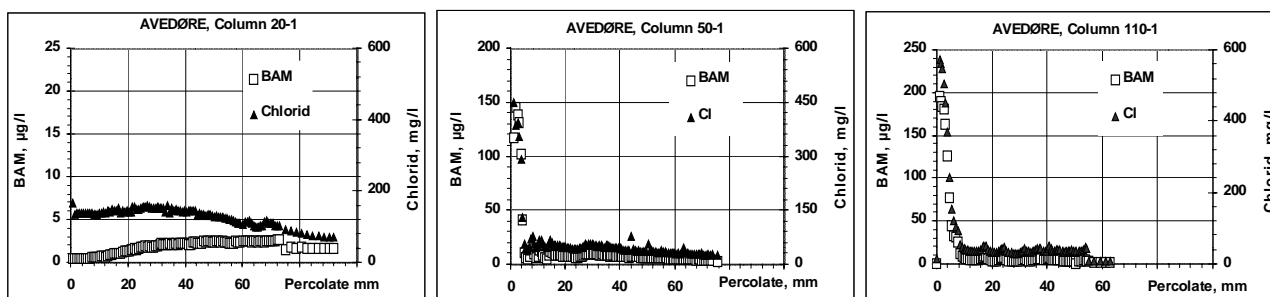
Figur 7: Inkubation af intakte jordsøjler ved 10° C til studie af transport af pesticider.

Forsøgene viste en helt markant forskel på transporten for de tre stoffer. Som det fremgår af figur 8 er transporten af BAM og klorid gennem topjorden meget langsom, hvilket tyder på at der ikke i denne søjle finder præferentiel strømning sted og samtidig at dispersiviteten er rimelig stor. Fra de første cirka 100 mm nedbør udvaskedes kun cirka 13 % af den tilførte BAM, se tabel 2. Derimod finder der en meget stor sprække-/makroporetransport sted i både den 50 og 110 cm dybe søjle, idet såvel klorid som BAM transporteredes gennem søjlen med næsten samme store hastighed indenfor de første 10 mm nedbør. Indenfor forsøgsperioden udvaskedes mellem 73 og 76 % af den tilførte mængde. Den maksimale koncentration der blev målt var på cirka 240 µg BAM / l. For dichlobenil forsøget sås en tydelig top umiddelbart efter tilsætningen som falder sammen med klorid gennembruddet, figur 9. I søjlen fra 110 cm's dybde er der dog ikke noget hurtigt gennembrud, men en langsom stigning gennem forløbet. I de to øverste søjler sås en tilsvarende jævn stigning efter cirka 20 mm nedbør. Årsagen til denne jævne stigning kunne tolkes som at en meget stor del af dichlobenilen er blevet sorberet i jorden og at den derefter langsom omdannes til BAM, der efterfølgende frigives. I de søjler der blev tilsat dichlobenil var udløbskoncentrationen generelt set meget lille (0,1-0,8 µg/l). Den samlede udvaskning var mellem 0,2 og 1,7 % af den tilførte mængde dichlobenil, tabel 2. Da der i forsøget blev anvendt <sup>14</sup>C-mærket pesticid, er det ikke muligt at skelne dichlobenil fra BAM og det kan derfor ikke udelukkes at en del af den udvaskede radioaktivitet skyldes BAM dannet i søjlerne.

Tabel 2: Den procentuelle udvaskning af de tilsatte pesticider efter cirka 100 mm nedbør (40 dage)

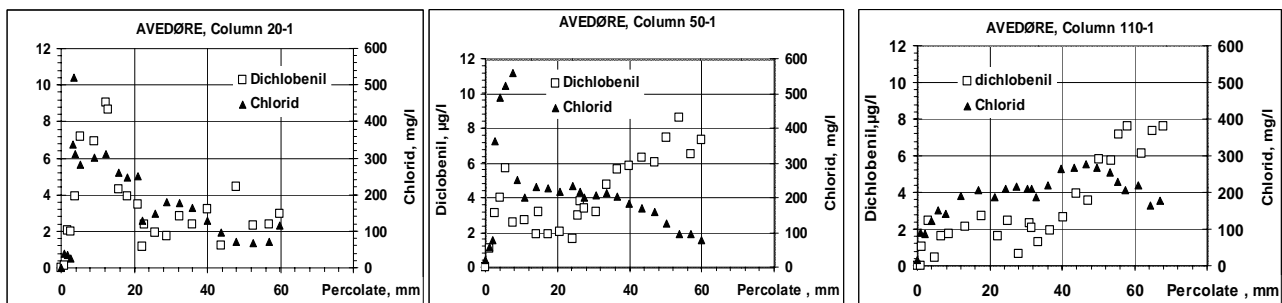
Pesticid \ Søjledybde	0-20 cm	50-75 cm	110-135 cm
BAM	13	73	76
dichlobenil	0,22	1,7	1,6
glyphosat	0,3	0,5	0,8

For glyphosat vedkommende ses at der sker en meget stor tilbageholdelse i topjorden og der jævnt gennem forsøget udvaskes koncentrationer på 2 til 4 µg/l, figur 10. Efter 100 mm nedbør er således kun udvasket cirka 0,3 %. I de to dybere søjler var der en klar top i starten på op til 25 µg / l som kan skyldes præferentiel strømning. Efter dette gennembrud var der som i topjorden kun en langsom transport generelt med koncentrationer under 5 µg / l. Totalt udvaskedes mellem 0,5 og 0,8 % af den tilførte mængde.

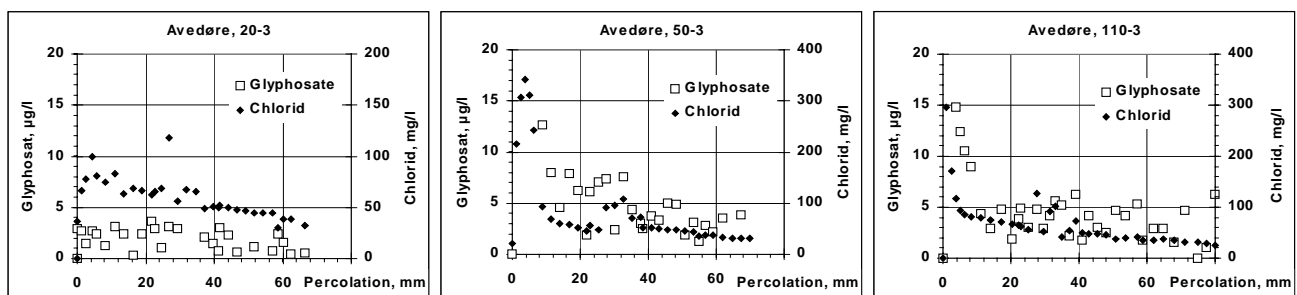


Figur 8: Gennembrudskurver for BAM i henholdsvis 20 (venstre), 50 (midt) og 110 (højre) cm's dybde.





Figur 9: Gennembrudskurver for dichlobenil i henholdsvis 20 (venstre), 50 (midt) og 110 (højre) cm's dybde.



Figur 10: Gennembrudskurver for glyphosat i henholdsvis 20 (venstre), 50 (midt) og 110 (højre) cm's dybde.

## AFSLUTTENDE BEMÆRKNINGER

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. Det er dog ikke alle sprækker, der er hydrologisk aktive (Vinther et al., 1999) og det er muligt at en identifikation af aktive sprækker vil give et endnu højere bakterietal.

Generelt set var der et potentiale for mineralisering af glyphosat i alle dybder. Dette var overraskende, da tidligere undersøgelser med andre pesticider har vist at specielt overjord har det største potentiale for pesticidmineralisering. Ved Avedøre er der dog målt relativt høje bakterietal også i større dybde, hvilket kan forklare at nedbrydningen ikke kun er knyttet til overjorden. Det er tidligere vist at mikroorganismene kan udnytte glyphosat som en fosforkilde (Dick og Quinn 1995) og da der blev målt uorganisk fosfat i overjorden er det muligt at mikroorganismene foretrække denne fosfat frem for glyphosat. På den anden side har overjorden også et højt indhold af organisk kulstof, der kan fungere som kulstofkilde for mikroorganismene og dermed også stimulere en generel omsætning af glyphosat.

I modsætning til glyphosat var omsætningen af dichlobenil til BAM alene knyttet til overjorden og det øverste sediment. Processen er sandsynligvis mikrobiel, men flere undersøgelser er nødvendige for at belyse de miljøfaktorer der er styrende for proceshastigheden. Selvom anvendelse af

dichlobenil i dag er forbudt er stoffet fundet i mange overjorde. Sammenlignet med dichlobenil er BAM meget mobilt og udvaskning af BAM fra overjorde vil i mange år være en trussel for grundvandets kvalitet.

Glyphosat er klart mere adsorberende og mindre desorberende end dichlobenil og BAM. Sorptionen af dichlobenil er hovedsagelig knyttet til topjorden samt dybere dele af jordprofilen ved Avedøre mens BAM viste meget lille evne til sorption. De bestemte Kd værdier for de tre stoffer er i god overensstemmelse med hvad er bestemt ved andre undersøgelser. Transporthastigheder for de tre stoffer ved udvaskningsforsøg med de tre stoffer viste hurtige transporttider og store massegenfindinger af BAM inden for forsøgsperioden. Generelt udvaskes både dichlobenil og glyphosat i ringere grad end BAM grundet en væsentlig større sorption af begge pesticider.

### 3.2 Hydrauliske laboratorieforsøg på lerkerner

Kerneprøverne udtaget fra henholdsvis 1, 2, 3 og 4 meters dybde er blevet udtaget med det formål at karakterisere Avedøre-lerens matrix (tabel 3). Texturanalyser viser høje lerindhold med følgende kornfraktionsfordeling: 21-26 vægt % ler, 33-38 vægt % silt, 34-40 vægt % sand og 2-6 vægt % i grus. Totalporøsiteten aftager fra 0,29 i 1,0 m dybde til 0,23 i 4 m dybde. Den mættede hydrauliske ledningsevne af lermatrixen er bestemt til  $4,0 \times 10^{-9}$  m/s i 1 m dybde til  $2,9 \times 10^{-10}$  m/s i 4 m dybde. Retentionskarakteristikken af lerkernerne blev bestemt ved dræningsforsøg i GEUS's kerneanalyse laboratorium. Overordnet set kunne lermatrixen på de fire lerkerner kun i meget begrænset omfang drænes selv ved relativt høje tensionsforhold. Ved 2,8 meters sug kunne kernen fra 1 m's dybde kun drænes til 97,1 % vandmætning. Ved 11 m's sug var residualmætningen i kernen fra 1 m's dybde på 87,3 % og mellem 92 % og 96 % for de kerner udtaget i de øvrige tre dybder. Kerneanalyseforsøgene viser således, at Avedørelerens matrix sandsynligvis vil være nærmest vandmættet igennem hele året. Den umættede zones udtørring vil primært være knyttet til afdræning af sprække-/makroporesystemerne på Avedørelokaliteten.

Tabel 3: Hydrauliske laboratorieforsøg og texturanalyse på kerneprøver

Dybde [m]	Hydraulisk ledningsevne [m/sec]	Total Porøsitet %	Texturanalyse			
			Ler (%)	Silt (%)	Sand (%)	Grus (%)
1,0	$4,0 \times 10^{-9}$	29,5	26,4	37,5	34,4	1,7
2,0	$6,0 \times 10^{-10}$	25,8	25,7	34,9	36,3	3,1
3,0	$1,2 \times 10^{-9}$	26,9	22,3	34,7	39,4	3,6
4,0	$2,9 \times 10^{-10}$	22,9	21,2	33,0	40,3	5,5

### 3.3 Matrixdiffusion af BAM, dichlobenil og glyphosat ved laboratorieforsøg

#### INDLEDNING

I sprækkede lavpermeable aflejringer tilbageholdes opløste stoffer, herunder herbicider ved matrix diffusion. Matrix diffusion er således en vigtig parameter i vurderingen af den potentielle risiko for forurening af drikkevandsmagasiner med herbicider. Diffusionsparametre for herbicider i moræneler er stort set ukendte.

Der er udført laboratorieforsøg til belysning af matrixdiffusion af udvalgte herbicider. Resultaterne fra 2 danske feltlokaliteter i henholdsvis Avedøre og Ringe er præsenteret i nærværende afsnit. Resultaterne fra Ringe-undersøgelsen er medtaget hér for at kunne perspektivere matrix diffusionsraterne bestemt på Avedøre leren til øvrige danske lerlokaliteter. I dette afsnit fokuseres på glyphosat, dichlobenil og BAM.

Formålet med undersøgelserne var at bestemme effektive diffusionsparametre for udvalgte herbicider i moræneler, med henblik på bedre at kunne vurdere tilbageholdelsen af herbicider under nedsivning gennem sprækker i moræneler.

#### MATERIALER OG METODER

Matrix diffusion af glyphosat, dichlobenil og BAM er undersøgt i laboratorieforsøg med intakte lerkerner udtaget i rustfri stålør (diameter 7 cm, længde 10 - 20 cm) fra 2 danske feltlokaliteter Ringe og Avedøre. Udvalgte fysisk/kemiske parametre for de tre herbicider er vist i tabel 4.

I Ringe er såvel matrix som sprækker i moræneleren oxiderede. I 6 meters dybde, hvor kernerne er udtaget er sprækkerne fortrinsvis vertikale med en indbyrdes afstand på cirka 10 cm. Her er kernerne udtaget med lodret orienterede prøvetagningsør så disse så vidt muligt vil repræsenterer matrix mellem sprækkerne. I Avedøre er redoxgrænsen fra boringer og udgravninger fastlagt til 3 – 3,3 meter under terræn i området. Kernerne er udtaget umiddelbart under redoxgrænsen, hvor lermatrixen er reduceret. I de udtagne kerner er der ikke observeret oxidation af sprækkerne. I denne dybde er udviklet en fortrinsvis vertikal opsprækning med en indbyrdes afstand mellem sprækkerne på kun cirka 2 cm. Kernerne er udtaget horisontalt, det vil sige at kernerne er orienteret vinkelret på den dominerende sprækkerretning med henblik på at undgå/minimere indflydelsen af sprækkerne på bestemmelsen af matrixdiffusionen.

Tabel 4: Karakterisering af moræneler fra de 2 feltlokaliteter i Ringe og Avedøre.

Parameter	Ringe	Avedøre
Dybde (meter under terræn)	6	3
Total porøsitet (%)	27,5	26,9
pH	7,8	7,4
organisk stof (%)	0,02	0,14
Specifikt overfladeareal (m <sup>2</sup> /g)	10	13,3
Kornstørrelse (%)		(Jævnfør tabel 3)
Grus og småsten (bulk)	5	1,7-5,5
Sand and groft silt / sand	50	34-40
Fint silt / silt	43	33-37,5
Ler	7	21-26
Ombyttelige baser (meq/100g)		
CEC	6,56	4,80
Ca og CaCO <sub>3</sub>	8,57	5,45
Mg	0,30	2,50
Na	0,09	0,06
K	0,20	0,17
Lermineralogi	smectit vermiculit illit kaolinit	Illit Vermiculit Kaolinit Chlorit Smectit

Det skal bemærkes at sprække/matrix fordelingen i prøverne der er udtaget i ca. 3 m's dybde i Avedøre ikke er repræsentative for fordelingen af sprække/matrix noget andet sted i det overliggende morænelersprofil. Dette skyldes at sprækkerne, og specielt de horisontale sprækker, er langt bedre udviklet fra cirka 1,25 – 2,75 meter under terræn. Generelt set vil koefficienten for matrixdiffusionen bestemt i 3 meters dybde også gælde for de mere opsprækkede dele af lagserien ovenover, men for at kunne ekstrapolere forsøgsresultaterne såvel lokalt som regionalt behøves en numerisk strømnings- og stoftransport model anvendt der tager højde for sprække/matrix strømning.

#### *Forsøg med BAM og dichlobenil*

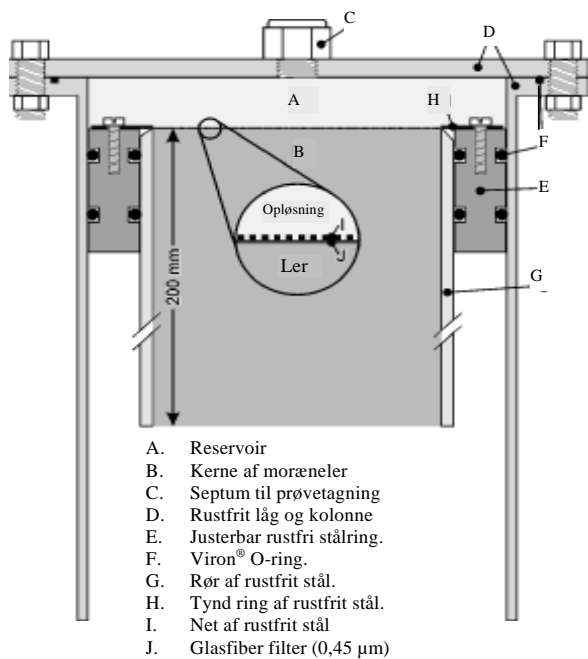
Lerkernerne blev placeret i kontakt med et reservoir med nær konstante koncentrationer af herbiciderne i perioder på 1 (BAM) til 4 (dichlobenil) måneder. Bromid tilsattes som tracer de sidste 14 dage. Den eksperimentelle opstilling er vist i figur 11 og er nærmere beskrevet i Broholm et al. (1999). Lerkernerne blev prøvetaget efterfølgende (2-5 mm tykke skiver), ekstraheret med methanol, inddampet og analyseret ved højtryks væske chromatografi (HPLC) for herbiciderne og ved ion chromatografi (IC) for bromid.

#### *Forsøg med glyphosat*

Lerkernerne blev placeret i kontakt med et reservoir med <sup>14</sup>C-mærket glyphosat og bromid i vandig opløsning. Ændringen i glyphosat- og bromidkoncentration med tiden blev målt. Vandprøverne

måltes ved scintillationstælling for  $^{14}\text{C}$ -glyphosat og desuden for bromid. Som kontrol blev udført forsøg i tilsvarende opstilling med en lukket rustfrit stålkæbe.

Effektive diffusionsparametre blev udledt fra dataene ved hjælp af analytiske modeller baseret på Ficks lov (se teoriafsnit). Sorptionskoefficienter for dichlobenil og BAM på de enkelte lerkerner er bestemt ud fra forholdet mellem herbicid- og bromidkoncentrationerne i prøven fra leroverfladen. Sorptionskoefficienter for glyphosat er bestemt i batchforsøg med materiale fra kernen (i passende stor afstand fra den eksponerede overflade) samt materiale udtaget i samme dybde på lokaliteten.



Figur 11: Forsøgsopstilling for diffusionsforsøg.

## TEORI

En-dimensional diffusion for et sorberende stof i et homogent porøst medie kan beskrives med Ficks anden lov:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e^* \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad \text{Fejl! Ukendt argument for parameter.}$$

hvor  $C$  er koncentrationen af stoffet i porevandet i matrix ( $\mu\text{g/l}$ ),  $t$  er tid (s),  $D_e^*$  er den effektive diffusionskoefficient ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) for det sorberende stof, og  $z$  er afstanden fra kilden (cm). Den effektive diffusionskoefficient for et sorberende stof er:

$$D_e^* = \tau D / R \quad \text{Fejl! Ukendt argument for parameter.}$$

hvor  $D$  er den frie diffusions koefficient for stoffet i vand ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $R$  er retardations faktoren for diffusionen af reaktive stoffer i matrix, og  $\tau$  er den "tilsyneladende tortuositets" faktor.  $\tau$  defineres som  $D_e/D$ , hvor  $D_e$  er den effektive diffusions koefficient for et ikke-reaktivt stof (f.eks. bromid) i det porøse medie (her moræneler matrix).  $D$  værdier for herbiciderne er estimeret ud fra følgende udtryk rapporteret af Haydek & Laudie (1974):

$$D = \frac{13,26 \cdot 10^{-5}}{\eta_w^{1,14} V_B^{0,589}} \quad \text{Fejl! Ukendt argument for parameter.}$$

hvor  $\eta_w$  er vands viskositet (1.307 cp) ved  $10^\circ\text{C}$  og  $V_B$  er LaBas molære volumen baseret på molekyle strukturen for herbiciderne ( $\text{ml}/\text{mol}$ ). For bromid er anvendt en rapporteret  $D$  værdi ( $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , (Lide, 1992)) ved  $25^\circ\text{C}$  korrigeret for temperatur og ændring i vands viskositet som følge af temperaturforskelle ( $1,28 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  ved  $10^\circ\text{C}$ ).

Da LaBas volumen for fosfat er ukendt, er følgende udtryk i stedet anvendt til estimation af  $D$  for glyphosat (Worch, 1993):

$$D = 3,595 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{T}{\eta_w \cdot M^{0,53}} \quad 4$$

hvor  $M$  er stoffets molvægt ( $\text{g}/\text{mol}$ ) og  $T$  er temperaturen ( $\text{K}$ ).

Lineær sorption antages typisk ved diffusions modellering. Retardation af herbicidernes diffusion er forårsaget af sorption til den faste fase af matrix. Ved lineær sorption kan sorptionen repræsenteres ved den lineære sorptionskoefficient  $K_d$  ( $\text{l}/\text{kg}$ ). Retardationsfaktoren er da:

$$R = 1 + (\rho/\phi) K_d \quad 5$$

hvor  $\rho$  er tør bulkdensiteten ( $\text{kg}/\text{l}$ ) og  $\phi$  er porøsiteten af matrix.

### **Forsøg med dichlobenil og BAM**

Hvis koncentrationen af herbicider i den fjerne ende af lerkernen er nær nul, reservoir koncentrationen er konstant, og sorptionsisothermerne er lineære, er den en-dimensionale løsning til ligning (1) for den udførte type eksperimenter (Johnson et al., 1989):

$$\frac{C}{C_o} = 1 - \frac{z}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \exp\left(\frac{-D_e n^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \quad 6$$

hvor  $C_0$  er koncentrationen af herbicid i vandfasen ved leroverfladen svarende til koncentrationen i reservoiret ( $\mu\text{g/l}$ ) og  $L$  er længden af lerkernen.

Hvis sorptionsisothermerne er lineære som antaget ovenfor, er den totale koncentration  $C_t$  (opløst + sorberet stof,  $\mu\text{g/kg}$  bulk):

$$C_t = \phi C + \rho K_d C \quad 7$$

og

$$C_t / C_{t0} = C / C_0 \quad 8$$

hvor  $C_{t0}$  er den totale koncentration ved leroverfladen ( $\mu\text{g/kg}$  bulk).

#### *Forsøg med glyphosat*

Hvis koncentrationen af herbicider i den fjerne ende af lerkernen er nær nul, koncentrationen i porevand ved overfladen svarer til reservoir koncentrationen, sorptionsisothermerne er lineære og der fjernes et meget lille volumen ved prøvetagning, er den en-dimensionale løsning til ligning (1) for den udførte type eksperimenter (VanRees et al., 1991):

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(\frac{\phi R D_e t}{h^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\phi \sqrt{R D_e t}}{h}\right) \quad 9$$

#### **Massetab**

Massetab ( $M_t$  ( $\mu\text{g}$ )) af et stof ved matrix diffusion fra en glat, parallel-flade sprække med konstant stofkoncentration ( $C_0$ ) kan beregnes af Parker et al. (1994):

$$M_t = \phi C_0 \frac{4}{\pi^{1/2}} (R D \pi t)^{1/2} \quad 10$$

Massetabet ved matrix diffusion er her et udtryk for tilbageholdelsen af herbicider under transport i sprækket moræner.

## RESULTATER OG DISKUSSION

#### *Forsøg med BAM og dichlobenil*

For BAM i ler fra begge lokaliteter lå variationen i koncentrationerne i opløsningen i reservoiret indenfor den analytiske variation ( $< 10 - 20\%$  fra den i udgangsopløsningen målte koncentration).

Dichlobenil blev sorberet kraftigere end umiddelbart forventet i ler fra Avedøre, hvorfor frekvensen for udskiftning af reservoiret i en periode var utilstrækkelig med betydelige fald i reservoirkoncentration mellem hver udskiftning (hver 1 - 2 uger) til følge (specielt perioden 20 – 50 dage). De sidste 14 dage, hvor udskiftning af hensyn til bromid skete oftere var koncentrationerne stabile, hvorfor den bestemte sorption for dichlobenil anses for korrekt. Ved behandlingen af data fra lerkernerne er gennemsnittet af de i reservoiret målte koncentrationer anvendt. Bromidresultater for kernen fra Ringe anvendt til forsøg med dichlobenil indikerede desværre, at der tilsyneladende har været en lækage eller sprække resulterende i flow i kernen. Alle dichlobenil diffusionsresultater er således behæftet med stor usikkerhed.

Målte diffusionsprofiler for dichlobenil og BAM i moræner fra Avedøre er illustreret i figur 12 - 13. Fittede og beregnede diffusionsprofiler er også vist i figurene for sammenligning. Dataene stemmer relativt godt overens med forventede diffusionsprofiler. Specielt når den naturlige geologiske variation i moræner med hensyn til porøsitet (som følge af kornstørrelsesfordeling) og parametre af betydning for herbicidernes sorption tages i betragtning er profilerne – specielt for BAM - meget overbevisende.

De målte  $K_d$  og  $D_e^*$  værdier for dichlobenil og BAM, samt  $\tau$  for de respektive lerkerner bestemt ud fra den målte  $D_e$  for bromid, er givet i tabel 5. Der foregår fortsat bearbejdning og analyse af dataene og endnu en lokalitet vil blive undersøgt, derfor er data angivet som foreløbige. For sammenligning er  $D$  værdier beregnet ud fra målingerne såvel som estimerede  $D$ -værdier (ligning 3).  $K_d$  – værdier for herbiciderne målt ved simple indledende batchforsøg med moræner fra Ringe samt fra Avedøre (fra tidligere afsnit, figur 6) er også givet i tabel 4.

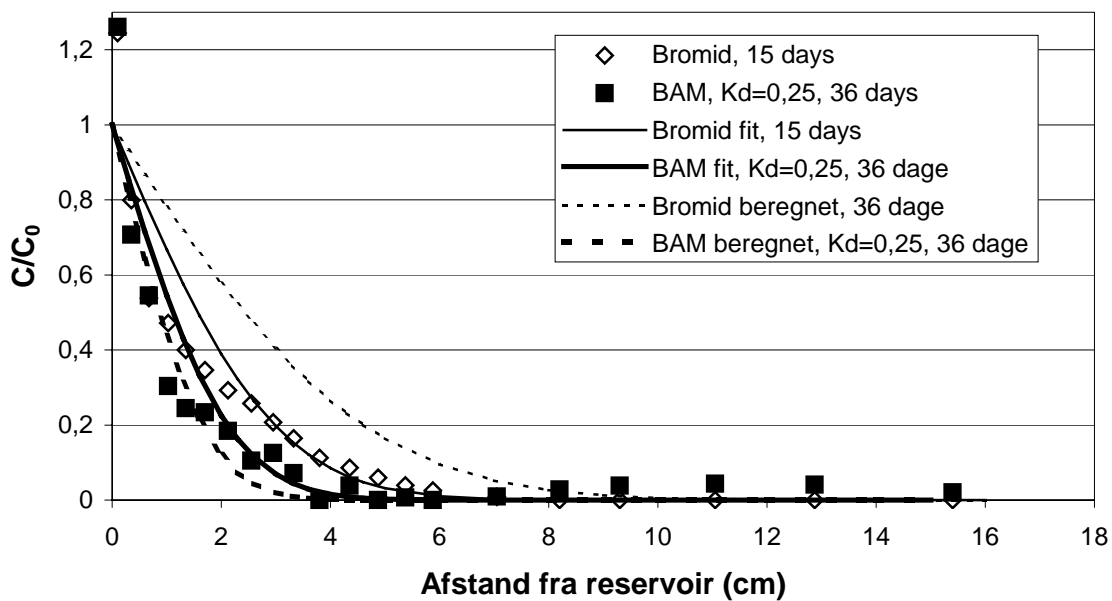
Tabel 5: Foreløbige resultater fra diffusionsforsøgene med BAM og dichlobenil.

Herbicide	Lokalitet	$\tau$ målt	$K_d$ målt (l/kg)	$K_d$ batch (l/kg)	$D_e^*$ målt ( $10^{-7}$ cm <sup>2</sup> /s)	$D$ "målt" ( $10^{-6}$ cm <sup>2</sup> /s)	$D$ (lign. 3) ( $10^{-6}$ cm <sup>2</sup> /s)
BAM	Ringe	0,5	0,07	0,0	2,1	4,2	4,6
BAM	Ringe	0,14	0,07	0,0	4,1	4,2	4,6
BAM	Avedøre	0,16	0,25	~0,3 <sup>3</sup>	4,4	7,6	4,6
dichlobenil <sup>1</sup>	Ringe	1 <sup>1</sup>	2,60	(0,6)	2,4 <sup>1</sup>	4,8	4,8
dichlobenil <sup>2</sup>	Avedøre	0,11	2,90	~25 <sup>3</sup>	0,50	9,9	4,8
dichlobenil <sup>2</sup>	Avedøre	0,2	3,65	~25 <sup>3</sup>	0,47	6,4	4,8

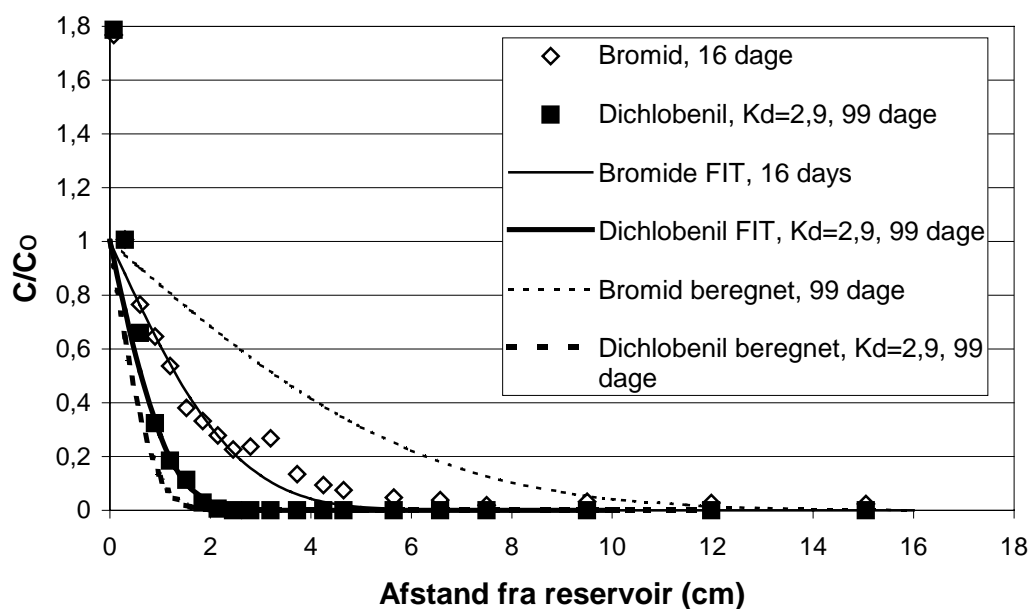
<sup>1</sup>: Tegn på flow i kerne, <sup>2</sup>: Varierende reservoir koncentration, <sup>3</sup>: data fra figur 6, ( ): usikker værdi

$D$  værdierne beregnet ud fra de målte data er af samme størrelsesorden som de beregnede værdier. Tilsvarende er der kun lille forskel på beregnede og målte diffusionsprofiler, når målte  $\tau$  og  $K_d$  værdier anvendes ved beregningerne. Den naturlige variation i tortuositet af





Figur 12: Diffusionsprofil for BAM i moræner fra Avedøre.

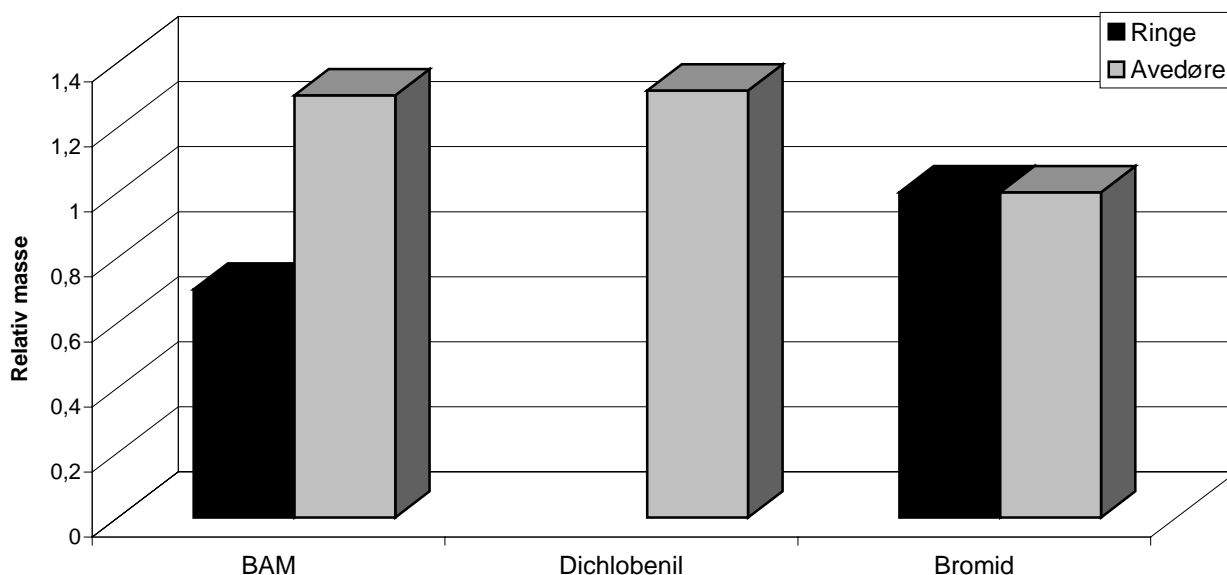


Figur 13: Diffusionsprofil for dichlobenil i moræner fra Avedøre.

moræneleren ses fra diffusionsprofilerne for bromid at være større. Tilsvarende kan den naturlige variation i parametre af betydning for sorptionen af herbiciderne give anledning til variation i den effektive diffusionskoefficient for de herbicider som sorberes.

For BAM observeres god overensstemmelse mellem  $K_d$  udledt fra diffusionsforsøg og  $K_d$  målt i batch sorptionsforsøg, hvorimod dichlobenil udledt fra diffusionsforsøg er noget lavere end målt i batch sorptionsforsøg for Avedøre ler. Årsagen er ukendt.

Den totale masse af BAM og dichlobenil der tabes fra opløsningen i sprækkerne (på 100 dage, baseret på resultater fra diffusionsforsøg) ved konstant koncentration relativt til bromid massetab er illustreret i figur 14. Det relative massetab kan opfattes som udtryk for retardationen af herbiciderne relativt til bromid under transport gennem sprækker i moræneler. Det skal bemærkes at massetabet for BAM og dichlorbenil er af samme størrelsesorden for Avedøre-leren. Baseret på batch sorptionsforsøg (figur 6) var et større massetab for dichlobenil forventet.



Figur 14: Relativt massetab af BAM og dichlobenil normeret i forhold til bromid fra sprækker ved matrixdiffusion.

#### Forsøg med glyphosat

I batch sorptionsforsøg blev konstateret kraftig sorption af glyphosat. Der blev målt  $K_d$  – værdier for Ringe og Avedøre leren på henholdsvis 92-190 l/Kg og 142-542 l/Kg. Dette er i god overensstemmelse med  $k_d$  værdierne vist i figur 6.

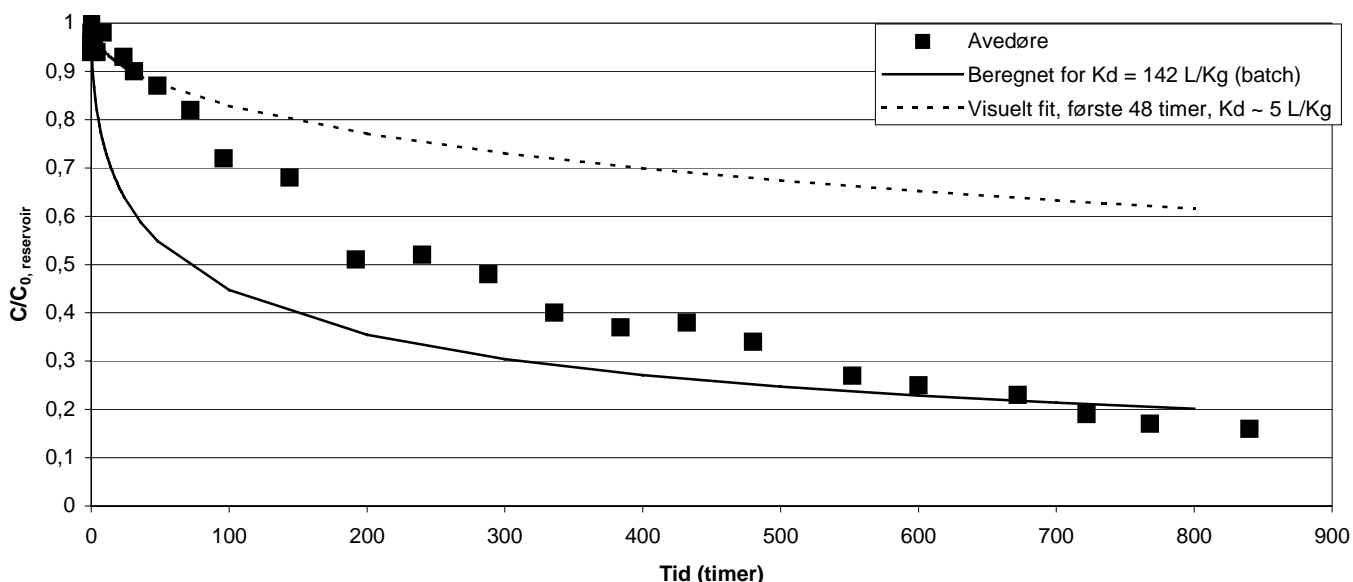
For glyphosat er den beregnede fri diffusionskoefficient i vand  $D = 5,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  (ligning 4).

Resultaterne for diffusionsforsøg med glyphosat i moræneler fra Avedøre er vist i figure 15. Det beregnede profil for bromid er baseret på en antagelse om at værdien for tortuositeten svarer til

porositetsværdien (hvilket er indenfor det målte område (tabel 5)). For bromid observeres god overensstemmelse med data, hvorfor denne antagelse er brugt ved modellering af glyphosat profilerne.

Det bemærkes at kontrollforsøget viser konstant koncentration de første cirka 250 dage, hvorefter der sker et fald i koncentrationen af glyphosat. Årsagen til faldet i koncentration i kontrollen er sandsynligvis nedbrydning (på trods af  $\text{HgCl}_2$  tilsætning), idet der kunne konstateres  $^{14}\text{CO}_2$  i reservoiret i kontrollen. I de to test forsøg med lerkerner sås kun forsvindende  $^{14}\text{CO}_2$  koncentrationer i reservoirene til slut. Der er således ikke tegn på tab af glyphosat af betydning ved sorption til opstillingen eller ved nedbrydning i test-forsøgene.

De målte diffusionsprofiler for glyphosat følger især for Avedøre ikke det forventede forløb for matrix diffusion og stemmer slet ikke med den baseret på batchforsøg forventede kraftige sorption til moræneler. Det initiale fald i koncentration er langt mindre end forventet, og der blev set et fortsat langsommere fald over tid.



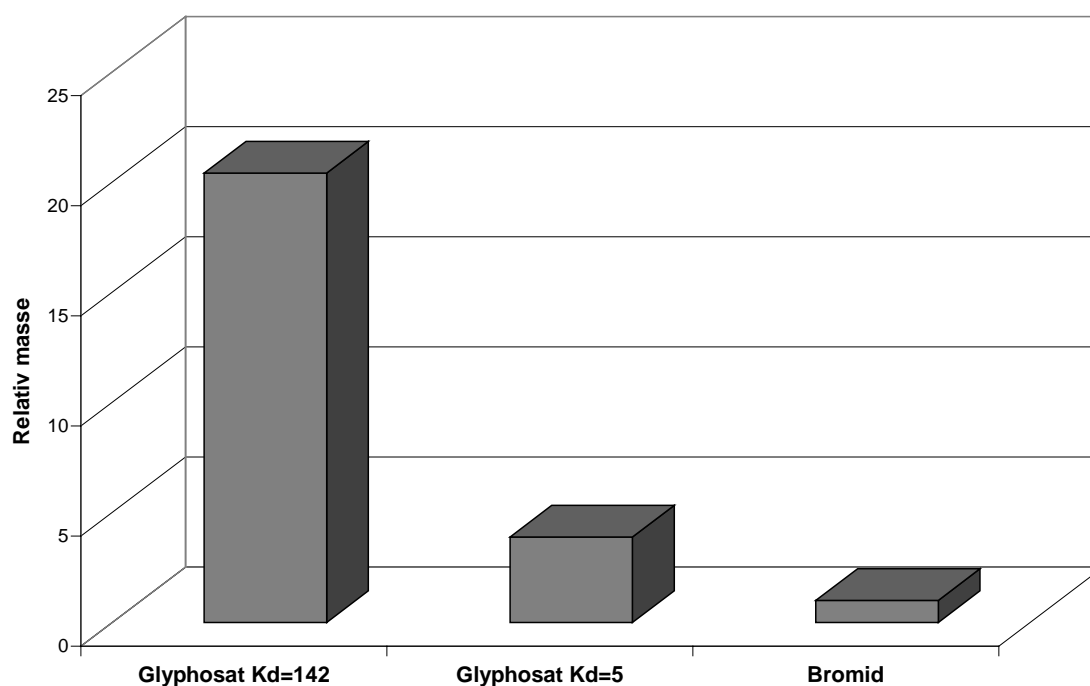
Figur 15: Diffusionsprofil for glyphosat (koncentration i reservoir relativ til initial koncentration mod tid) diffusion til Avedøre morænelers matrix.

En mulig forklaring på lavere sorption af glyphosat i diffusions- end sorptionsforsøg kan være at sorptionssites for glyphosat ikke er tilgængelige i den intakte matrix. Glyphosat sorberer især til lerminerale eller metaller associeret til lerminerale (Parker et al., 1994; Glass, 1987; McConnel and Lloyd, 1985). Glyphosat er en zwitter-ion, som kan dissociere, med pKa værdier <2; 2,32; 5,86 og 10,86. Ved pH 7 - 8 er glyphosat en anion med 3 negative "sites". Lerminerale er ofte negativt ladede. Derfor vil der være et lag af vand tæt på partiklerne hvor anioner frastødes – et såkaldt dobbeltlag. Anion eksklusion opstår, når porer er så små, at dobbeltlaget fra lerpartikler overlapper og fylder porerne med et negativt potentiale, hvorved anioners (som glyphosat) adgang til porerne

reduceres (Piccolo et al., 1994). Da glyphosat særligt sorberer til lerminerale eller metaller associeret med lerminerale er stoffets sorption muligvis særligt følsomt overfor anion eksklusion.

Når lerkerners frie overflade eksponeres til et reservoir med vand, kan leren (afhængigt af lermineral typer) ekspandere. Bromiddata fra kernerne fra kontrolforsøget (udført for BAM og dichlobenil) indikerer at lerkernerne fra Ringe og særligt fra Avedøre ekspanderer (øget porevolumen og dermed øget bromidindhold). Det er uvist, om ekspansionen af leren vil bevirke at anion eksklusion ikke længere optræder. Men dette ville kunne forklare, at der langsomt sker et større tab ved matrixdiffusion af glyphosat fra reservoiret. Analyser af ekstrakter af prøver fra kernerne indikerer, at langt størstedelen af glyphosatmassen er relateret til området nærmest den eksponerede flade, hvilket ikke er i modstrid med antagelsen om ekspansion og dermed tilgængelighed af ellers utilgængelige sorptionssites. I sprækker i naturlige aflejringer (in-situ) er mulighederne for ekspansion meget begrænsede på grund af sprækkernes lille åbnetur.

Forskellen i massetab bestemte ud fra de meget forskellige  $K_d$ -værdier, der er målt ved batch sorptionsforsøg hhv. udledt af diffusionsforsøg ved kurvefit (48 timer) er illustreret i figur 16 for Avedøre leren.



Figur 16: Relativt massetab af glyphosat nomeret i forhold til bromid fra sprækker ved matrixdiffusion. Massetabet af glyphosat er beregnet på basis af  $K_d$  værdier bestemt ved batch-sorptionsforsøg ( $K_d=142$ ) samt fra kurvefittede parametre ved diffusionsforsøg ( $K_d=5$ ).

Forventningen baseret på sorptionsforsøg var en meget kraftig tilbageholdelse af glyphosat ved matrixdiffusion. Diffusionsforsøgene indikerer imidlertid at tilbageholdelsen ved matrixdiffusion potentielt kan være på niveau med tilbageholdelsen af dichlobenil, hvilket er betydeligt mindre end forventet.

## ERFARING OG PERSPEKTIV

De fra diffusionsforsøgene afledte  $K_d$  værdier for BAM stemmer godt overens med de målte værdier ved batchforsøg (figur 6), mens der for dichlobenil ses betydelig forskel. Det er uvist hvad forskellen skyldes.

For BAM er observeret god overensstemmelse mellem målte og estimerede diffusionskoefficienter. Sammenholdt med den potentielle rumlige variation i tortuositet og i geologiske parametre af betydning for sorption af herbicider, er forskellen mellem målte og estimerede diffusionskoefficienter lille for de undersøgte herbicider. For dichlobenil ses tilsvarende rimeligt god overensstemmelse – trods problemerne med at holde reservoir koncentrationen konstant.

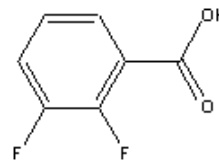
Forsøgene på Ringe-leren viste at BAM var svagt sorberende men tilbageholdtes betydeligt ved matrix diffusion. BAM og dichlobenil tilbageholdes også betydeligt ved matrix diffusion i Avedøre-leren. På grund af deres sorption er tilbageholdelsen af disse endnu større og forsøgene viser at de to pesticider generelt set vil transporteres langsommere end bromid gennem sprækker. Den noget højere  $K_d$  bestemt for dichlobenil end BAM i batch sorptionsforsøg (figur 6) indikerede at dichlobenil ville tilbageholdes mere ved matrixdiffusion end BAM, hvorimod diffusionsforsøgene indikerer lige stor tilbageholdelse af de to stoffer ved matrixdiffusion.

På trods af betydelig tilbageholdelse ved matrix diffusion kan dichlobenil og BAM transporteres relativt hurtigt gennem sprækker i moræneler relativt til transport i matrix eller i et porøst medie.

For glyphosat forventedes på basis af sorptionsforsøg kraftig tilbageholdelse ved matrixdiffusion på grund af den kraftige sorption. Diffusionsforsøgene indikerer imidlertid, at massetabet ved matrixdiffusion er betydeligt mindre initielt. Dette kan muligvis skyldes manglende tilgængelighed af sorptionssites på grund af anion eksklusion. Er massetabet så lille, som antydnet af data for de første 2 døgn, så er tilbageholdelsen muligvis blot på niveau med dichlobenils. Relativt hurtig transport af glyphosat gennem sprækker i moræneler kan således ikke udelukkes.

### 3.4 Analyse af Fluorbenzoesyre (FBA) ved massespektrometrisk detektion

I forbindelse med måling og modellering af stoffers transport gennem jorden er det væsentligt at kunne måle vandets bevægelse gennem jordlagene, og til dette formål tilsættes tracere til vandet i forsøgene. Da man gerne vil måle en eventuel tilbageholdelse af pesticider er det nødvendigt at kunne følge fronten af vandstrømmen. Man søger derfor at anvende tracere der ikke binder til jorden eller materialer i jorden. Samtidigt ønsker man at anvende stoffer, som ikke nedbrydes eller omdannes i løbet af forsøget. Desuden er det naturligvis et krav at stoffet skal kunne måles i felten eller laboratoriet. Hidtil har bromid været anvendt udbredt som tracer, idet denne ion er let opløselig i vandet, det sorberer kun i ringe grad og det er et stabilt stof, som der ikke er væsentligt naturligt indhold af i jorden. Der er dog den ulempe, at hvis man en gang har brugt bromid kan der være en baggrund, som generer i efterfølgende forsøg på samme lokalitet. Blandt andet derfor har man søgt at finde alternative tracere.



Figur 17:  
2,3-difluorbenzoesyre

Fluorbenzoesyre (se figur 17) er en gruppe af fluorholdige stoffer som på det seneste er blevet anvendt som alternative tracere. Der er en hel serie af disse fluorholdige benzoesyre, så det er muligt at anvende forskellige tracere i forsøgsserierne, men til gengæld er disse stoffer ikke helt så simple at måle som bromid. Tidligere har man primært anvendt ionkromatografi til målingen og detekteret stofferne ved lysabsorption. Denne detektion er ikke specifik i forhold til det enkelte stof, det vil sige man er afhængig af, at tracerne kan adskilles fra stoffer der naturligt forekommer i jorden, og dette er ikke altid muligt. Til dette projekt er der derfor udviklet en alternativ metode, hvor stofferne stadig adskilles kromatografisk, men detektionen foretages ved hjælp af tandem massespektrometri (LC-MS/MS).

Ved detektion af stoffer med klassespecifik detektion som lysabsorption, er der som nævnt mulighed for fejlbestemmelser som følge af baggrundssignaler fra andre stoffer i jorden. Massespektrometri (MS) er en såkaldt stofs specifik detektion hvor detektionen er relateret til stoffets molekylestruktur og masse. I et massespektrometer er det muligt at detektere et bestemt stof ud fra stoffets masse (egentlig masse/ladnings forhold, men for små molekyler er dette i praksis det samme). Dette mindsker muligheden for baggrundssignal fra andre stoffer, idet alt med en anden masse sorteres fra. I den metode, der anvendes på GEUS, er MS detektionen ført et skridt videre og baseres på såkaldt MS/MS detektion. Dette indebærer at man først isolerer et stof med en specifik masse (og dermed sorterer alt andet bort). Denne isolerede masse brydes derefter ned i delfragmenter, og det er disse fragmenter der måles på. Det har den fordel, at man med større sikkerhed måler på den rigtige forbindelse. Forudsætningen for at blive målt er jo netop, at stoffet skal have den rigtige masse i første isolation og derefter skal nedbrydes til netop det massefragment der måles på. Dette er en form for specifik dobbelt sortering. Når MS/MS desuden kombineres med en indledende kromatografisk adskillelse af stofferne før massespektrometret er der tale om en meget specifik analyse.

I projektet er der analyseret prøver fra forsøg, hvor der er anvendt difluorbenzoesyre og resultaterne viser god overensstemmelse med tilsvarende bromidmålinger. Metoden der blev udviklet vil blive publiceret (Juhler & Mortensen, in press 2002).

#### 4. INDLEDENDE FLERKOMPONENT TRACERFORSØG I FORSØGSBLOK (FASE 2)

##### 4.1 Konservativ tracerforsøg ved konstant vandingsrate

###### FORMÅL

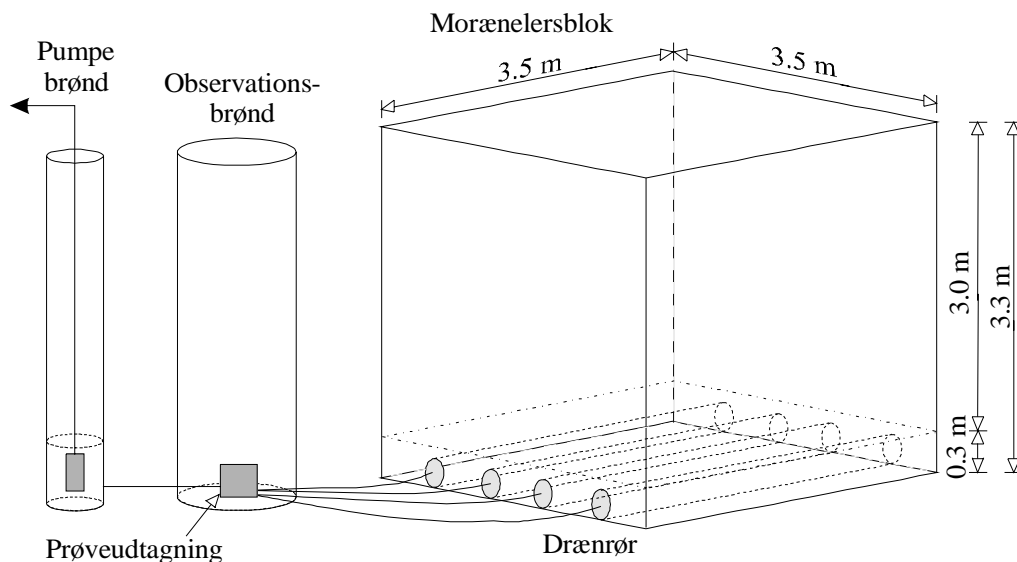
I perioden 1. juni til 1. november 2000 blev der udført forskellige tracer forsøg på den isolerede morænelersblok i Avedøre. Forsøgene havde til formål at:

- undersøge transporten i sprækket moræneler under umættede forhold
- undersøge matrixdiffusionens betydning for transporten
- udbygge vidensniveauet med henblik på pesticidforsøgene gennemført i sommeren og efteråret 2001

Transport i umættet moræneler foregår først og fremmest i sprækker og makroporer. Aktiveringen af disse præferentielle transportveje afhænger dels af diverse hydrauliske faktorer, herunder jordens initiale vandindhold og den efterfølgende regnintensitet og dels af stoffets fysiske/kemiske egenskaber som fx diffusionskoefficient og sorption. Samspillet mellem disse forskellige faktorer er kompliceret, hvilket vanskeliggør en korrekt beskrivelse af transporten i umættet moræneler. De indledende tracerforsøg i Avedøre er derfor udført under simplificerede og stærkt kontrollerede forhold med det formål at undersøge de enkelte delprocesser. Der er fokuseret på selve strømningsdelen, det vil sige der er først og fremmest anvendt konservative tracere, der ikke sorberer og nedbrydes. Under forsøgene er der anvendt konstante vandingsintensiteter både før og efter tracer påførsel med det formål at opnå et konstant vandindholdsprofil igennem forsøgsblokken og dermed også konstante diffusionsforhold. Matrix diffusionens betydning er undersøgt ved dels at udføre forsøg med forskellige konstante vandingsintensiteter og ved dels at anvende flere tracere med forskellige diffusionsegenskaber til hvert forsøg.

###### *Avedøre morænelersblok*

Tracer forsøgene er udført på en isoleret morænelersblok med dimensionerne 3,5 m x 3,5 m x 3,3 m, se figur 18. Blokken er afgrænset nedadtil ved hjælp af en stålplade og er isoleret på siderne med bentonit måtter. Udenfor blokkens lodrette sider er etableret et lodret gruslag rundt om hele forsøgsblokken samt et ringdræn i bunden af gruslaget, der er forbundet til en pumpebrønd (ikke vist på figur 18), der kan pumpes så grundvandsstanden i den omgivende moræneler kan kontrolleres. Fire drænrør er installeret over stålpladen til kontrol af vandbalancen og vandtransporten i blokken. Nær blokken er placeret en observationsbrønd (1,5 m diameter og 4 m dyb) og en pumpebrønd (0,42 m diameter og 4 m dyb), hvor pumpebrønden anvendes til at fastholde trykniveauet i blokken og observationsbrønden bruges til inspektion af forsøgets forløb samt udtagning af vandprøver. Under forsøgene fastholdes et grundvandsspejl i blokken på 30 cm over stålpladen, således at der er en umættet zone på 3,0 m over drænrørene. Vandet fra de fire drænrør samles i én prøve og føres først igennem observationsbrønden, hvor der udtages prøver til analyse og dernæst til pumpebrønden, hvorfra vandet pumpes til en opsamlingscontainer. Da bentonitvæggene langs blokkens nedre kanter i mindre omfang er utæt fastholdes et grundvandsspejl i blokken og i det omgivende gruslag på cirka det samme niveau, svarende til 30 cm over stålpladen. Derved kan de umættede nedsivningsforsøg gennemføres med minimal hydrologisk forstyrrelse fra omgivelserne.



Figur 18: Skitse af den isolerede morænelersblok, samt tilhørende observations- og pumpebrønd anvendt ved tracerforsøgene i Avedøre (Fra Mortensen, 2001).

### Forsøgsopstilling

Nedsivningsbasinet er overdækket med et træskur for at beskytte nedsivningsforsøgene mod naturlige nedbørshændelser. Derved kan vandfluxen gennem forsøgsblokken kontrolleres og holdes konstant (figur 19). Grundet lækageproblemer langs bentonitblokkens vægge er tilsætningen af vand begrænset til de inderste 3 m x 3 m af blokkens overflade, således at en 25 cm bred bræmme hele vejen rundt om nedsivningsbasinet men indenfor de lodrette vægge holdes tørre. En automatisk vandingsmaskine er installeret over nedsivningsbasinet, der forsyner overfalden med forskellige konstante vandingsintensiteter. Vandingsmaskinens bom og dysser er en kopi af en sprøjtebom der anvendes i landbruget. Vandingsmaskinens konstruktion er mere indgående beskrevet i Mortensen et al. (2001). Forsøgene er udført ved tre forskellige vandingsintensiteter (4 mm/t, 7 mm/t og 9,6 mm/t) med hver sin karakteristiske tracersammensætning.

Forsøgsblokkens øverste 10 cm er med stor forsigtighed blevet fjernet og erstattet med et 10 cm tykt rallag for at mindske algevæksten på blokkens overflade og hindre tilstopning af makroporer og sprækkeåbninger af finkornet opslemmet materiale. Otte tensiometre er installeret i henholdsvis 0,5 og 1 m dybde i blokken til monitorering af vandtensionens variation gennem de forskellige forsøg.





Figur 19: Sprinklersystem over forsøgsblokken, hvor tracere og pesticid tilsættes (fra Mortensen, 2001).

#### Tracersammensætning

Der er i alt udført fem forskellige tracerforsøg på morænelersblokken i forbindelse med de i afsnit 5.1 beskrevne forsøg. Ved hvert forsøg er der tilsat forskellige tracere fra følgende tre tracer grupper:

- Anion (klorid og bromid)
- Fluorobenzoesyre (2,3-DFBA, 2,4-DFBA og 2,6-DFBA)
- Fluorescerende farvestof (uranin og sulforhodamin B)
- Fluorescerende kolloider (latex kolloidpartikler)

Anionerne og fluorobenzoesyrene er begge konservative tracere, hvorimod begge fluorescerende farvestoffer forventes at sorberer til lermatrix. De anvendte tracere har varierende diffusionskoefficient hvilket har betydning for transporten i det sprækkede medium. I tabel 6 er listet diffusionskoefficienten for de anvendte tracere. Anionerne bromid og klorid har den højeste diffusionskoefficient, efterfulgt af de to fluorobenzoesyre der har den samme diffusionskoefficient. De fluorescerende farvestoffer har den laveste diffusionskoefficient og må derfor forventes at indgå mindst i den diffusive stofudveksling mellem sprække og lermatrix, men til gengæld kan stofferne tilbageholdes pga. sorption.

Tabel 6: Molekylære diffusionskoefficienter  $D_0$  for de anvendte tracere (fra Mortensen et al. , in prep. 2001)

Tracer	$D_0$ ved 20°C [m <sup>2</sup> /s]
bromid	$2,0 \times 10^{-9}$
klorid	$1,4 \times 10^{-9}$
2,3-DFBA	$7,6 \times 10^{-10}$
2,6-DFBA	$7,6 \times 10^{-10}$
Uranin	$4,4 \times 10^{-10}$
Sulforhodamin B	$3,1 \times 10^{-10}$

Som nævnt ovenfor blev der i et enkelt forsøg anvendt latex kolloider (diameter 0,5 µm) udover tre vandopløselige tracere. Kolloiderne blev anvendt i forbindelse med nedsivningsforsøget med den laveste vandingsintensitet (4 mm/t), hvor den største udveksling af vandopløselige tracere mellem sprækker/makroporer og lermatrixen må forventes at finde sted som følge af diffusionsprocessen. Derimod vil latex kolloiderne som følge af deres relativ store partikeldiameter i teorien ikke diffundere ind i lermatrixen, men udelukkende transporteres i lerjordens åbne sprækker og makroporer. Grundvandet i kalken under forsøgslokaliteten, der pumpes op og anvendes til nedsivning i forsøgsblokken (tilsat de forskellige tracere) viste sig imidlertid at have en høj ionstyrke sammenlignet med almindeligt regnvand, hvilket influerer på stabiliteten af kolloidernes suspensionsevne. For mere indgående diskussion af dette emne henvises til Mortensen et al. (in prep 2001). Grundet et relativ højt indhold af ferrojern i kalkvandet, som har vist sig at give jernudfældninger på overfladen af nedsivningsbasinet blev en simpel og effektiv vandbehandling til fjernelse af ferrojern etableret. Det er kendt at jernudfældninger ligeledes destabiliserer kolloiders suspensionsevne, hvorfor de udfældninger af jernoxider, der allerede var synlige på overfladen blev fjernet ved at skrabe 2-5 cm af nedsivningsbasinets overflade uden af tilstoppe sprække og makroporeåbninger. Yderligere vurderes et stenlag på lerblokkens overflade at have kunne tilbageholde kolloider i et vist omfang, så en egentlig analyse af kolloidtransporten har været vanskeliggjort af disse omstændigheder. De indsamlede kolloiddata belyser dog i væsentlig grad diffusionsmekanismens natur med hensyn til de vandopløselige tracere i Avedøreleren, samt giver den maksimale transporthastighed hvormed stof kan transporteres gennem 3,0 m umættet moræneler ved Avedøre. Denne viden skulle anvendes i forbindelse med de oprindelig planlagte aktiviteter i fase 3, hvor glyphosat's transportprocesser ved sorption til naturlige kolloidpartikler (ler, humus eller bakterier) skulle undersøges. Denne fase har imidlertid ikke kunne gennemføres som forklaret i afsnit 1.4.

Tabel 7 angiver tracersammensætningen for de fem forsøg. Første gang en tracer er anvendt er den tilsat i små mængder for at undgå høje baggrundsværdier i efterfølgende forsøg. Tracerne er tilsat som en kort puls, idet der både før og efter tracer pulsen er vandet med samme konstante intensitet med vand fra kalkmagasinet. Tracerne er tilsat med to forskellige pulstider - dels to forsøg med en kort pulstid på 10 minutter og dels to forsøg med en længere pulstid på 2 timer. For hvert forsøg er

koncentrationen af hver enkelt tracer fastholdt og den samlede mængde tracer er således afpasset efter vandingsintensiteten.

*Tabel 7: Forsøgsoversigt i kronologisk orden for fire tracerforsøg udført ved konstant vandingsrate og én varierende vandingsrate med flowafbrydelser (modificeret fra Mortensen, 2001)*

Intensitet	Puls	Vandmængde	Tracere	Koncentration	Tracermængde	Vandingsrate / afsnit
9,6 mm/t	10 min	15 l	uranin klorid 2.6-DFBA	5 mg/l 4000 mg/l 50 mg/l	75 mg 60 mg 750 mg	Konstant / afs. 5.1
4 mm/t	10 min	6 l	sulforhodamin B bromid 2.3-DFBA	10 mg/l 3000 mg/l 500 mg/l	60 mg 18 g 3 g	Konstant / afs. 5.1
4 mm/t	120 min	78 l	uranin bromid 2.6-DFBA Latex kolloider	10 mg/l 3000 mg/l 500 mg/l 9,22 x 10 <sup>10</sup> kol./l	780 mg 234 g 39 g 7,28 x 10 <sup>12</sup> kol.	Konstant / afs. 5.1
6,2 mm/t	120 min	112 l	sulforhodamin B klorid 2.3-DFBA	10 mg/l 4000 mg/l 500 mg/l	1,12 g 448 g 56 g	Konstant / afs. 5.1
3,4 - 4,6 mm/t	120 min	77 l	uranin bromid 2.4-DFBA	10 mg/l 3013 mg/l 50 mg/l	780 mg 234 g 3,9 g	Variierende med afbrydelser / afs. 5.2

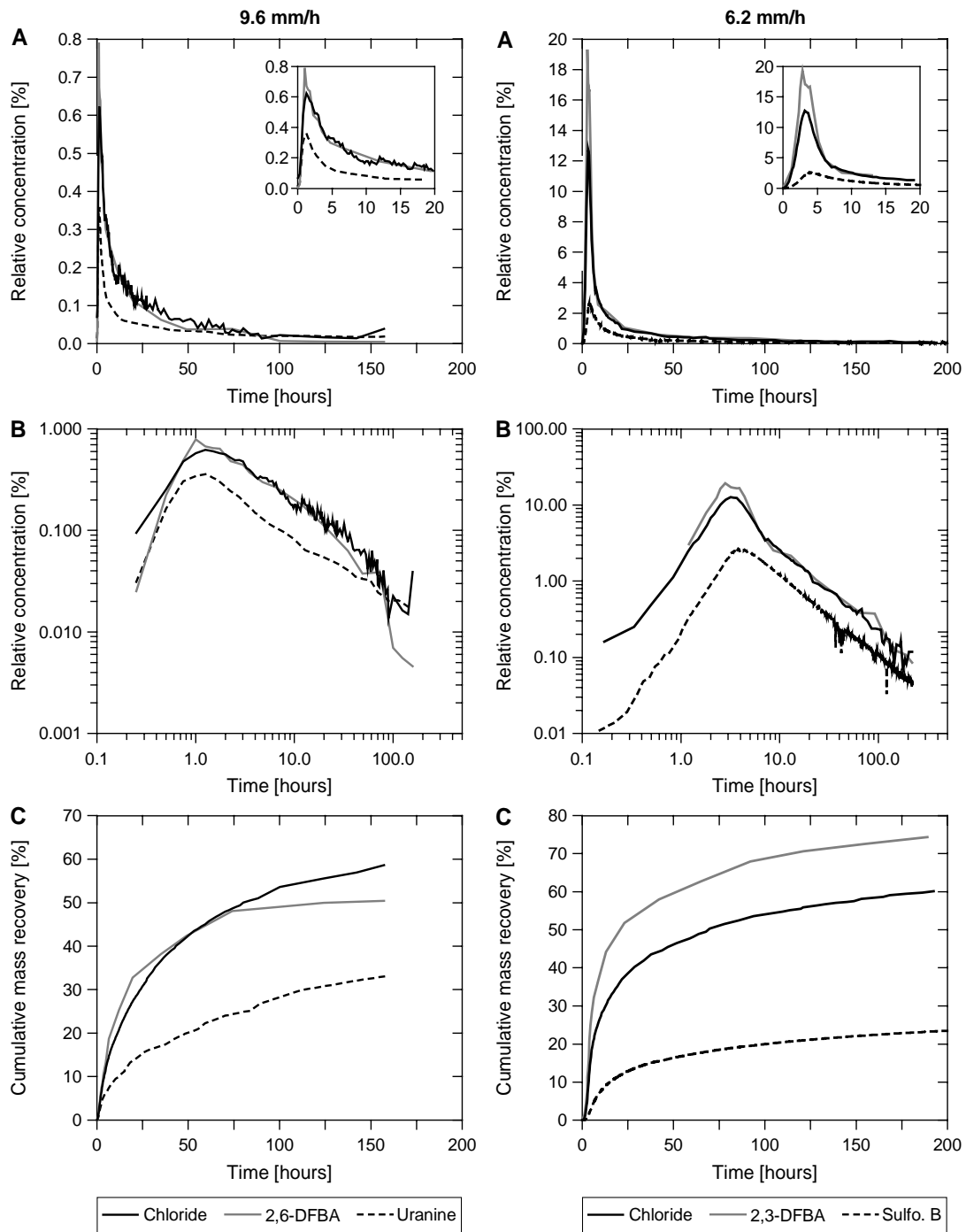
Monitering og prøvetagning af tracerne blev som før nævnt udført i bunden af observationsbrønden. Prøvetagningen var automatiseret således at prøver til bestemmelse af klorid, bromid og fluorobenzosyrer blev udtaget med en fraktionsopsamler (60 ml prøvevolumen), mens de fluorescerende farvetracerene blev målt kontinuert med fluorometer forbundet til den fælles udløbsslange fra de fire bunddræn. Prøvevolumenet på 60 ml blev splittet efterfølgende til bestemmelse af de forskellige tracerparametre. Detaljer om analysemetoder og detektionsgrænser er nærmere beskrevet i Juhler & Mortensen (2001) og Mortensen (2001).

## RESULTATER OG DISKUSSION

Resultaterne af nedsivningsforsøgene der er udført ved de tre forskellige konstante vandingsrater er vist i figur 20 og 21. Gennembrudskurverne repræsenterer den tidlige udvikling i koncentrationen af de enkelte tracere. Koncentrationerne af de enkelte tracere er normeret i forhold til inputkoncentrationen, således at analyseværdier for hver enkelt tidsskridt fratrækkes baggrundskoncentrationen og divideres med inputkoncentrationen. I praksis har det dog kun været nødvendigt at korrigere for baggrundskoncentrationen med hensyn til klorid, da de øvrige tracere slet ikke eller kun i ganske små koncentrationer optræder naturligt i det oppumpede grundvand fra kalken.

Gennembrudskurverne målt ved vandingsintensiteterne 9,6 mm/t og 6,2 mm/t viser et kurvemønster der er karakteristisk for stofspredning i et sprækket medium med stofudveksling mellem sprække og

matrix. De vandopløselige tracere er transporteret hurtigt gennem blokken og ved begge forsøg kan de første spor af tracer (initiel gennembrud) måles cirka 25 minutter efter påbegyndelsen af tracertilsætning. Efter peakkoncentrationen er indtruffet i begge forsøg ses en betydelig hale (tailing) på gennembrudskurven der i et log-log plot (Fig 20 (B)) tydeligt aftegnes med et lineært hældningsforløb på den sene del af gennembrudskurven, som følge af diffusionsprocesser. Det skal bemærkes at perioden for tracertilsætning for de to forsøg var forskellig med henholdsvis 10 minutters og 120 minutters varighed (se tabel 7). Forsøgene viser at pulsperioden influerer betydeligt på den målte gennembrudskurve. I 9,6 mm/t forsøget er peakkoncentrationen lav som følge af den korte pulsperiode. 2.6-DFBA traceren peaker først (efter ~60 minutter) med en relativ peakkoncentration på 0,79 %, mens kloridtraceren peaker kort tid efter (~75 minutter) med en relativ peakkoncentration på 0,62 %. Halens form for de to tracere er næsten ens med en hældningskoefficient i et log-log plot på henholdsvis -0,78 og -0,76 for 2.6-DFBA og klorid, samt en kumuleret massegenfinding på henholdsvis 50,9 % og 58,6 % for 2,6-DFBA og klorid. Farvetraceren uranin viser samme peaktid som klorid (~75 minutter) og en lavere relativ peakkoncentration på 0,36 %. Hældningskoefficienten i log-log-plottet er -0,62, mens massegenfindingen er på 33,0 %. I 6,2 mm/t forsøget kommer 2.3-DFBA tracerpeaken før kloridpeaken (efter henholdsvis ~168 og ~190 minutter), mens massegenfindingen er på henholdsvis 19,3 % og 12,7 %. Som ved 9,6 mm/t forsøget er halens mønster i et log-log plot næsten ens for de to tracere med hældningskoefficienter på henholdsvis -1,10 og -0,98 for 2.3-DFBA og klorid. Som følge af forskelle i peak koncentration kan således beregnes en større massegenfinding for 2.3-DFBA (74,3 %) end for klorid (61,3%). Sulforhodamin B peaken er forsinket pga sorption til lermatrix og peaker således først efter 228 minutter med en relativ koncentration på 2,7 %. Hældningskoefficienten i log-log plot er bestemt til -1,04 og massegenfindingen er på efter 200 timer er på 24 %.



Figur20: Resultaterne fra nedsvivningsforsøg med 9,6 mm/t og 6,2 mm/t vandingsintensiteter. (A) Viser gennembrudskurverne for de forskellige tracere. Det initielle gennembrud er vist som indsat plot i A. (B) Log-log plot af gennembrudskurver, og (C) viser den summerede massegenfindning af tracere. (Fra Mortensen et al., 2001).

To forskellige nedslivningsforsøg blev udført ved vandingsintensiteten 4 mm/t. Det første forsøg gennemførtes som en kort tracerpuls af 10 minutters varighed. Da ingen af de tilsatte tracere kunne måles i udløbsvandet i bunden af morænelersblokken efter cirka 1 uge tolkes forsøgsresultatet således, at den overvejende del af den kortvarige tracerpuls (6 liter) enten blev tilbageholdt i lerblokken ved matrixdiffusion og derved ikke kunne transporteres til bunden af forsøgsblokken eller at traceren der måtte være transporteret til bunddrænene undervejs var blevet fortyndet så kraftigt at den ikke kunne måles i udløbsvandet.

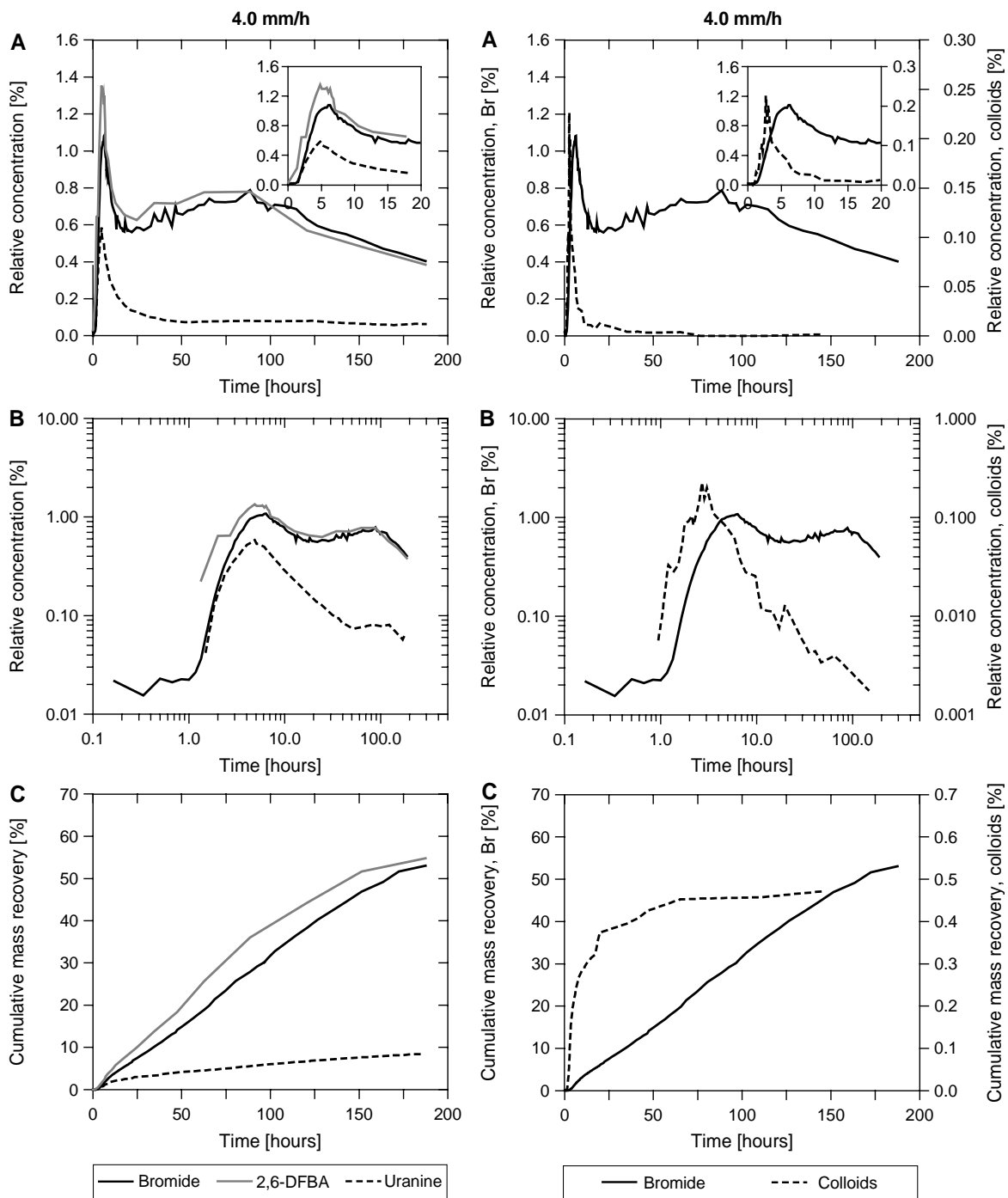
Det andet 4 mm/t forsøg blev udført med en tracerpuls af 120 minutters varighed. Med ændringen af tracer pulsens varighed fra 10 til 120 minutter var tracere nu målbare i udløbsvandet i bunden af den umættede morænelersblok. Gennembrudskurverne for bromid, 2,6-DFBA, uranin og latex kolloider er vist i figur 21.

De målte gennembrudskurver ved 4 mm/t forsøget er meget forskellig fra gennembrudskurverne ved 9,6 og 6,2 mm/t forsøgene for flere af tracergrupperne, idet både 2,6-DFBA og bromid udviser et dobbeltpeak mønster i modsætning til latex kolloiderne der viser gennembrud med en enkelt peak. Karakteristisk for kolloid traceren er at den peaker før bromid (efter 2,7 timer til sammenligning med 6,1 time for bromid peaken) og at den relative peak koncentration er væsentlig lavere (0,23 %) for kolloider i forhold til bromid. Dette forsøgsresultat bekræfter allerede eksisterende viden om at forskelle i henholdsvis partikel og molekyle-diametre af de tilsatte tracere giver vigtig viden om transportprocessens natur. De små bromid molekyler influerer således stærkt stofudveksling mellem sprækker/makroporer og lermatricen der forsinket gennemstrømningen af bromid og derved forøger haledannelsen (tailing) på bromidgennembrudskurven. Kolloiderne har en væsentlig større partikeldiameter, så de forsinkes i mindre grad ved stofdiffusion ind i matrix eller i stagnerende zoner, og kan derved transporteres hurtigere gennem morænelersblokkens sprækker og makroporer til bunddrænene. For en mere indgående diskussion af transportprocesser for kolloidpartikler kan henvises til Mortensen (2001).

2.6-DFBA peaker første gang efter 4,8 timer med en peak koncentration på 1,35 % og anden gang efter 62,5 timer med en relativ koncentration på 0,78 %. Bromid peaker som nævnt ovenfor første gang efter 6,1 timer med en relativ koncentration på 1,08 % og anden gang efter 88,5 timer med en koncentration på 0,79 %. Som følge af dobbelt peak forløbet for 2.6-DFBA og bromid bliver den kummulerede massegenfindingskurve for disse to stoffer lidt anderledes end ved nedslivningsforsøgene ved 9,6 og 6,2 mm/t, idet massegenfindingskurven stiger næsten lineært gennem hele forsøgsperioden og således ikke når et "plateau" som målt ved forsøgene med højere vandingsintensiteter. Massegenfindingen efter 187 timer er på 54,8 % for 2.6-DFBA og på 53,0 % for bromid. Da gennembrudskurven præsenteret i log-log plot ikke viser et lineært forløb kan hældningskoefficienten ikke beregnes.

I modsætning til 2.6-DFBA og bromid gennembrudskurverne har gennembrudskurven for farvestoffet uranin ikke et dobbeltpeak forløb, hvilket antyder at denne tracer transporteres gennem blokken anderledes end de to øvrige vandopløselige tracere. Forskellen kan forklares ved en mindre diffusion ind i matrix for uranin ift bromid og 2.6-DFBA, men sorptionen af uranin medfører at denne teori ikke kan eftervises. Uranin peaker efter 4,8 timer med en relativ koncentration på 0,59

% og en beregnet hældningskoefficient på  $-0,94$  i log-log plot. Massegenfindingen af uranin er på  $8,4$  %.



Figur 21: Resultaterne fra nedslivningsforsøg med 4 mm/t vandingsintensiteter. (A) Viser gennembrudskurverne for de forskellige tracere. Det initiale gennembrud er vist som indsat plot i A. (B) Log-log plot af gennembrudskurver, og (C) viser den summerede massegenfinding af tracere. (Fra Mortensen et al., 2001).

For to af de tre konservative tracergrupper der er anvendt i tracereksperimenterne (anion tracere og FBA) er forskellen på gennembrudskurverne lille i alle tre forsøg, dog således at FBA altid peaker før og har en højere relativ koncentration. Disse forsøgsresultater er i god overensstemmelse med diffusionskoefficienterne for de anvendte tracergrupper viste i tabel 6, da den molekulære diffusionskoefficient for FBA-erne er 1,8-2,6 gange mindre end for anionerne klorid og bromid. Dobbeltpeakene i 4 mm/t forsøget må indikere en betydelig forsinkelse af de to tracere bromid og 2,6-DFBA ved matrix diffusion (første peak) og ved en udveksling af stof fra matrix tilbage til de hydraulisk aktive sprækker og makroporer med en mere udglattet peak som resultat (anden peak). Endelig er gennembrudskurverne for farvetracerne forskellige fra anion og FBA tracergrupperne. Da farvetracerne har de mindste molekulære diffusionskoefficienter af de tre tracergrupper vil det være naturligt at farvetracerne påvirkes mindst af diffusionsprocessen, hvilket 4 mm/t forsøget også antyder, men pga sorption bliver tracerne tilbageholdt. Yderligere synes transportkarakteristikken af de anvendte tracere at være bestemt af vandingsintensitet hvormed forsøgene er gennemført, idet matrixdiffusionen får en betydelig større indflydelse på transporten af de undersøgte tracere ved 4 mm/t end ved en cirka 50% højere vandingsintensitet.

Forsøgsresultaterne for hvor stor en vandmængde der skal nedsives ved konstante vandingsintensiteter kan opsummeres som vist i tabel 8. Den vertikale vandmætningen i blokken tilstræbes at være konstant ved de 3 intensiteter, hvilket naturligvis er helt forskellig fra det naturlige systems ændring i vandmætning over tid. Af tabel 8 ses det at der blot skal optræde en nedbørshændelse af en times varighed med en konstant intensitet på cirka 9 mm/t for at transportere stoffer med fysisk-kemiske egenskaber som repræsenteret ved de to undersøgte tracergrupper gennem 3,0 m umættet moræneler ved Avedøre. I analogi til dette vil konstante nedbørshændelser med intensiteter fra 4-6 mm/t kunne transportere de to tracergrupper til 3,0 m dybde efter 17-24 mm nedsivning.

Tabel 8: Nedsivningsmængden til tracerpeak for henholdsvis FBA og anion tracergrupperne ved de 3 vandingsintensiteter 9,6;6,2 og 4,0 mm/t.

Intensitet	Tracer	Peak tid	Nedsivningsmængde til tracer peak
9,6 mm/t	2.6-DFBA klorid	60 min	9,6 mm
		75 min	12 mm
6,2 mm/t	2.3-DFBA klorid	168 min	17,4 mm
		190 min	19,6 mm
4,0 mm/t*	2.6-DFBA bromid	4,8 timer	19,2 mm
		6,1 timer	24,4 mm

\* 120 minutters tracerpuls; ”første peak” (se tekst).

### Modellering

Nedsivningsforsøgenes målte gennembrudskurver er blevet simuleret med en invers 1D dobbeltporøs model (CXTFIT). Modelkonceptet beskrives ved et mobil-immobil system med advektiv-dispersiv transport i det mobile domæne (det vil sige sprækker og makroporer) mens der ingen strømning sker i det immobile domæne (det vil sige lermatrix). Stofudvekslingen mellem de to domæner styres af diffusion og beskrives med en masseudvekslingskoefficient af 1. orden. Det skal bemærkes at modelarbejdet ikke indgår direkte som del af nærværende projekt, hvorfor der for yderligere detaljer om teori og modelforudsætninger skal henvises til Mortensen (2001). Formålet



med modelleringen var at bestemme de afledte transportparametre ved de forskellige randbetingelser som nedslivningsforsøgene er udført ved med hensyn til vandingsintensiteter, tracersammensætning og pulsvarighed. Ved høje vandingsintensiteter var modellen rimelig god til at matche opstigningsforløbet af gennembrudskurverne men var ikke istand til at matche gennembrudskurvernes diffusionsdominerede hale. Til gengæld viste den inverse modellering meget gode overensstemmelse mellem målte og beregnede gennembrudskurver ved 4 mm/t forsøget med dobbeltpeak karakteristik. De modelparametre der blev estimeret ved hjælp af CXTFIT var ikke alle fysisk realistiske. Eksempelvis resulterede forsøgene med forskellige intensiteter i forskellige værdier for de samme parametre, hvilket illustrerer at CXTFIT modelkonceptet ikke er i stand til at beskrive de fysiske processer fuldt korrekt. Dette gør at det principielt ikke er muligt at ekstrapolere forsøgsresultaterne til andre situationer ved hjælp af dette modelkoncept.

Det er vigtigt at bemærke, at det anvendte modelkoncept i al væsentlighed er det samme som anvendes i eksempelvis MACRO modellen. Dette nævnes, da MACRO er den model som for tiden benyttes i forbindelse med alle pesticidgodkendelser i Danmark. Både CXTFIT og MACRO er dobbelt-porøse 1D modeller. Den væsentligste forskel mellem de to modeller er imidlertid, at MACRO modellen regner med vandbevægelse i matrix. Det gør CXTFIT ikke. I Mortensen (2001) er diskuteret forskellige modelkoncepter der må forventes at være bedre egnede til simulering af vand- og stoftransport i sprækket moræneler. Anvendelsen af en modificeret dobbelt porøse model beskrevet af Haggerty et al. (2001) forventes at give bedre model resultat, da der i denne modelbeskrivelse er mulighed for at indarbejde flere porøse domæner end CXTFIT og MACRO opererer med. En anden oplagt mulighed vil være at analysere dataene ved hjælp af en egentlig sprækkemodel, som foreksempel FRAC3DVS (Therrien og Sudicky, 1996). Diffusionen mellem sprækker og matrix beskrives fundamentalt anderledes og fysisk set mere korrekt i FRAC3DVS end i de dobbeltporøse 1D modeller. Det vurderes således at der er gode chancer for at ekstrapolere forsøgsresultaterne ved hjælp af et modelkoncept som FRAC3DVS.

## ERFARINGER

Følgende erfaringer kan uddrages af de indledende multikomponent tracerforsøg:

- Hurtig præferentiel transport af konservative tracere finder sted i den umættede morænelersblok i Avedøre. Tracere spredes til 3,3 meters dybde indenfor 25 minutter efter tilsætning på forsøgsblokkens overflade.
- Tre vandopløselige tracergrupper og én kolloid tracer er tilsat samtidig ved forskellige vandingsintensiteter. Forsøgene viser at transportkarakteristikken af de enkelte tracergrupper er bestemt af de enkelte tracers diffusionskoefficient ( $D_0$ ), således at tracere med den højeste  $D_0$  – værdi giver størst udveksling af stof med matrix og dermed langsomst transport til bunddræn. Kolloidtracer er mindst influeret af matrixdiffusion, hvilket resulterer i kolloiderne får de hurtigste transporttider gennem den umættede zone af de undersøgte tracergrupper.
- Modellering af forsøgsresultaterne ved forskellige vandintensiteter viser kun begrænset anvendelighed af det mobile-immobile modelkoncept CXTFIT.

## 4.2 Konservativt tracerforsøg med varierende vandingsrate og flowafbrydelser

### FORMÅL

Forsøgets oprindelige formål var at gennemføre et 4,0 mm/t forsøg med konstant vanding af blokken som hydrologisk randbetingelse, så dobbeltpeak mønsteret fra det tidligere beskrevne 4,0 mm/t forsøg kunne gentages. Grundet forskellige eksperimentelle vanskeligheder (blandt andet adskillige strømsvigt i vandingsmaskinen) blev forsøget gennemført som beskrevet nedenfor med en diskontinuert tilførsel af vand og varierende vandingsintensiteter.

### METODE

I en cirka 10 dages periode med start 22. juni 2001 (kl. 14:00) blev der udført et tracerforsøg ved en varierende vandingsrate med flowafbrydelser, hvor vandingsraten varierede mellem 3,4 og 4,6 mm/t og en pulsvarighed på 120 minutter. Tracerpulsens sammensætning og koncentration bestod af bromid (3013 mg Br/l), uranin (10010 µg/l) og 2,4-DFBA (50 mg/l). Kun indhold af bromid og uranin er bestemt i udløbsvandet. Undervejs i forsøgsperioden blev vandingen af blokken afbrudt i perioder af 3 - 13 timers varighed.

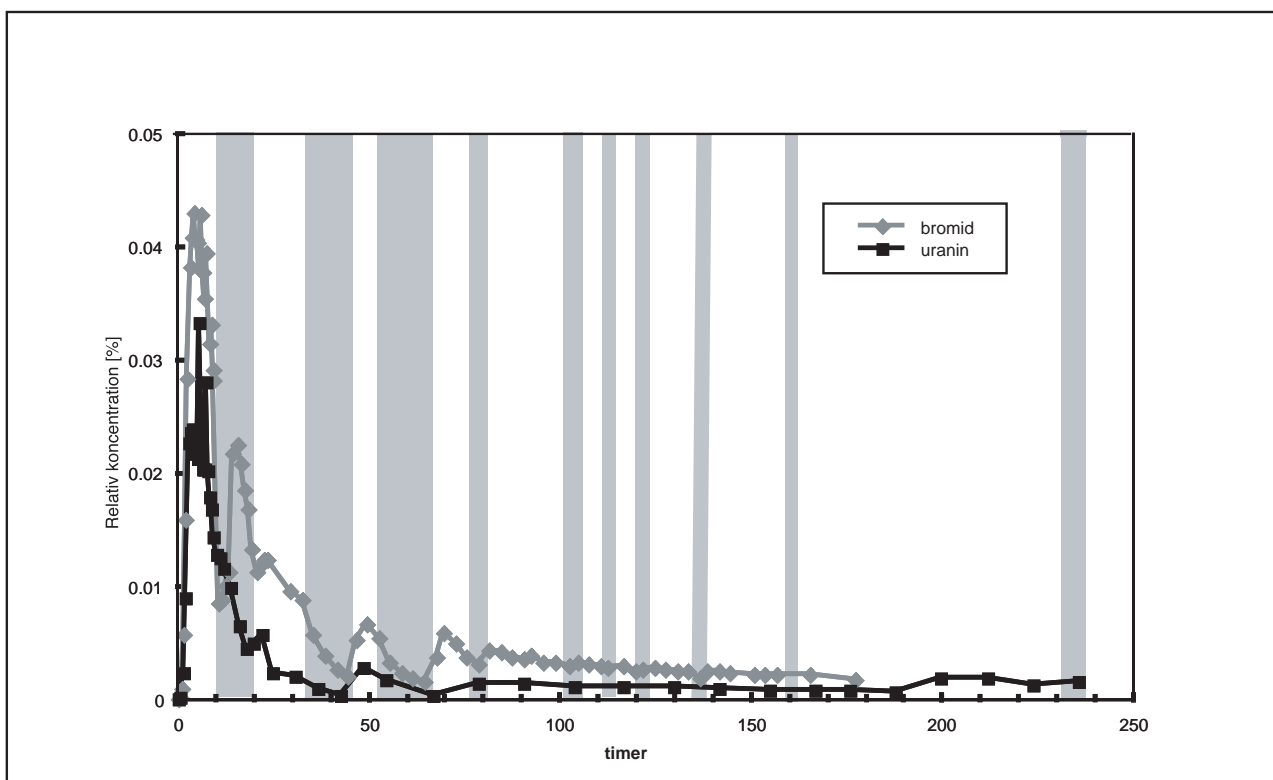
### TEORI

Vandingsafbrydelser benyttes i forbindelse med tracerforsøg, hvor diffusionsegenskaber i et heterogent medium ønskes undersøgt, idet hver enkelt afbrydelse giver sig udslag i karakteristiske peaks i kurvemønstret på målte gennembrudskurver hvor diffusionsprocessen er en dominerende stofspredningsmekanisme mellem sprække og matrix. Undersøgelser har vist, at på gennembrudskurvens hale (udvaskningsdelen) vil tracerkoncentrationen stige abrupt når afbrydelsen i strømmingen ophører, da der optræder fysiske uligevægtsbetingelser mellem jordens advektivt dominerede større porer (sprække/makroporer) i forhold til de diffusionsdominerede mindre matrix porer (Brusseau et al., 1989; Hu and Brusseau, 1995; Reedy et al., 1996). En forøget udvaskning af stof fra markoverfladen mod grundvandsspejlet gennem den umættede zone som følge af et diskontinuert nedsivningsforløb (~ nedbørshændelser) er tidligere eftervist i både laboratoriet og ved markforsøg (Flury, 1996; Kladvko et al., 1999; Elliott et al., 2000; Cote et al., 2000). Desuden kan nævnes at varierende strømningshastigheder i udstrakt grad har været anvendt i forbindelse med oprensning af jordforureninger. Ved pulserende ventilering af forurennet jord opnås således en betydelig større stoffjernelse / oprensningsgrad ved et pulserende forløb sammenlignet med et konstant flow forløb.

### RESULTATER OG DISKUSSION

Resultaterne af nedsivningsforsøget er vist i figur 22. Gennembrudskurverne repræsenterer den tidlige udvikling af de to tracere der er analyseret for i udløbsvandet i bunden af forsøgsblokken. Koncentrationerne er normeret i forhold til inputkoncentrationen og perioden med vandingsafbrydelser er vist som gråtonede felter. I nærværende tracerforsøg ses den karakteristiske stigning i tracerkoncentrationen når vandingen af blokken igangsættes på ny. Bromid vil pga den

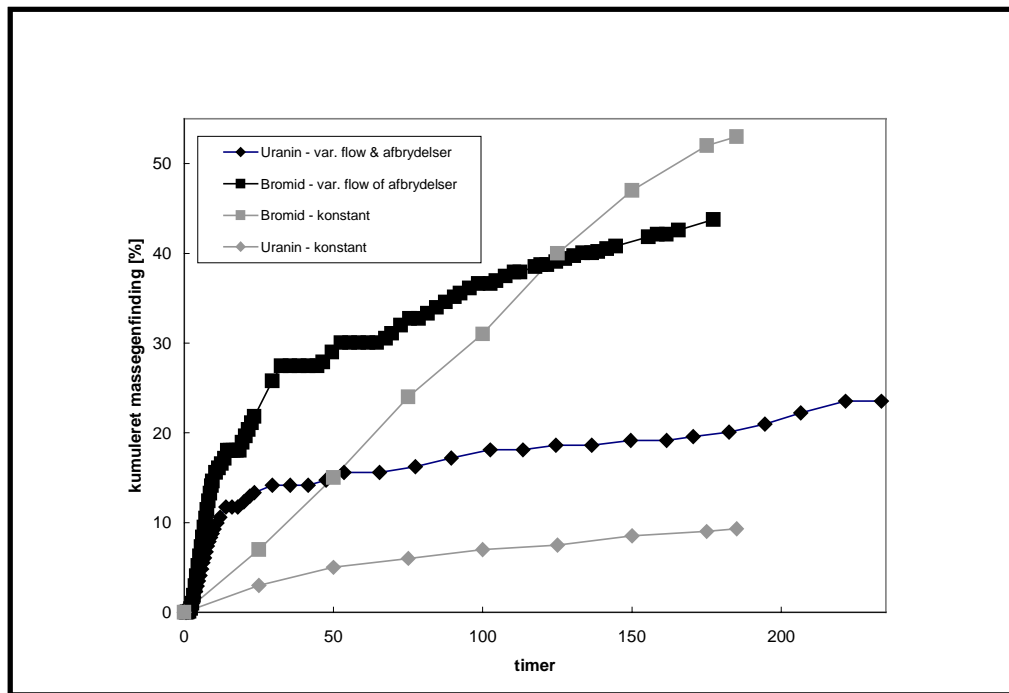
højere diffusionskoefficient end uranin være mere udsat for diffusion ind i matrix dvs det er forventeligt at bromid har et mindre peak, men til gengæld vil have en mere udbredt hale. Dvs hvis der udelukkende tages hensyn til diffusionskoefficienten burde uranin toppe først og med den højeste koncentration. Grunden til at dette ikke sker kan skyldes sorption af uranin. Desværre kendes sorptionsegenskaberne for uranine og sulforhodamin ikke dvs det er umiddelbart vanskeligt at vurdere hvilken af de to transportprocesser der er mest styrende for de to farvestoffer. Værdier fra FBA traceren der også var tilsat nærværende tracerforsøg er som tidligere omtalt ikke blevet analyseret men kunne medvirke til afklaring af diffusionens betydning på transporten. Det er imidlertid sandsynligt at det er sorptionen af uranin der er skyld i at der ikke optræder samme udsving i koncentration efter afbrydelse af vandingen som for bromid. Sorptionen dæmper betydningen af diffusionsprocesserne.



Figur 22: Målte gennembrudskurver for to konservative tracere (bromid og uranin) ved et diskontinuert vandingsforsøg med afbrydelser i vandingsforløbet fra 3 til 13 timer og varierende vandingsintensitet (3,4-4,6 mm/t). Lodrette grå søjler viser vandingsafbrydelserne.

I figur 23 er vist massegenfindingen af bromid og uranin i forsøget med diskontinuert vanding ved en variabel intensitet mellem 3,4 og 4,6 mm/t. Til sammenligning er vist den kumulerede massegenfindning for bromid og uranin fra 4,0 mm/t forsøget der er udført med en konstant vandingsrate (jævnfør afsnit 5.1). Mængden af uranin der transporteres gennem forsøgsblokken ved diskontinuerte vandingsbetingelser er cirka fordoblet i forhold til 4,0 mm/t forsøget med den

konstante vanding efter cirka 8 døgns nedsvivning. Anderledes gælder det genfindingen af bromid under de to forskellige vandingsbetingelser idet forsøget med konstant vanding ikke når tilnærmelsesvis et plateau-niveau indenfor forsøgsperioden på 8 døgn samt yderligere overstiger nedvaskningen efter > 5 døgn (~120 timer). Hvilken transportproces der bestemmer at uranin nedvaskes i mindre grad end bromid er således uafklaret, men det må formodes at sorptionen af uranin har stor indflydelse på forsøgsresultaterne.



Figur 23: Summeret massegenfinding af bromid og uranin ved (a) varierende vandingsrate (3,4-4,6 mm/t) og flowafbrydelser – sorte kurver og (b) ved 4,0 mm/t forsøget udført med konstant vandingsrate (grå kurver).

## 5. DICHLOBENIL'S SKÆBNE I UMÆTTET ZONE: ET KONTROLLERET FELTFORSØG (FASE 2)

### FORMÅL

Nedsivningsforsøgets specifikke formål er at undersøge dichlobenil's skæbne og transport gennem 3 m umættet moræneler ved et kontrolleret feltforsøg på den isolerede morænelersblok i Avedøre.

### METODE

I perioden 30. august til 24. oktober 2001 blev dichlobenilforsøget udført. Prefix G blev opblandet i vand med bromid, 2,5-DFBA og sulforhodamin B til en stamopløsning, der blev hældt ud på forsøgsblokkens overflade og fordelt jævnt med en vandkande. Stofferne er tilsat som en 15 minutters puls, idet der både før og efter pulsen er vandet med samme konstante intensitet på 6,1 mm/døgn med vand fra kalkmagasinet. Tabel 9 angiver stofsammensætning af stamopløsningen.

Prøvetagningen var, som i de indledende tracerforsøg, automatiseret således at prøver til bestemmelse af bromid, sulforhodamin B og fluorobenzosyren 2,5-DFBA blev udtaget med en fraktionsopsamler (60 ml prøvevolumen), mens sulforhodamin B desuden blev målt kontinuert med fluorometer forbundet til den fælles udløbsslange fra de fire bunddræn. Prøvevolumenet på 60 ml blev splittet efterfølgende til bestemmelse af de forskellige tracerparametre samt til bestemmelse af BAM ved immunkemisk analyse. Fraktionsopsamleren udtager 60 ml prøver på cirka 15 sekunder. Derudover er udtaget 2 x 1 liter prøver til bestemmelse af dichlobenil og BAM ved vandkemisk analyseteknik af MiljøKemi. Prøvetagningen af 1 liter tog i gennemsnit 10 minutter og medvirkede samtidig til bestemmelse af udstrømningsraten fra bunddrænene (se senere).

Til forsøget blev anvendt Prefix G der ikke længere kan købes i Danmark. Det anvendte stof blev med tilladelse fra Miljøstyrelsen indkøbt direkte fra producenten i Holland. Prefix G er et granulat der indeholder dichlobenil i mængder der langt overstiger opløseligheden af dichlobenil i vand (~14,6 mg/l ved 20° C). Granulatet blev på GEUS laboratorium delvis opblandet i 5 liter vand, hvoraf 1 liter blev analyseret for BAM og dichlobenil hos Miljøkemi. Den samlede vandmængde der blev tilsat var på 4 liter. Det skønnes at granulat : væske-forholdet før udsprøjtning på forsøgsblokkens overflade med en vandkande var i størrelsesordenen 1:10. Stofmængden af Prefix G, der er tilsat er 32 g, svarende til cirka 2000 mg dichlobenil (aktivt stof). Noget overraskende viste analyser fra Miljøkemi at stamopløsningen indeholdt 210 µg BAM/l i væskefasen og 2,3 µg BAM/l i granulatfasen, svarende til et indhold af BAM i Prefix G granulat på 0,0026%.

Tabel 9: Sammensætning, koncentration og mængde af tracere og pesticid anvendt i dichlobenilforsøget. <sup>1</sup> Stofmængden af BAM i væske og granulatfasen er estimeret ud fra målte koncentrationer i stamopløsningen.

Intensitet	Puls	Vandmængde	Stof	Koncentration	Stofmængde
6,1 mm/d	15 min	4 l	bromid	3000 mg/l	12 g
			2,5-DFBA	500 mg/l	2 g
			sulforhodamin B	10 mg/l	40 mg
			BAM (væskefase)	210 µg/l	840 µg <sup>1</sup>
			BAM (granulat)	2,3 µg/l	9,2 µg <sup>1</sup>
			dichlobenil (væske)	16000 µg/l	32 g Prefix G
			dichlobenil (granulat)	19000 µg/l	~ 2000 mg AI

Detektionsgrænser (analyzelaboratorium / analysemetode). Bromid: 0,1 mg/l (GEUS / ionchromatograf DIONEX DX-120); 2,5-DFBA: < 5 µg/l (GEUS / Water Alliance 2690 HPLC); sulforhodamin B: 0,1 µg/l (felt / gennemstrømningsfluometer GGUN-FL2); BAM og dichlobenil: 0,01 µg/l (Miljøkemi / GC/MS-SIM). AI = dichlobenil (aktivt stof)

Bemærk, at de 4 liter pesticid-tracer stamopløsning er tilført forsøgsblokkens overflade over 15 minutter, svarer til en vandflux på 42 mm/d, altså betydeligt højere end de 6,1 mm/d som er brugt efterfølgende. Denne kortvarige højere intensitet må forventes at få aktiveret sprækkerne anderledes end når blokken efterfølgende vandes. I praksis betyder det at den dag der blev påført pesticid, da fik plottet 6,4 mm vand/døgn, mens der de følgende dage blev tilført 6,1 mm vand/døgn. Den måde hvormed pesticidet og tracere er tilsat i dichlobenilforsøget er valgt for at tilstræbe den mest realistiske situation i forhold til den måde pesticidet normalt tilsættes. Det er dog vigtigt at gøre opmærksom på at dichlobenilforsøgets resultater ikke direkte kan sammenlignes med resultaterne fra de indledende tracerforsøg med konstant vanding (og pulstilførsel).

#### Diffusionskoefficienter og massetab

I tabel 10 er vist de molekulære diffusionskoefficienter for alle de anvendte stoffer i forsøget. De effektive diffusionskoefficienter for dichlobenil og BAM er bestemt af Broholm (2002), der tager højde for sorption og den "tilsyneladende tortuositet" (jævnfør de teoretiske overvejelser i afsnit 3.2). Endelig er massetab af de enkelte stoffer ved matrixdiffusion under transport i sprække beregnet (ligning 10, afsnit 3.2) relativt til bromid (svarende til bromid = 1). Massetab for bromid, 2,5-DBFA og sulforhodamin er baseret på teoretisk beregnede  $D_0$ -værdier, hvor det antages at ingen sorption ( $K_d=0$ ) finder sted, mens  $D_0$  og  $De^*$  værdierne for BAM og dichlobenil er baseret på eksperimentelt bestemte værdier fra diffusionsforsøgene. Det skal bemærkes at diffusionskoefficienterne der er benyttet til beregning af massetab er bestemt ved vandmættede forhold. Gyldigheden af de beregnede massetab er begrænset af at ingen af de bestemte  $D_0$  og  $De^*$  værdierne er bestemt ved umættede betingelser, svarende til forsøgsbetingelserne i forsøgsblokken under nedsivningsforsøgene.

Beregnete massetab på hhv. 0,4 og 0,6 for 2,5-DFBA og sulforhodamin B betyder at der forsvinder hhv. 60 og 40 % mindre masse af de to stoffer i forhold til bromid mens der eksperimentelt er bestemt et 30 % større massetab for de to pesticider dichlobenil og BAM relativt til bromid. Resultaterne fra massetabsbestemmelserne i laboratoriet for 2,5-DFBA og sulforhodamin B er tilsyneladende i god overensstemmelse mens de to pesticider stemmer dårligt overens med feltresultaterne fra nedsivningsforsøget. Årsagen til denne divergens er uklar men skal

sandsynligvis forklares ved at feltforsøgene er udført ved umættede forhold i modsætning til laboratorieforsøgene, der er udført ved mættede forhold.

*Tabel 10: Den molekulære diffusionskoefficient  $D_0$  og effektive diffusionskoefficient  $De^*$  for de anvendte stoffer i forbindelse med nedrivningsforsøget med dichlobenil. Det relative massetab af de enkelte stoffer er beregnet relativt til bromid.*

stoffer	$D_0$ [ $m^2/s$ ]	$De^*$ [ $m^2/s$ ]	Relativt massetab
<sup>1</sup> bromid	$2,0 \times 10^{-9}$		1
<sup>1</sup> 2,5-DFBA	$7,6 \times 10^{-10}$		0,6
<sup>1</sup> sulfurhodamin B	$3,1 \times 10^{-10}$		0,4
<sup>2</sup> BAM	$4,6 \times 10^{-10}$	$4,4 \times 10^{-11}$	1,3
<sup>2</sup> dichlobenil	$4,8 \times 10^{-10}$	$5,0 \times 10^{-12}$	1,3

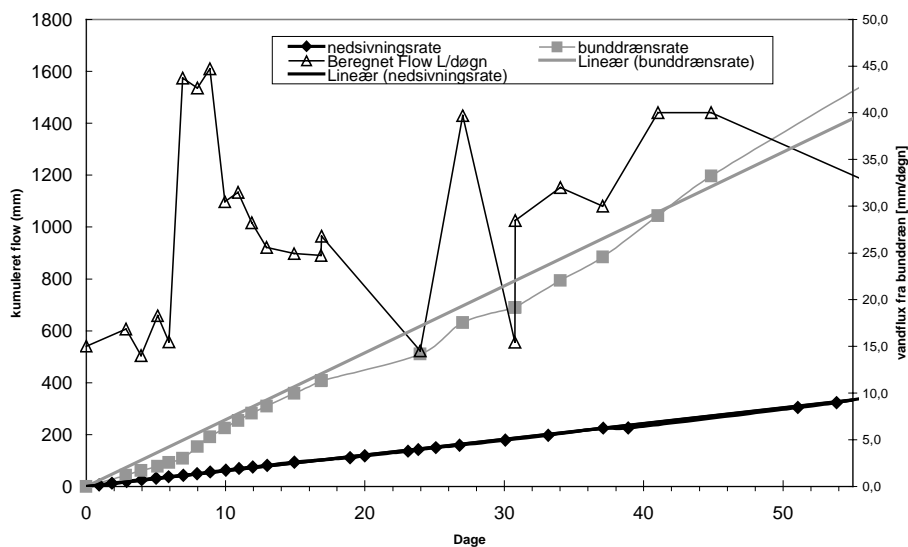
<sup>1</sup> ved 20 °C, Mortensen (2001) <sup>2</sup> ved 10 og 20 °C, Broholm (2002)

## RESULTATER OG DISKUSSION

### *Vandbalance*

Vandbalancen for forsøgsblokken er bestemt som forholdet mellem nedrivningsraten og vandmængden der afdrænes i bunden af blokken. Figur 24 viser den tidlige udvikling i henholdsvis nedrivningsraten og udstrømningsraten fra bunddrænenene. Udstrømningsraten fra bunddrænenene er i gennemsnit målt til 25,8 mm/døgn, svarende til 4,25 gange større vandmængde end der vandes ud på toppen af blokken (6,1 mm/døgn). Dette forhold forklares ved en betydelig lækage langs forsøgsblokkens utætte bund. Det skal bemærkes at i modsætning til nedrivningsraten gennem forsøgsblokken der har været meget konstant, så har udstrømningsraten varieret en del i forsøgsperioden. Specielt skal bemærkes to episoder der formodes at have haft betydning for nedvaskningen af dichlobenil og BAM i forsøgsperioden. I perioden fra dag 17-24 (se figur 28) er den målte vandflux fra bunddrænet faldet til 14,5 mm/døgn, svarende til en fortynding af det nedrivende porevand i blokken på 2,4 gange. I perioden fra dag 31 – 41 er vandfluxen steget fra 15,5 til 34,5 mm/døgn, svarende til en fortynding af det nedrivende porevand i blokken på 5,7 gange.

Fordampning fra forsøgsblokkens overflade vurderes at være uden betydning for vandbalancen, da træhuset over blokken er gjort nærmest hermetisk tæt med en indvendig foring i plastik.

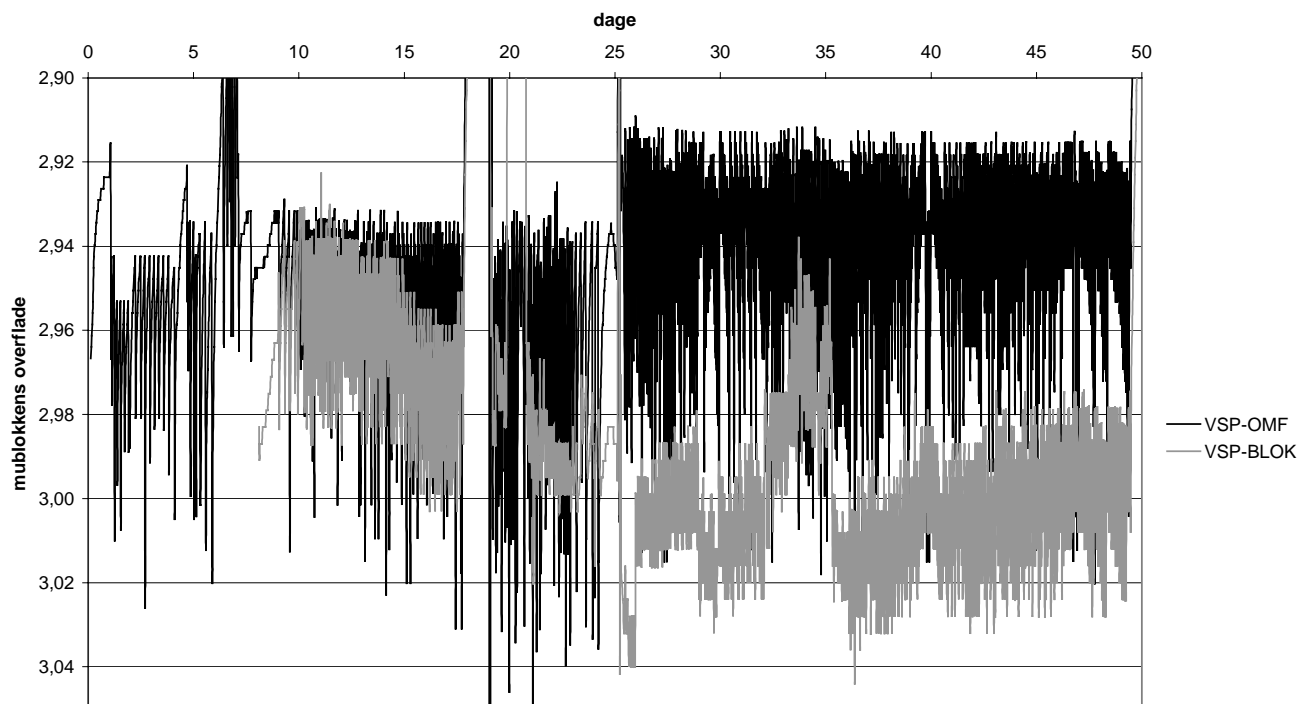


Figur 24: Kumuleret afbildning af nedsivnings- og bunddrænsraten i forbindelse med dichlobenilforsøget. Desuden er vist øjebliksmålinger af vandfluxen fra bunddrænet.

#### Trykniveauer

Som tidligere nævnt er bentonitvæggen langs blokkens nedre kanter utæt. Det var derfor en forudsætning for gennemførelse af forsøget at der i nedsivningsperioden blev opretholdt en indadrettet hydraulisk gradient, således at uønsket spredning af pesticider og tracere i vandmiljøet omkring forsøgsblokken blev undgået. Dette er gjort ved at fastholde grundvandsspejlet i blokken og i det omgivende grus på nogenlunde samme niveau. Figur 25 viser grundvandets trykniveauer i henholdsvis forsøgsblokken og i den omgivende sandlinse. Det ses at trykniveauet har været cirka 0,5-7 cm højere udenfor blokken end indenfor gennem hele forsøgsperioden. Grundet et 24 timer langt strømsvigt på dag 19 er vandspejlet steget med cirka 0,5 meter i denne periode.

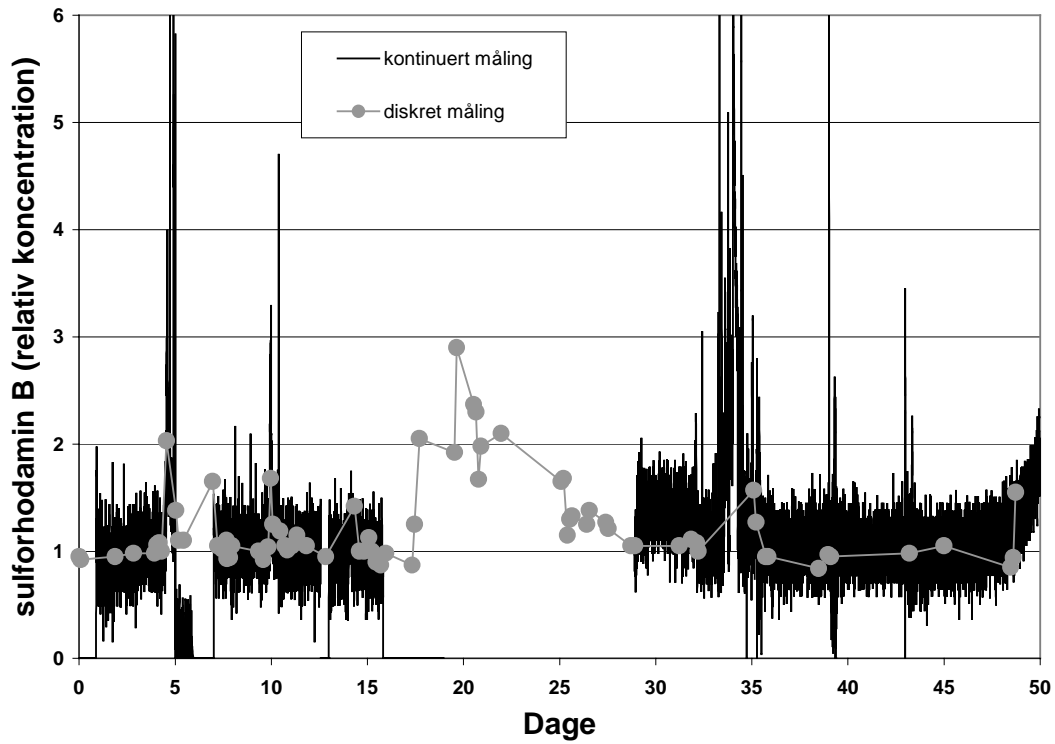




Figur 25. Grundvandets trykniveau indenfor og udenfor forsøgsblokken i forsøgsperioden. VSP-OMF: beliggenhed af vandspejl i omfangsdræn; VSP-BLOK: beliggenhed af vandspejl i forsøgsblokken.

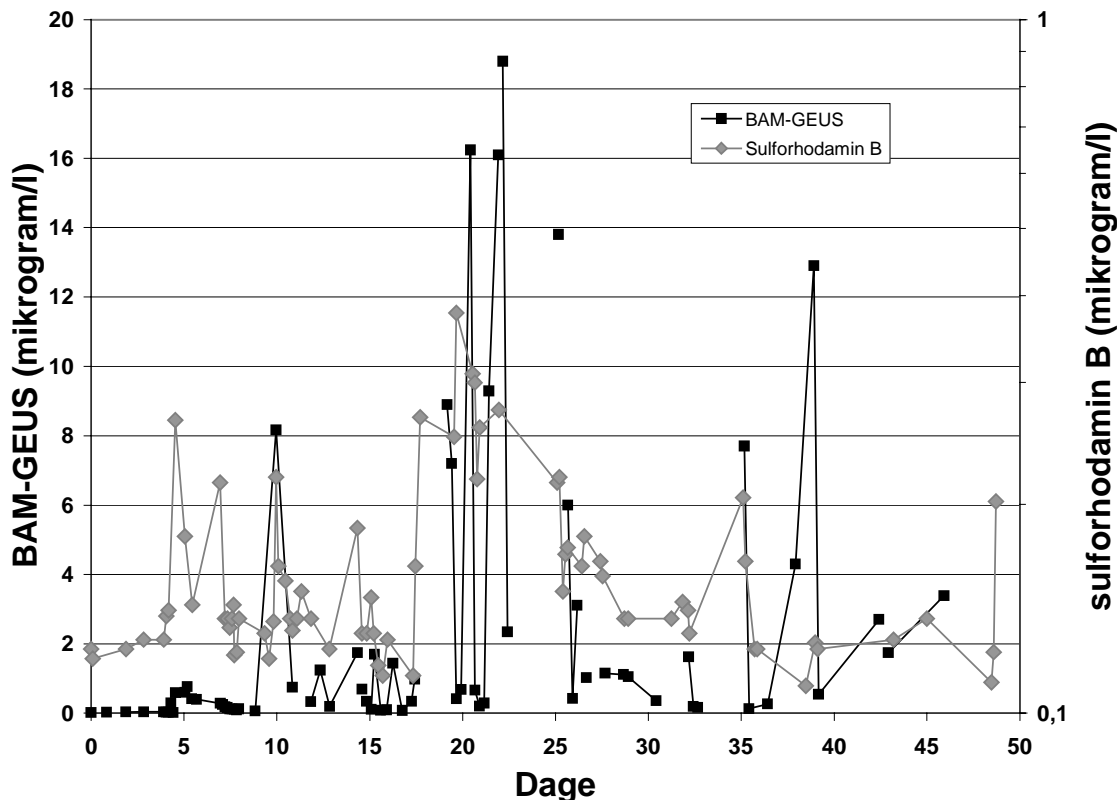
#### Gennembrudskurver

Resultaterne af dichlobenilforsøget er vist som gennembrudskurver for henholdsvis sulforhodamin B (figur 26) og for dichlobenil og BAM i figur 28. Gennembrudskurverne viser den tidlige udvikling i koncentrationen af de enkelte stoffer ved nedsivning gennem forsøgsblokken med en konstant infiltrationsrate på 6,1 mm/døgn. Det skal bemærkes at ingen af de to tracere, bromid eller 2.5-DFBA, kunne bestemmes i porevandet udtaget i bunden af forsøgsblokken inden for forsøgsperioden (~ 50 dage). Dette kan forklares ved, at de to stoffer vil være ophobet i lermatrix og hydraulisk inaktive sprækker/makroporer. Kurvemønsteret for den kontinuerte sulforhodamin B måling (figur 26) viser kortvarige abrupte koncentrationstigninger til 3-11  $\mu\text{g/l}$  efter cirka 5, 10, 38 og 43 dage fra en fast lavt baggrunds niveau på cirka 1  $\mu\text{g/l}$ . Det skal bemærkes at baggrunds niveauet ikke er korrigeret for elektrisk støj. Yderligere er der en sammenhængende top fra dag 33-36 med en maksimumkoncentration på 14  $\mu\text{g/l}$ . Bemærk at koncentrations-aksen på figur 26 kun går til 6  $\mu\text{g/l}$ , så maksimumkoncentrationen falder ovenud af figuren. Den kontinuerte måling har været ude af drift i perioden fra dag 19 til 29 grundet instrumentproblemer. De diskrete målinger af sulforhodamin B er angivet i relative koncentrationer og er udført på 6 måneder gamle prøver, der periodevis har været opbevaret på køl og periodevis i laboratorium uden beskyttelse mod sollys. Det er kendt at solens UV stråling kan medvirke til nedbrydning af sulforhodamin B og andre fluorocerende farvetracere. Kurvemønsteret for de diskrete prøver viser alligevel nogenlunde samme tendens som den kontinuerte måling gør. Yderligere ses en bred peak i perioden fra dag 19 til 29 hvor den kontinuerte måling var afbrudt.



Figur 26: Gennembrudskurve for sulfathiazole B ved henholdsvis kontinuert feltmåling med fluorometer og ved diskrete målinger af vandprøver fra autosamplers. Koncentrationen angivet som relativ koncentration.

I figur 27 er vist den tidlige koncentrationsudvikling for immunkemisk BAM analyse (BAM-GEUS) og sulforhodamin B analyseret på diskrete prøver. Der ses en tydelig sammenhæng i udsvingene mellem de to kurver.

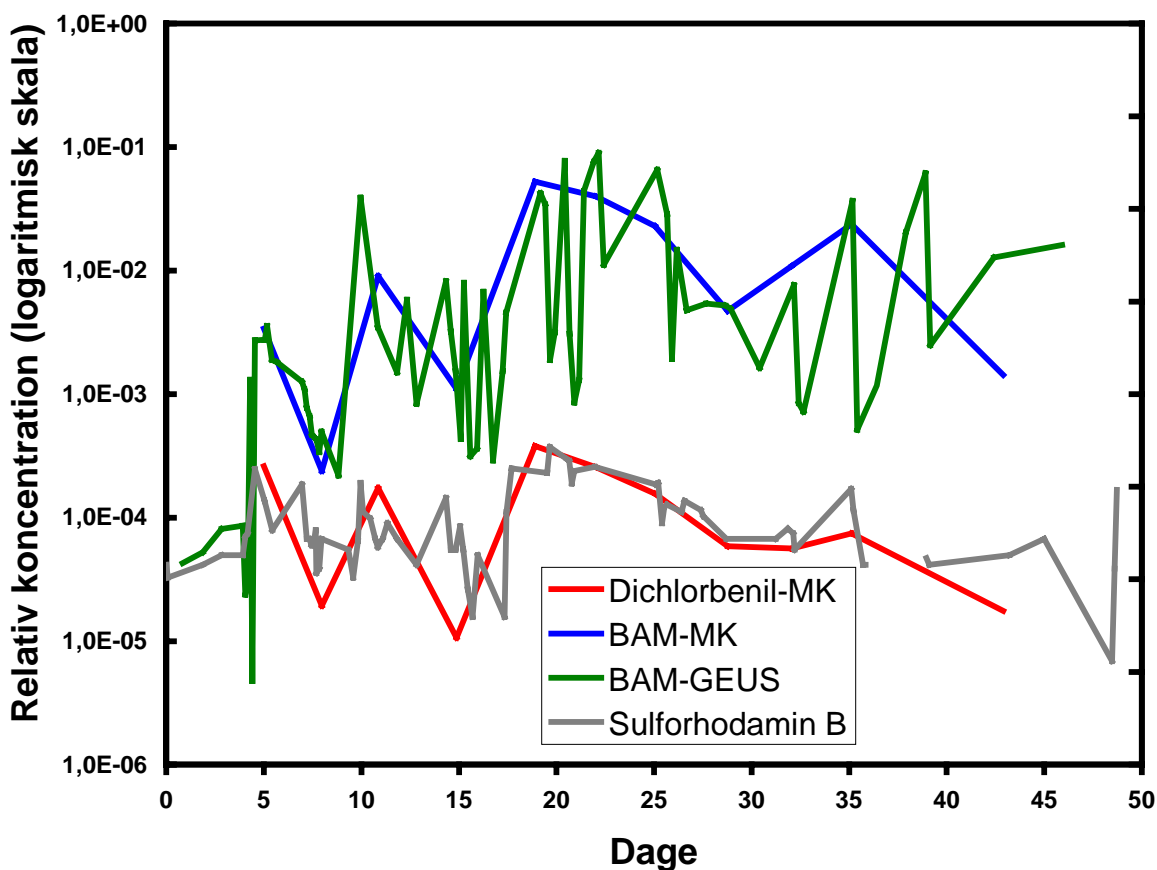


Figur 27: Tidlig koncentrationsudvikling for immunkemisk BAM analyse (BAM-GEUS) og sulforhodamin B (diskrete målinger). Bemærk den logaritmiske skala for sulforhodamin B.

I figur 28 er vist de normerede gennembrudskurver for sulforhodamin B, dichlobenil og BAM. Det skal bemærkes at de viste koncentrationer ikke er korrigeret for fortyndingseffekt fra indsvivende grundvand fra omgivelserne. Koncentrationsniveauerne vist på figur 27 er sandsynligvis en faktor 2 til 4 lavere end porevandskoncentrationen ville være hvis forsøgsblokken var tæt i bunden, svarende til at enkeltmålinger af specielt BAM koncentrationerne måtte forventes at stige til 60-70 µg BAM/l.

Prøver indsamlet til BAM analyse ved den immunkemisk metode på GEUS (mærket "BAM-GEUS") er som tidligere nævnt udtaget med autosamler (60 ml prøvevolumen og 15 sekunder prøvetagningstid). Prøver indsamlet til bestemmelse af dichlobenil og BAM (mærket hhv. "dichlobenil-MK" og "BAM-MK") ved den vandkemisk metode (GC/MS-SIM) på Miljøkemi (MK) er som tidligere nævnt udtaget som 1 liter prøver med en prøvetagningsperiode på gennemsnitligt 10 minutter. Prøverne vurderes at repræsenterer den samme rumlige udbredelse men at have en forskellig tidlig integration af nedsivningsforløbet.

Kurvemønstret for BAM-MK og dichlobenil-MK viser et initielt gennembrud efter cirka 5 dages nedsivning med en stigning i stofkoncentrationen på 10-100 gange, samt to mere markante toppe i to tidsperioder fra dag 17-24 og fra dag 31-41. Kurvemønstret for BAM-GEUS er noget mere varierende men med de store toppe tidligt sammenfaldende med de samme markante toppe for BAM-MK og dichlobenil-MK. Forklaringen til de væsentlig forskellige kurvemønstre er noget usikker men skal antagelig findes i prøvetagningen der har været forskellig. Endelig viser gennembrudskurverne for dichlorbenil og sulforhodamin B næsten samme tidslige udsving men med en relativt koncentration på et 10 til 100 gange lavere niveau. Sulforhodamin formodes at være betydelig mere diffusionspåvirket end dichlorbenil. Til gengæld formodes sorptionen af dichlobenil være betydelig større til organisk stof og sprækkeoverflader end for farvestoffet sulforhodamin B. En egentlig kvantificering af de to processers indbyrdes betydning for stofspreddingen i forsøgsblokken kræver en egentlig numerisk modellering.



Figur 28: Relative koncentrationer af dichlobenil, BAM og sulforhodamin B. MK: vandkemisk analyse ved Miljøkemi. GEUS: immunkemisk analyse ved GEUS.

Massegenfinding

Beregningen af massegenfindingen for BAM, dichlobenil og sulforhodamin B er bestemt ved ligning 11,

$$M(t) = \int_0^t Q \cdot C(t) \cdot dt$$

11

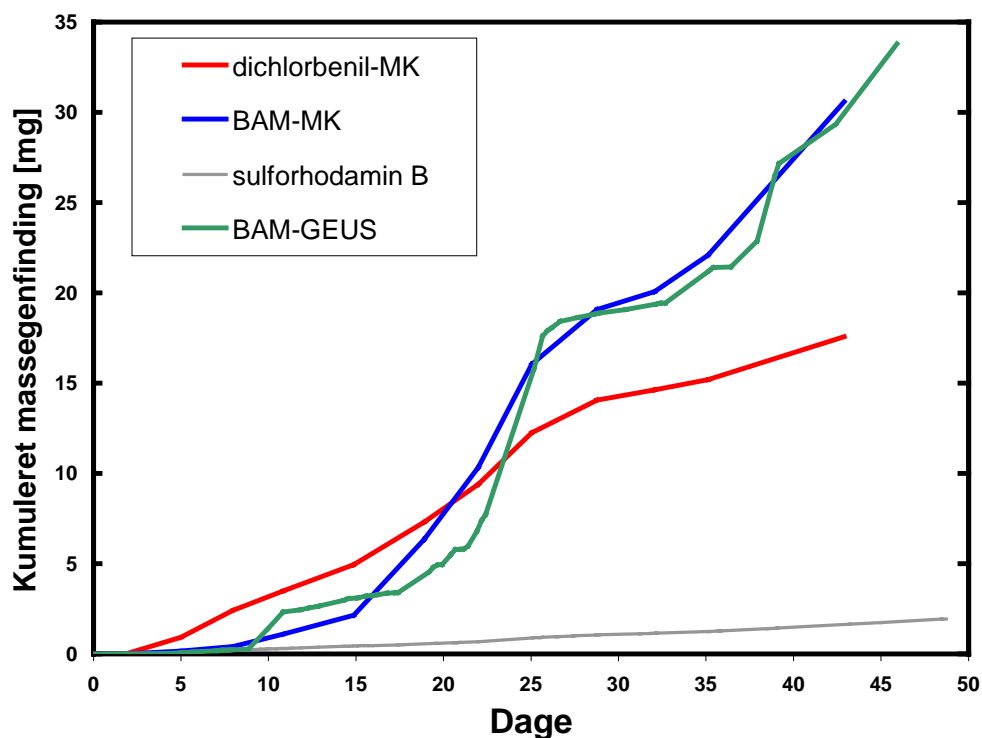
M(t) = kumuleret massegenfinding til tiden t

C = koncentrationen varierende i  $\mu\text{g/l}$

Q = nedsivning i mm/døgn

Den initielle masse af BAM (= 840  $\mu\text{g}$ ), dichlobenil (= 2000 mg) og sulforhodamin B (= 40 mg) i stamopløsningen; Q er nedsivningsraten på 6,1 mm/døgn; C er de målte koncentrationer af de tre stoffer. Beregningen er korrigeret for en tidlig varierende fortynding ved opblanding med udefra kommende grundvand i bunden af forsøgscellen.

I figur 29 er vist den beregnede kumulerede genfinding af henholdsvis BAM, dichlobenil og sulforhodamin B. Hvad angår BAM er der efter 42 dages nedsivning beregnet en massegenfinding på cirka 30-35 mg, svarende til 35-40 gange mere BAM masse end der var indeholdt i stamopløsningen. Det skal bemærkes at massegenfindingen af BAM bestemt ved både vandkemiske analyse teknik og immunkemisk analysemetode giver stort set overensstemmende resultater. Hvis den beregnede BAM genfinding skal være korrekt 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, idet molekylvægten af dichlobenil og BAM stort set er identiske. Den beregnede massegenfinding af dichlobenil er på ca. 17,5 mg efter 42 dages nedsivning. Denne masse svarer til cirka 1 % af det aktive stofs masse på 2000 mg/l. Tilsvarende viser beregningen en af sulforhodamin B masse på ca. 1,9 mg. En meget stor stof pulje af dichlobenil og sulforhodamin B må således være knyttet til sediment i blokken.



Figur 29: Kumuleret massegenfinding af dichlobenil, sulforhodamin B og BAM, hvor sidstnævnte er bestemt ved henholdsvis vandkemisk analyse teknik (BAM-MK) og immunkemisk teknik (BAM-GEUS)

Den samlede omsætning til og nedvaskning af BAM stemmer godt over ens med resultaterne fra transportforsøgene med de intakte jordsøjler (tabel 2), der gav en udvaskning på mellem 0,2 og 1,7 % af den samlede tilførte stofmængde ved sammenlignelige forsøgsbetingelser.

## AFSLUTTENDE BEMÆRKNINGER

Følgende erfaringer og konklusioner er gjort i forbindelse med dichlobenilforsøget:

- Prefix indeholder betydelige mængder af BAM.
- Både dichlobenil og BAM kan udvaskes gennem 3 m umættet zone ved konstante vandingsbetingelser på 6 mm/døgn.
- Massegenfindingen af BAM ved to principielt forskellige prøvetagningsmetoder, nemlig diskret prøvetagning og tidsintegrerende prøver giver næsten ens beregningsresultater.
- Det er sandsynligt at ca 1,5 % af den tilsatte dichlobenil er omsat til og nedvasket som BAM indenfor de første 42 dage af forsøgsperioden.
- Dette resultat stemmer godt overens med transportresultater opnået fra intakte søjleforsøg.

## *6. VURDERING AF FORSØGSRESULTATERNE I FORHOLD TIL KENDTE PESTICIDFORURENINGER I KØBENHAVNSOMRÅDET (FASE 4)*

### **6.1 Metoder**

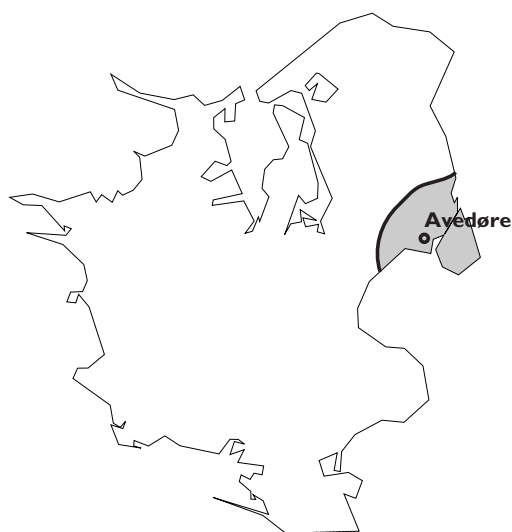
I nærværende afsnit vil forsøgsresultaterne fra projektets fase 1 og 2 blive vurderet i forhold til kendte pesticidforureninger i Københavnsområdet. Der er taget udgangspunkt i kendte fund af BAM og dichlobenil i Hvidovre kommunes indvindings- og overvågningsboringer.

I det oprindelige projektoplæg blev det anført at særligt sårbare morænelersområder i Københavns området ville blive forsøgt udpeget. Der var ved projektets opstart et begrundet håb om at principperne anbefalet ifm. et nyligt igangsat samarbejdsprojekt mellem GEUS og DJF benævnt "KUPA" (= koncept for udpegning af pesticidesårbare arealer) ville støtte op om konkretiseringen af principperne for udpegning af nævnte sårbare områder i Københavnsområdet. KUPA projektets "lerdel" er imidlertid først lige startet op (marts 2002) så der foreligger ingen anbefalinger endnu fra dette projekt. Der vil derfor ikke kunne anvises nye principper i nærværende rapportering for udpegning af sårbare områder i Københavnsområdet.

Derfor er forsøgsresultaternes betydning for pesticidudvaskningen i Københavnsområdet vurderet ud fra traditionelle geologiske regionaliseringsmetoder. Endvidere er resultater fra en undersøgelse i Hvidovre inddraget. Men en egentlig ekstrapolering af pesticidforsøgets resultater til det øvrige område under København by og Amager er imidlertid ikke mulig da modelbeskrivelsen af stofudvekslingen mellem sprække og matrix har vist sig så kompliceret at simple ekstrapoleringsmetoder ikke er tilstrækkelige.

### **6.2 Geologiske og hydrogeologiske regionaliseringsaspekter.**

Moræneleret i Avedøre tilhører moræneler med særlige hydrogeologiske karakteristika. Resultatet fra forsøgene i Avedøre kan derfor i første række formodes at være repræsentative for det område som dækkes af Avedøre (Figur 30.) Figuren viser en ekstrapolering af den opnåede geologiske, hydrogeologiske og geotekniske viden fra Avedøre lokaliteten til området der omfatter København by og Amager.



Figur 30: Regional udbredelse af den hårde og stærkt opsprækkede morænelerstype (grå) der er kendt fra Avedøre forsøgsmarken.

Den regionale udbredelse af Avedøre-moræneleren er baseret på detailviden fra en lang række anlægsprojekter og øvrige kvartærgeologiske undersøgelser af nøglelokaliteter i Københavnsområdet, herunder Avedørelokaliteten. Avedøre-moræneleren blev afsat under en gletcher, der trængte ind over Danmark for cirka 14-15.000 år siden, under det såkaldte Ungbaltiske fremstød (Houmark-Nielsen 1987). Denne morænelersenhed er udbredt over hele Sjælland, men i Københavnsområdet optræder den særdeles velkonsolideret og generelt stærkt opsprækket, hvilket har afstedkommet lokale triviale navne som f.eks. ”murestensmorænen” eller ”brokkeler”. Ved Avedøre er den nærmere beskrevet af McKay et al (1999). Frederiksen et al. (in press, 2002) har valgt navnet øvre Københavns till for denne enhed, der således regionalt korrelerer med Houmarks Niensens (1987) Bælthav Till Formation. Den er karakteriseret ved en stor overkonsolidering, der har givet den en hård og stærkt opsprækket karakter. På baggrund af omfattende undersøgelser foretaget i forbindelse med etablering af Øresundsforbindelsen og den nye Københavnske Metro, er det lykkedes at lave en relativt detaljeret kortlægning af denne morænelersenhed i selve Københavnsområdet og over det meste af Amager. Bevæger man sig væk fra København bliver enheden generelt tykkere og blødere med knapt så mange sprækker, men inden for området markeret på figur 30 synes morænelersenheden at have en generel ensartet karakter, selvom den er særlig hård på Amager. Den kan med sikkerhed følges fra Vanløse og ind imod København langs metrostrækningen. Mod syd optræder denne till ved Karlstrup hvorimod den synes at være todelt længere sydpå. I Hedelandsområdet vest for Tåstrup optræder ligeledes to baltiske morænelersenheder, så grænsen på figur 30 skal betragtes som temmelig grov. En mere detaljeret grænsedragning baseret på geomorfologiske landskabstolkninger kombineret med lithologiske og geotekniske boredata behøves at blive lavet for at opnå større præcision af grænsedragningen.

### 6.3 Kendte fund i Hvidovre.

På baggrund af HOH Water Technology's undersøgelse i Hvidovre Kommune (Hvidovre kommune, 1996; 2000a,b,c,d; 2001) kan man danne sig et billede af de aktuelle problemer med resterne af



dichlobenil, som er blevet anvendt indenfor kommunen gennem mere end 10 år og som ophørte ved forbuddet i 1995-96. Efter forbuddet kan man derfor kun forvente at restlagre er blevet anvendt. Opgørelsen over de arealer, hvor anvendelse har fundet sted, viser at stort set hele den østlige del af kommunen er blevet belastet. Da det formodes, at morænen under Hvidovre Kommune er af samme beskaffenhed som ved Avedøre forsøgslokaliteten, må de resultater der er opnået i Avedøre projektet og i Hvidovre projektet være umiddelbart sammenlignelige. Ser man på udviklingen i BAM koncentrationerne i borerne, der er fordelt ud over kommunen er det generelle indtryk at der ikke kan iagttages en aftagende koncentration af BAM på trods af at det er mere end fem år siden sidste anvendelse på befæstede arealer. Flere borer udviser endog stigende indhold, og koncentrationer langt over 0,1 µg/l. Klorid indholdet afspejler meget tydeligt at der er tale om vand, der har vej og sti påvirkning i form af saltning.

#### **6.4 Delkonklusion**

På det foreliggende grundlag - ved at sammenholde vore resultater fra laboratorie- og feltforsøg med resultaterne fra HOH-Hvidovre undersøgelsen, må det antages at ret store mængder af uomsat dichlobenil stadig findes i jorden og kun langsomt omsættes til BAM, der herefter bliver transporteret mod indvindings-/overvågningsboringerne. Dette stemmer overens med vore forsøg der viser at kun 0,1 til 2 % af den tilførte mængde dichlobenil udvaskes inden for kort tid (1 – 3 måneder).

På områder der er dækket med andre typer moræneler end Avedøre moræneleren er det ikke muligt at sige noget præcist på grundlag af nærværende undersøgelse alene. Det må dog forventes at KUPA projektets lerdel om et par år vil være i stand til at beskrive en metodik som sammen med resultaterne fra Avedøre forsøget kan danne grundlag for en egentlig ekstrapolation til resten af Københavnsområdet.

## 7. KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER

### 7.1 Konklusion

#### *Nedbrydning og sorption af glyphosat, dichlobenil og BAM ved laboratorieforsøg*

Laboratorieforsøg viser at i lermateriale fra Avedøre er der i sprækker et større bakterietal end i matrix. Dette forklares med, at der i sprækkerne transporteres vand med opløst organisk kulstof. Det organiske stof fungerer således som vækstgrundlag for mikroorganismene. Det er dog ikke alle sprækker, der er hydraulisk aktive og det er muligt at en identifikation af aktive sprækker vil give endnu højere bakterietal.

Generelt set er der et potentiale for mineralisering af glyphosat i alle dybder. Dette var overraskende, da tidligere undersøgelser med andre pesticider har vist at specielt overjord har det største potentiale for pesticidmineralisering. Ved Avedøre er der dog målt relativt høje bakterietal også i større dybde, hvilket kan forklare at nedbrydningen af glyphosat ikke kun er knyttet til overjorden. Det er tidligere vist at mikroorganismene kan udnytte glyphosat som en fosforkilde og da der blev målt uorganisk fosfat i overjorden er det muligt at mikroorganismene foretrækker denne fosfat frem for glyphosat. På den anden side har overjorden også et højt indhold af organisk kulstof, der kan fungere som kulstofkilde for mikroorganismene og dermed også stimulere en generel omsætning af glyphosat.

I modsætning til glyphosat var omsætningen af dichlobenil til BAM alene knyttet til de øverste 0-60 cm's dybde. Nedbrydningsprocessen er sandsynligvis mikrobiel, men flere undersøgelser er nødvendige for at belyse de miljøfaktorer der er styrerne for proceshastigheden. Umættede søjleforsøg gav 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 100 mm vandnedsvning.

Glyphosat er klart mere adsorberende og mindre desorberende end dichlobenil og BAM. Sorptionen af dichlobenil er hovedsagelig knyttet til topjorden samt dybere dele af jordprofilen ved Avedøre mens BAM viste meget lille evne til sorption. De bestemte  $K_d$  værdier for de tre stoffer er i god overensstemmelse med hvad der er bestemt ved andre undersøgelser. Transporthastigheder for de tre stoffer ved udvaskningsforsøg med de tre stoffer viste hurtige transporttider og store massegenfindinger af BAM inden for forsøgsperioden. Generelt udvaskes både dichlobenil og glyphosat i ringere grad end BAM grundet en væsentlig større sorption af førstnævnte pesticider.

#### *Matrixdiffusion af BAM, dichlobenil og glyphosat ved laboratorieforsøg*

For BAM er observeret god overensstemmelse mellem målte og estimerede diffusionskoefficienter. Sammenholdt med den potentielle rumlige variation i tortuositet og i geologiske parametre af betydning for sorption af herbicider, er forskellen mellem målte og estimerede diffusionskoefficienter lille for de undersøgte herbicider. For dichlobenil ses tilsvarende en rimelig god overensstemmelse – trods problemerne med at holde reservoirkoncentrationen konstant.

BAM og dichlobenil tilbageholdes betydeligt ved matrix diffusion. På grund af deres sorption er tilbageholdelsen af disse endnu større og de vil transporteres langsommere gennem sprækker end bromid. På trods af betydelig tilbageholdelse ved matrix diffusion kan dichlobenil og BAM transporteres relativt hurtigt gennem sprækker i moræneler.

For glyphosat forventedes på basis af sorptionsforsøg kraftig tilbageholdelse ved matrixdiffusion på grund af den kraftige sorption. Diffusionsforsøgene indikerer imidlertid, at massetabet ved matrixdiffusion er betydeligt mindre initielt. Dette kan muligvis skyldes manglende tilgængelighed af sorptionssites på grund af anion eksklusion. Er massetabet så lille, som antydtes af data for de første 2 døgn, så er tilbageholdelsen muligvis blot på niveau med dichlobenils. Relativt hurtig transport af glyphosat gennem sprækker i moræneler kan således ikke udelukkes.

#### *Metodeudvikling af Fluorobenzosyrer (FBA) analyse ved massespektrometrisk detektion*

Til dette projekt er der udviklet en analytisk metode, hvor Fluorobenzoesyrer (FBA) adskilles kromatografisk og detektionen foretages ved hjælp af tandem massespektrometri (LC-MS/MS).

Metoden tillader anvendelse af 15 forskellige tracere som kan anvendes enkeltvis eller i kombination med klassiske tracere som bromid og klorid. Det er hermed muligt at følge fronten af vandstrømmen og beregne retardationen af pesticiderne. Desuden er det muligt at karakterisere effekter af spræktransport gennem kombinerede anvendelse af FBA og klassiske tracere. Dette muliggøres af forskellene i diffusionskonstanter. I projektet er der analyseret prøver fra forsøg, hvor der er anvendt difluorobenzoesyrer og resultaterne viser god overensstemmelse med tilsvarende bromidmålinger.

#### *Indledende flerkomponent tracerforsøg i forsøgsblokken og modellering*

På baggrund af de indledende multikomponent tracerforsøg kunne følgende konkluderes:

- Hurtig præferentiel transport af konservative tracere finder sted i den umættede morænelersblok i Avedøre. Tracere spredes til 3,3 meters dybde indenfor 25 minutter efter tilsætning på forsøgsblokkens overflade.
- Tre vandopløselige tracergrupper og én kolloid tracer er tilsat samtidig ved forskellige vandingsintensiteter. Forsøgene viser at transportkarakteristikken af de enkelte tracergrupper er bestemt af de enkelte tracers diffusionskoefficient ( $D_0$ ), således at tracere med den højeste  $D_0$ -værdi giver størst udveksling af stof med matrix og dermed langsomst transport til bunddræn. Kolloidtraceren er mindst influeret af matrixdiffusion, hvilket resulterer i at kolloiderne får de hurtigste transporttider gennem den umættede zone af de undersøgte tracergrupper.

På baggrund af det gennemførte modelstudium kunne følgende konkluderes:

- Modellering af forsøgsresultaterne ved forskellige vandintensiteter viser kun begrænset anvendelse af det mobile-immobile modelkoncept CXTFIT. Ved høje vandingsintensiteter var modellen rimelig god til at matche opstigningsforløbet af gennembrudskurverne men var ikke istand til at matche gennembrudskurvernes diffusionsdominerede hale. Til gengæld viste modelleringen meget god overensstemmelse mellem målte og beregnede gennembrudskurver ved 4 mm/t forsøget med dobbeltpeak karakteristisk. De modelparametre der blev estimeret ved hjælp af CXTFIT var ikke alle fysisk realistiske. CXTFIT modelkonceptet vurderes således ikke at være istand til at beskrive de fysiske processer fuldt korrekt. Dette gør at det principielt ikke er muligt at ekstrapolere forsøgsresultaterne til andre situationer ved hjælp af dette modelkoncept.
- Det anvendte modelkoncept er i al væsentlighed det samme som anvendes i eksempelvis MACRO modellen. Dette nævnes, da MACRO er den model som for tiden benyttes i forbindelse med alle pesticidgodkendelser i Danmark. Både CXTFIT og MACRO er dobbelt-porøse 1D modeller. Den væsentligste forskel mellem de to modeller er imidlertid, at MACRO

modellen regner med vandbevægelse i matrix. Det gør CXTFIT ikke. Anvendelsen af en modificeret dobbelt porøs model beskrevet af Haggerty et al. (2001) forventes at give et bedre model resultat, da der i denne modelbeskrivelse er mulighed for at indarbejde flere porøse domæner and to som CXTFIT og MACRO opererer med. En anden oplagt mulighed vil være at analysere dataene ved hjælp af en egentlig sprækkemodel, som foreksempel. FRAC3DVS (Therrien og Sudicky, 1996). Diffusionen mellem sprækker og matrix beskrives fundamentalt anderledes og fysisk set mere korrekt i FRAC3DVS end i de dobbeltporøse 1D modeller. Det vurderes således at der er gode chancer for at ekstrapolere forsøgsresultaterne ved hjælp af et modelkoncept som FRAC3DVS.

### *Dichlobenil nedsivningsforsøg*

Følgende erfaringer og konklusioner er gjort i forbindelse med dichlobenilforsøget:

- Prefix G granulat indeholder ca. 0,0026 % BAM.
- Både dichlobenil og BAM kunne udvaskes gennem den 3 m dyb umættet forsøgsblok ved en konstante vandingsintensitet på 6 mm/døgn.
- Massegenfindingen af BAM ved to principielt forskellige prøvetagningsmetoder, nemlig diskret prøvetagning og tidsintegrerende prøver giver næsten ens resultater.
- Den beregnede kumulerede genfinding af BAM udgør efter 42 dage cirka 35 mg eller 45-50 gange mere end der var i stamopløsningen for både de vandkemiske analyser og de immunkemiske analyser.
- Den kumulerede massegenfinding af dichlobenil efter 42 dage udgør 17,5 mg svarende til nærværd 33 % massegenfinding af det dichlobenil der vandedes ud på blokkens overflade i væskeform eller 0,86 % af de 2000 mg aktiv stof af dichlobenil der hældtes ud på blokken.
- Det er således sandsynligt at cirka 1,5 % af den tilsatte dichlobenil er omsat til og nedvasket som BAM indenfor de første 42 dage af forsøgsperioden.
- Dette resultat er i særdeles god overensstemmelse med laboratorieresultater opnået fra umættet zone transportforsøg i intakte søjler.

Overordnet kan konkluderes, at selvom anvendelsen af dichlobenil i dag er forbudt er stoffet fundet i mange overjorde. Sammenlignet med dichlobenil er BAM meget mobilt og udvaskning af BAM fra overjorde vil i mange år være en trussel for grundvandets kvalitet. BAM i indvindingsboringer vurderes således at være en trussel for grundvandskvaliteten i Københavns området i mange år fremover.

## **7.2 anbefalinger**

På baggrund af projektets konklusioner, samt erfaringer fra andre projekter kan følgende anbefales:

1. At udføre undersøgelse af glyphosats transport og omsætning i sprækket moræneler (umættet zone) i Københavnsområdet (fremsendt projektbeskrivelse af dato 21.12.2001 til Københavns Energi fra GEUS). I projektet er foreslået gennemført to aktiviteter:
  - Glyphosat plotforsøg (fase 1)
  - Glyphosat nedsivningsforsøg (fase 2)
2. At udføre modellering med relevant sprækkemodel, der vurderes at være eneste mulighed for ekstrapolation af forsøgsresultaterne fra såvel nærværende rapporterede dichlobenilforsøg som det ovenfor foreslåede glyphosatprojekt.

## 8. REFERENCER

Aamand J. and O.S. Jacobsen, 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.

Broholm, M.M., Broholm, K., and Arvin, E., 1999. Diffusion of heterocyclic compounds from a complex mixture of coal-tar compounds in natural clayey till. *J. Contam. Hydrol.*, 39, 227-247.

Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., Jessup, R.E., Davidson, J.M., 1989. Flow interruption: A method for investigating sorption nonequilibrium. *J. Cont. Hydrol.*, 4, 223-240.

Bruun, L., C. Koch, B. Pedersen, M. H. Jakobsen, and J. Aamand, 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

Cote, C.M., Bristow, K.L., Ross, P.J., 2000. Increasing the efficiency of solute leaching: impacts of flow interruption with drainage of the "preferential flow paths", *J. Cont. Hydr.*, 43, 191-209.

Dick R E; Quinn J.P., 1995. Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: Occurrence and pathways of degradation. *Applied Microbiology and Biotechnology* 43:545-550.

Elliott, J.A., A.J. Cessna, W. Nicholaichuk, and C. Tollefson, 2000. Leaching rates and preferential flow of selected herbicides thorough tilled and untilled soil. *Journal of Environmental Quality*. 29:1650-1656.

Flury, M. 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils – a review. *J. Environmental Quality*. 25: 25-45.

Frederiksen, J.K., Klint, K.E., Jørgensen, M.E. (in press, 2002). Kvartæret under København. Udkommer i et kommende temanummer i *Geoteknisk Forenings Bulletin Serie*.

Glass, R.L., 1987. Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. *J. Agri. Food Chem.*, 35(4), 497-500.

Haggerty, R., S. W. Fleming, L.C. Meigs, S.A. McKenna, 2001. Tracer tests in a fractured dolomite 2. Analysis of mass transfer in single-well injection-withdrawal tests, *Water Resour. Res.*, 31(10), 2383-2400.

Hayduk, W., and Laudie, H., 1974. Prediction of diffusion coefficients for non-electrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE J.*, 20, 611-615.

Houmark-Nielsen, M., 1987. Pleistocene stratigraphy and glacial history of the central part of Denmark. *Bull. Geol. Soc. Denm.* Vol. 36, pp 1-189.

Hu, Q., Brusseau, M.L., 1995. Effect of solute size on transport in structured porous media, *Water Res. Res.*, 31(7), 1637-1646.

Hvidovre Kommune, 1996. Kortlægning af pesticidforbruget i Hvidovre Kommune, Januar 1996  
Kemp og Lauritzen, Vand og Miljø.

Hvidovre Kommune, 2000a. Status over pesticidforbrug i Hvidovre Kommune 1999, Maj 2000  
HOH Water Technology

Hvidovre Kommune, 2000b. Status for indvindings- og driftsstrategier 1999, August 2000  
HOH Water Technology

Hvidovre Kommune, 2000c. Status over pesticidforbrug i Hvidovre Kommune 1999, Maj 2000  
HOH Water Technology

Hvidovre Kommune, 2000d. Status over pesticidforbrug og –undersøgelser i Hvidovre Kommune  
2000, Maj 2001. HOH Water Technology

Hvidovre Kommune, 2001. Status for indvindings- og driftsstrategier 2000, August 2001  
HOH Water Technology

Jardine, P. M., W. E. Sanford, J. P. Gwo, O. C. Reedy, D. S. Hicks, J. S. Riggs, and W. B. Bailey,  
1999. Quantifying diffusive mass transfer in fractured shale bedrock, *Water Resour. Res.*, 35(7),  
2015-2030.

Johnson, R.L., Cherry, J.A., and Pankow, J.F., 1989. Diffusive contaminant transport in natural  
clay: a field example and implications for clay-lined waste disposal sites. *Environ. Sci. Technol.*,  
23, 340-349.

Kladivko, E.J., J. Grochulska, R.F. Turco, G.E. Van Scoyoc, and J.D. Eigel. 1999. Pesticide and  
nitrate transport into subsurface tile drains of different spacings. *Journal Environmental Quality*. 28:  
997-1004.

Käss, W. (1998), *Tracing Technique in Geohydrology*. A.A. Balkema/Rotterdam/ Brookfield.

Larsen L; Sørensen S R; Aamand J (2000) Mecoprop, isoproturon, and atrazine in a sandy aquifer:  
Vertical distribution of mineralization potential. *Environmental Science and Technology* 34: 2426-  
2430.

Lide, D.R., 1992. *CRC Handbook of Chemistry and physics*, 73<sup>rd</sup> edn. CRC Press, New York,  
U.S.A.

McCarthy, J.F., K.M. Howard og L.D. McKay (1999), Effect of pH on sorption and transport of  
fluorobenzoic acid groundwater tracers. *Journal of Environmental Quality* (accepted for publication  
summer 1999).

McConnel, J.S., and Lloyd, R.H., 1985. pH-dependant adsorption isotherms of glyphosate. *J. Agri.  
and Food Chem.*, 33(6), 1075-1078.

McKay, L. D., R. W. Gillham, and J. A. Cherry, Field experiments in a fractured clay till 2. Solute and colloid transport, *Water Resour. Res.*, 29(12), 3879-3890, 1993.

McKay, L., 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(4/5), 333-360.

Mortensen, A.P. (2001). Preferential Flow Phenomena in Partially-Saturated Porous Media. PhD Thesis. September 2001, M&R, DTU, Lyngby.

Mortensen, A.P., Jensen, K.H., Nilsson, B. & Juhler, R.K. (in prep, 2001). Multiple tracing experiments in unsaturated fractured clayey till. Manuskript in prep.

Nkagawa, Y., Izumi, K., Oikawa, N., Sotomatsu, T., Shigemura, M., and Fujita, T., 1992. Analysis and prediction of hydrophobicity parameters of substituted acetanilides, benzamides, and related aromatic compounds. *Environ. Toxicol. Chem.*, 11, 901-916.

Parker, B.L., Gillham, R.W., and Cherry, J.A., 1994. Diffusive disappearance of immiscible-phase organic liquids in fractured geologic media. *Ground Water*, 32, 805-820.

Piccolo, A., Celano, G., Arienzo, M., and Mirabella, A., 1994. Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. *Journal of Environ. Sci. Health*, B29(6), 1105-1115.

Reedy, O.C., Jardine, P.M., Selim, H.M. (1996). Quantifying diffusive mass transfer of nonreactive solutes in columns of fractured saprolite using flow interruption, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 1205-1215.

Therrien, R. and E.A. Sudicky (1996). Three-dimensional analysis of variable-saturated flow and solute transport in discretely-fractured porous media. *J. Cont. Hydr.*, 23, 1-44.

Tomlin, C., 1994. The pesticide manual, 10<sup>th</sup> ed., Br. Crop. Prot. Counc., Bracknell, Berks, England.

Tucker, W. A. and L. H. Nelken, Diffusion coefficients in air and water, in *Handbook of chemical property estimation methods. Environmental behavior of organic compounds*, Lyman, W. R., W. F. Reehl, and D. H. Rosenblatt (Eds.), American Chemical Society, Washington DC., 1990,.

VanRees, K.C.J., Sudicky, E.A., Suresh, P., Rao, C., og Reddy, K.R., 1991. Evaluation of laboratory techniques for measuring diffusion coefficients in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 25(9), 1605-1611.

Vinther F P; Jacobsen O S (1999). Distribution of solutes and bacterial biomass in subsurface soils with fractures and macropore channels. Presented at the 4<sup>th</sup> International Symposium on Subsurface Microbiology. August 22-27, 1999. Marriott's Mountain Resort, Vail, Colorado, USA.

Worch, E., 1993. Eine neye gleichung zur bestimmung von diffusionskoefficienten gelöster stoffe. *Vom Wasser*, 81, 289-297.

## APPENDIX

### Artikler i internationale tidsskrifter

- (1) Juhler, R., and Mortensen, A.P., in press 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.
- (2) Mortensen, A.P., Jensen, K.H., Nilsson, B. & Juhler, R.K. (in prep). Multiple tracing experiments in unsaturated fractured clayey till. Manuskript in prep.

### Artikler i dansk tidsskrift

- (3) Nilsson, B., Aamand, J., Jacobsen, O.S., Juhler, R.K., Pedersen, A.K. Fortidens pesticidsyndere i Københavnsområdets grundvand. *Vand og Jord* (fremsendt).

### Konferencebidrag

- (4) Mortensen, A.P., Jensen, K.H., Nilsson, B. & Juhler, R.K., 2001: Multiple tracing experiments in unsaturated fractured clayey till, AGU fall meeting, American Geophysical Union, December 10-14, Moscone Center, San Francisco. H52A-0368
- (5) Juhler, R.K., Nilsson, B. & Mortensen, A., 2001: Analysis of fluorobenzoic acid tracers in groundwater samples using liquid-chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), 8th Symposium on Chemistry and Fate of Modern Pesticides, International Association of Environmental Analytical Chemistry, August 21-24, KVL, Copenhagen, Denmark
- (6) Jacobsen, O.S., Bruun, L. & Aamand, J., 2001. Sorption, degradation and transport of Dichlobenil and BAM in a fractured subsoil profile. 8<sup>th</sup> Symposium on Chemistry and fate of Modern Pesticides. Copenhagen. 21-24 August, 2001. International Association of Environmental Analytical Chemistry(KVK), Abstract volume, 137 only. (+ Poster).
- (7) Aamand, J. & Jacobsen, O.S., 2001. Sorption and degradation of glyphosate and dichlobenil in fractured clay. Pesticide behaviour in soils and water. Brighton, UK. 13-15 November, 2001. British Crop Protection Council. Abstract volume, 205-210.
- (8) Nilsson, B., Aamand, J., O.S. Jacobsen, Juhler, R.K. (2002). Fate and transport of dichlobenil and BAM in an unsaturated fractured clayey till. Poster Presentation at the EGS XXVII General Assembly, Nice, France, April 2002, Session HSA6.01

### Pristildeling

Outstanding Student Paper Award (OSPAward) for posteren ” Multiple tracing experiments in unsaturated fractured clayey till” ved AGU fall meeting, American Geophysical Union, December 10-14, Moscone Center, San Francisco. H52A-0368. Prisen er tildelt af Hydrology Section (American Geophysical Union).

### Tilknyttede studerende

Mortensen, A.P., 2001. Preferential flow phenomena in partially-saturated porous media. PhD afhandling fra E&R, DTU, Lyngby. Tilknyttet projektet sommer 2000 – efteråret 2001.

Cantet, Marie. 2. årsstuderende (miljølinien) fra Universitetet i Bordeaux, Frankrig. Tilknyttet projektet fra juni-august 2001.