

Nedbrydning og sorption af dichlobenil og BAM

Litteraturopsamling samt laboratorieforsøg.
Delrapport 3

Liselotte Clausen, Niels P. Arildskou og Flemming Larsen
Danmarks Tekniske Universitet, Miljø & Ressourcer

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	9
1 INTRODUKTION	11
2 SORPTION OG NEDBRYDNING AF CHLORTHIAMID, DICHLOBENIL OG BAM. DATA FRA LITTERATUREN	13
2.1 FYSISK-KEMISKE EGENSKABER	13
2.2 SORPTION	15
2.3 NEDBRYDNING	17
2.4 HALVERINGSKONSTANTER BESTEMT UDFRA LABORATORIEFORSØG	18
2.5 PERSISTENS AF CHLORTHIAMID OG DICHLOBENIL I FELTUNDERSØGELSER	20
2.6 SAMMENFATNING	21
2.6.1 <i>Chlorthiamid</i>	21
2.6.2 <i>Dichlobenil</i>	21
2.6.3 <i>BAM</i>	22
3. SEDIMENTER ANVENDT TIL LABORATORIEFORSØG – BAGGRUND OG KARAKTERISERING	23
3.1 BAGGRUND OG FORMAL MED LABORATORIEFORSØG	23
3.2 UDVALGTE LOKALITETER	24
3.3 KARAKTERISERING AF SEDIMENT	26
3.3 KARAKTERISERING AF GRUNDVAND	27
4 SORPTIONSFORSØG	29
4.1 METODE	29
4.2 DATA BEHANDLING	30
4.3 RESULTATER	31
4.3.1 <i>Resultater fra isotermforsøg</i>	31
4.3.2 <i>K_d-værdier</i>	33
4.3.3 <i>Sedimentsammensætningens betydning for sorption af dichlobenil og BAM</i>	34
4.4 SAMMENFATNING	37
5. NEDBRYDNINGSFORSØG	39
5.1 METODE	39
5.1.1 <i>Opsætning af inkubationer med dichlobenil og BAM</i>	39
5.1.2 <i>Prøvetagning og måling</i>	40
5.1.3 <i>Opsamling af ¹⁴CO₂ fra udvalgte inkubationer</i>	40
5.2 Databehandling	40
5.2.1 <i>Dichlobenil inkubationer</i>	40
5.2.2 <i>BAM inkubationer</i>	41
5.3 RESULTATER	42
5.3.1 <i>Nedbrydning af Dichlobenil</i>	42
5.3.2 <i>Nedbrydning af BAM</i>	47
5.3.3 <i>Diskussion og opsummering</i>	51

6. SAMMENFATNING OG PERSPEKTIVERING	53
7. REFERENCER	55
BILAG A. FYSISK-KEMISKE PARAMETRE	59
BILAG B. DATA FOR OPSÆTNING AF NEDBRYDNINGSFORSØG MED BAM OG DICHLOBENIL	63
BILAG C. NEDBRYDNING AF DICHLOBENIL UDTRYKT SOM DANNET BAM PER GRAM SEDIMENT	67

Forord

I slutningen af 1999 igangsatte Miljøstyrelsen projektet ”Pesticider og Vandværker”, der specifikt omhandler grundvandsforureningen med BAM, der er et nedbrydningsprodukt fra pesticiderne dichlobenil og chlorthiamid. I forbindelse med omtalte projekt er der gennemført et delprojekt om sorption og nedbrydning af BAM og dichlobenil, og resultaterne herfra er præsenteret i nærværende rapport. Projektet er udarbejdet på Miljø & Ressourcer (M&R), Danmarks Tekniske Universitet (DTU) af:

Liselotte Clausen
Niels P. Arildskov
Flemming Larsen

I forbindelse med udfærdigelsen af rapporten vil vi gerne takke følgende personer:

Leif Bruun (GEUS)
Jens Aamand (GEUS)
Egil Nybakk (M&R)
Erik Lange (M&R)
Philip G. Pedersen (M&R)
Liselotte Ludvigsen (HOH Vand & Miljø A/S)

idet disse har bidraget med dataindsamling og/eller konstruktiv kritik og ideer.

December 2001

Sammenfatning og konklusioner

Den foreliggende rapport er et delprojekt udført i forbindelse med Miljøstyrelsen projekt ”Pesticider og Vandværker” og omhandler sorption og nedbrydning af pesticidet dichlobenil (2,6-dichlorobenzonitril) og nedbrydningsproduktet BAM (2,6-dichlorobenzamid). BAM er fundet i råvandet fra ca. 24% af de undersøgte vandforsyningsboringer i Danmark, og BAM har derfor vist sig at være et stort problem for vandforsyningen. Grundlæggende data som sorptionskoefficienter og nedbrydningsrater er derfor nødvendige for at vurdere varigheden af forureningen.

Indledningsvis er udført et udredningsarbejde vedrørende den eksisterende viden om stofferne. Herunder er medtaget oplysninger om stoffet chlorthiamid (2,6-dichlorothiobenzamid), et andet moderstof til BAM. Gennemgang af litteraturen har vist, at sorption af chlorthiamid er begrænset, samtidig med at nedbrydningspotentialet er højt. I Danmark har chlorthiamid ikke været anvendt i over 20 år, og det er således ikke sandsynligt at finde stoffet i jord og grundvand. Stoffet er derfor ikke medtaget i det videre eksperimentelle arbejde. Litteraturgennemgangen har vist, at der ikke eksisterer data om sorption af dichlobenil ved grundvandsrelevante koncentrationer. Endvidere er det uafklaret, hvordan og hvor hurtigt nedbrydningen af dichlobenil foregår, og hvorvidt dichlobenil akkumuleres i jorden. Med hensyn til BAM er data fra litteraturen generelt begrænset.

For at kunne præcisere forudsigelserne af langtidseffekter af forureninger med BAM er der derfor udført sorptions- og nedbrydningsforsøg med både BAM og moderstoffet dichlobenil. De primære formål med disse eksperimenter er at bestemme sorptionskoefficienter og nedbrydningsrater ved grundvandsrelevante koncentrationer samt at belyse vekselvirkningerne mellem sorption og nedbrydning såvel som indflydelsen af sedimentsammensætning og vandkemi.

Der er udtaget sediment og grundvand til undersøgelserne fra seks lokaliteter i Danmark. Ved udvælgelsen af disse lokaliteter er lagt vægt på at få repræsenteret et bredt spektrum af forskellige danske sedimenttyper. Der er således udvalgt to lokaliteter, hvorfra der primært er taget kerner fra smeltevandssand (Staubyskov og Eskærhøj) og tre lokaliteter, hvorfra der er udtaget kerner fra moræner (Strøby Egede, Avedøre og Kirke Syv) og en lokalitet, hvorfra der er udtaget kerner fra moræner og kalk (Hvidovre). Sedimenterne er karakteriseret mht. overfladeareal, totalt indhold af organisk kulstof og kornstørrelsesfordeling. Grundvand til forsøgene er karakteriseret mht. indhold af kationer og anioner, opløst ilt, pH, ledningsevne samt opløst organisk kulstof. Sorptionsforsøgene er udført som batchforsøg, og sorptionen måles vha. scintillationstælling på ^{14}C -mærket dichlobenil og BAM. Nedbrydningsforsøgene er udført som traditionelle batch-inkubationer, hvor nedbrydningen følges over tid vha. scintillationstælling og for inkubationer med dichlobenil også ved immunkemisk måling udført af GEUS.

De udførte sorptionsforsøg med dichlobenil og BAM viser, at både dichlobenil og BAM sorberer til sedimenter fra umættet og mættet zone. Sorption af dichlobenil og BAM i sandede sedimenter afhænger primært af

indholdet af organisk stof. For dichlobenil er der således fundet følgende korrelation mellem den lineære fordelingskoefficient (K_d) og indholdet af organisk kulstof (TOC): $K_{d,Dic} (l/kg) = 9,0 \cdot TOC (wt. \%)$, $R^2 = 0,93$, mens den tilsvarende korrelation for BAM er: $K_{d,BAM} (l/kg) = 0,33 \cdot TOC (wt. \%)$, $R^2 = 0,92$. For dichlobenil giver de målte K_d -værdier i sandede grundvandsmagasiner anledning til retardationsfaktorer mellem 2,2 og 8,6, og tilsvarende for BAM retardationsfaktorer mellem 1,2 og 1,6. I moræneler er målt en markant højere sorption af både dichlobenil og BAM, hvilket for dichlobenil giver anledning til retardationsfaktorer mellem 22 og 984, og for BAM mellem 1,5 og 8,3. Sorptionen i reduceret moræneler er langt større end forventet ud fra korrelationen mellem K_d og TOC for sandede sedimenter, og sorption i reduceret moræneler må derfor primært være kontrolleret af lerm mineralogi eller alternativt af en anden sammensætning af det organiske stof.

Generelt viser nedbrydningsforsøgene med dichlobenil, at nedbrydningen af dichlobenil til BAM primært foregår i de øverste meter under terræn. I muldlaget (0-0,25 mut.), er nedbrydningen af dichlobenil dog langsom, specielt i sediment udtaget fra Staurbyskov, hvor kun ca. 5% dichlobenil er omsat til BAM efter 436 døgn. Dette skyldes muligvis at nedbrydningen hæmmes i dette dybdeinterval pga. den forholdsvis kraftige sorption af dichlobenil. Den hurtigste nedbrydning foregår i sedimenter udtaget 0,25-0,75 mut., hvor op til 88% dichlobenil er nedbrudt til BAM i løbet af 436 døgn. I sedimenter udtaget dybere end 4 mut. er nedbrydningen af dichlobenil begrænset (<2%), og i sedimenter udtaget fra grundvandzonen er nedbrydningen af dichlobenil i de fleste tilfælde ikke signifikant. Generelt falder nedbrydningsraten således hurtigt med dybden. Nedbrydningen af dichlobenil kan beskrives med både 0.- og 1.-ordens rateudtryk, men generelt giver 1.-ordens rateligningen en lidt bedre korrelation. I kontrol-inkubationerne er nedbrydningen af dichlobenil ikke signifikant, hvilket indikerer at nedbrydningen foregår ved en mikrobielt katalyseret hydrolyse. Manglen på en lagfase indikerer en cometabolisk reaktion.

For BAM inkubationerne er den ^{14}C -mærkede koncentration fulgt over tid. Idet sidekæden i BAM molekylet er ^{14}C -mærket, kan tab af ^{14}C -aktivitet fra vandfasen skyldes sorption eller mineralisering af sidekæden, der resulterer i $^{14}CO_2$ -dannelse. For at skelne mellem sorption og nedbrydning er den teoretiske koncentration i vandfasen ved ligevægt beregnet ud fra K_d -værdierne bestemt i sorptionsforsøg med BAM. Generelt er der god overensstemmelse mellem udregnede og observerede koncentrationer med undtagelse af kontrollerne, hvor autoklaveringen har påvirket sorptionskapaciteten. Dette betyder således, at der i de fleste tilfælde ikke kan observeres en signifikant nedbrydning af BAM. Imidlertid er der detekteret en signifikant nedbrydning af BAM i sedimenterne fra Staurbyskov og Eskærhøj 0-0,75 mut. og i sedimentet fra Staurbyskov 4,96-6,18 mut. Nedbrydningen er sandsynligvis mikrobiel katalyseret, idet der ikke er detekteret nedbrydning i de undersøgte kontroller. Som et groft estimat er nedbrydningen af BAM i de omtalte sedimenter udregnet ud fra den relative forskel mellem den forventede koncentration i væskefasen efter sorptionsligevægt og den målte ^{14}C -koncentration efter 436 døgn. De derved estimerede DT_{50} -værdier er i størrelsesordenen 3-16 år, idet den hurtigste nedbrydning er i muldlaget (0-0,25 mut.), hvorefter nedbrydningstiden forøges med dybden.

Summary and conclusions

The present report concludes the subproject of The Danish Environmental Protection Agency project “Pesticides and Waterworks” and contains the results of an investigation of sorption and degradation of the herbicide dichlobenil (2,6-dichlorobenzonitrile) and its degradation product BAM (2,6-dichlorobenzamide). BAM is found in 24% of the water supply wells in Denmark, and therefore BAM has caused a large problem for waterworks. Data such as sorption coefficients and degradation rates are therefore important for the prediction of the environmental impact of BAM.

First, the existing knowledge of the compounds was reviewed. Information of the herbicide chlorthiamid (2,6-dichlorothiobenzamide), another parent compound of BAM, was included. The review shows that the sorption of chlorthiamid is limited, whereas the degradation potential is high. In Denmark, chlorthiamid has not been used for more than 20 years, and therefore detection of the compound in soil and groundwater is unlikely. As a consequence, the compound was not been included in the experimental work. The review shows a lack of data on the sorption of dichlobenil at concentration levels relevant in aquifers. Furthermore, it is unclear how dichlobenil is degraded, how fast the degradation proceeds, and whether or not dichlobenil accumulates in the soil zone. With regards to BAM, data from the literature is generally limited.

In order to enable reasonably accurate predictions of the long-term effects of BAM contamination, corresponding sorption- and degradation experiments with dichlobenil and BAM have been carried out. The main purposes of these experiments are the determination of distribution coefficients and half-lives at relevant concentration levels and to investigate the interactions between sorption and degradation as well as the influence of sediment characteristics and water chemistry.

Sediment and groundwater were collected from six sites in Denmark. These sites were chosen in order to represent a broad range of typical Danish sediments. Two sites represent glacial sand deposits (Staurbyskov and Eskærhøj), three sites represent till deposits (Strøby Egede, Avedøre, and Kirke Syv), and one site represents a chalk aquifer covered by till (Hvidovre). The sediments were characterised with regards to surface area, total organic carbon, and grain size distribution. Groundwater for the experiments was characterised with regards to content of cations and anions, dissolved oxygen, pH, conductivity, and dissolved organic carbon. The sorption experiments were carried out as batch experiments, and the sorption was measured by scintillation counting on ^{14}C -labelled dichlobenil and BAM. Degradation experiments were batch incubations, where the degradation over time was measured by scintillation counting on ^{14}C -labelled dichlobenil and BAM, and for incubations with dichlobenil also by measuring BAM with a quantitative enzyme-linked immunoassay done by GEUS.

The sorption experiments with dichlobenil and BAM show that both dichlobenil and BAM sorb to sediments from the unsaturated and saturated zone. The sorption of dichlobenil and BAM in sandy sediments depends

primarily on the organic matter content. For dichlobenil the following correlation between the linear distribution coefficient (K_d) and the total organic carbon content (TOC) is obtained: $K_{d,Dic} \text{ (L/kg)} = 9.0 \cdot \text{TOC (wt. \%)}$, $R^2 = 0.93$, whereas the similar correlation for BAM is: $K_{d,BAM} \text{ (l/kg)} = 0.33 \cdot \text{TOC (wt. \%)}$, $R^2 = 0.92$. For dichlobenil, the measured K_d -values in sandy aquifers correspond to retardation factors between 2.2 and 8.6 and for BAM the measured K_d -values correspond to retardation factors between 1.2 and 1.6. In clays, a higher sorption of both dichlobenil and BAM was found, corresponding to retardation factors between 22 and 984 for dichlobenil and between 1.5 and 8.3 for BAM. The sorption in this sediment was much higher than expected from the correlation between K_d and TOC for sandy sediments, and therefore the sorption in anaerobic clay may primarily be controlled by the clay mineralogy or alternatively by a different composition of the organic matter.

The dichlobenil degradation experiments show that the degradation of dichlobenil to BAM primarily will take place in the first few meters below surface. However, in the top soil (0-0.25 mbs) the BAM formation is slow, in particular in the sediment from Staurbyskov where only 5% of the dichlobenil was found as BAM after 436 days. The reason for this can be, that the degradation is inhibited by the large sorption of dichlobenil in this depth interval. In the sediments from 0.25-0.75 mbs the formation of BAM is fast with up to 88% of the dichlobenil degraded to BAM within 436 days. In sediments from below 4 mbs the degradation of dichlobenil is limited (<2%) and in most saturated sediments the dichlobenil degradation is insignificant. In general therefore the degradation rate decreases rapidly with depth. The dichlobenil degradation is well described by both 0.- and 1.-order rate law equations, but in general the 1.-order equation yields a slightly better correlation. In the control incubations, the dichlobenil degradation is insignificant. This strongly indicates a microbially mediated hydrolysis. The lack of a lag-phase indicates a co-metabolic reaction.

For incubations with BAM the ^{14}C -koncentration was measured over time. Because the side chain is ^{14}C -labelled, loss of ^{14}C activity from the water phase can be caused by sorption or mineralisation of the side chain resulting in $^{14}\text{CO}_2$ formation. To be able to distinguish between the effect of sorption and the effect of degradation, the theoretical concentrations in the water phase at equilibrium, are calculated from the K_d -values determined in the sorption experiments. In most experiments a good agreement between calculated and observed concentrations was obtained, with the exception of controls where the autoclaving affected the sorption capacity. Therefore, in most cases a significant degradation of BAM cannot be detected. However, there is a small but significant degradation of BAM in the upper 0.75 m of the sediments from Staurbyskov and Eskærhøj and in the sediment 4.96-6.18 mbs from Staurbyskov. The degradation of BAM is probably microbial catalysed, because no degradation was observed in the control incubations. The degradation of BAM in these sediments has as a rough estimate been calculated as the relative difference between the expected concentration in the water phase after sorption equilibrium and the measured ^{14}C -concentration after 436 days. The estimated DT_{50} -values is in the range 3-16 years, with the lowest DT_{50} -value in the top soil (0-0.25 mbs), after which the DT_{50} -value increases with depth.

1 Introduktion

I forbindelse med Danmarks grundvandsovervågning er der i perioden 1993 til 1999 foretaget analyser på vandprøver fra 4.202 borer for stoffet BAM (2,6-dichlorobenzamid), der er det væsentligste nedbrydningsprodukt fra pesticiderne chlorthiamid (2,6-dichlorothiobenzamid) og dichlobenil (2,6-dichlorobenzonitril). I 24% af de undersøgte borer er der fundet BAM, og i 10% af tilfældene er grænseværdien for drikkevand overskredet (Grundvandsovervågning, 2000). BAM og moderstoffet dichlobenil er således pt. den stofgruppe, der udgør langt de fleste fund af pesticider og nedbrydningsprodukter i dansk grundvand, og stofferne har derfor vist sig at være et stort problem for vandforsyningen i Danmark.

Miljøstyrelsen har i slutningen af 1999 igangsat projektet ”Pesticider og Vandværker”, der specifikt omhandler grundvandsforureningen med BAM. For at vurdere varigheden af forureninger med BAM og moderstoffet dichlobenil er det nødvendigt at have kendskab til stoffernes omsætning og transport i jord og grundvand. Imidlertid er undersøgelser til belysning af stoffernes sorption og nedbrydning i sedimenter ved grundvandsrelevante koncentrationer begrænset. I projektet ”Pesticider og Vandværker” indgår derfor et delprojekt om sorption og nedbrydning af dichlobenil og BAM, og nærværende rapport indeholder resultaterne af dette arbejde. Delprojektet omfatter en gennemgang af eksisterende litteratur samt detailstudier af nedbrydning og sorption af dichlobenil og BAM i udvalgte danske sedimenter. Rapporten indledes med en litteraturgennemgang, hvorunder de fysisk-kemiske konstanter fra forskellige databaser for chlorthiamid, dichlobenil og BAM er opsummeret. Herefter følger mere detaljerede afsnit om sorption og nedbrydning af stofferne, hvori der indgår resultater opnået i forbindelse med dette projekt, og sluttelig indgår en sammenfattende vurdering af stoffernes egenskaber i jord og grundvand.

2 Sorption og nedbrydning af chlorthiamid, dichlobenil og BAM. Data fra litteraturen

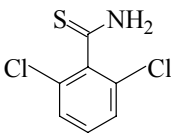
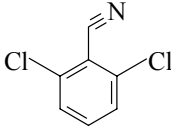
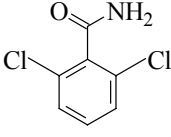
Dichlobenil og chlorthiamid blev introduceret som herbicider i hhv. 1960 og 1963 af firmaerne Philips-Duphar, Amsterdam og Shell Limited, London. Chlorthiamid blev i Danmark solgt i form af handelsproduktet Prefix i perioden 1965-1980, mens dichlobenil blev solgt i form af handelsprodukterne Casoron G, Prefix G, og Prefix Garden i perioden 1970-1996 (Miljøstyrelsen, 1996), hvorefter salg af dichlobenil blev forbudt i Danmark. Selv om det således er mere end 20 år siden, chlorthiamid har været anvendt i Danmark, kan stoffet alligevel have bidraget til den nuværende BAM forurening, og det derfor valgt at inddrage oplysninger om stoffet i denne litteraturgennemgang. Kapitlet indledes med en opsummering af de fysisk-kemiske egenskaber opgivet i forskellige databaser for chlorthiamid, dichlobenil og BAM, hvorefter der følger en opsummering af resultater fra detailstudier om sorption og nedbrydning af stofferne.

2.1 Fysisk-kemiske egenskaber

Fysisk-kemiske konstanter for chlorthiamid, dichlobenil og BAM samt de kemiske formler er vist i tabel 1. Definitioner af de forskellige konstanter er gennemgået i bilag A.

Chlorthiamid er moderat toksisk over for fugle, men giftig til moderat giftig overfor akvatiske dyr (jf. tabel 1 og bilag A). I de anvendte databaser forefindes ikke oplysninger om nedbrydningshastighed og oktanol-vand fordelingskoefficient. Sorption af chlorthiamid er begrænset grundet den høje opløselighed, og ud fra den opgivne K_{oc} -værdi klassificeres stoffets mobilitet således som høj (jf. tabel 1 og bilag A).

Dichlobenil klassificeres som moderat giftig overfor akvatiske dyr og svagt giftig overfor fugle (jf. tabel 1 og bilag A). I Miljøstyrelsens dokumentationsmateriale vedrørende dichlobenils toksiske effekter fremgår det, at dichlobenil kan fremkalde leukæmi, lymfomer, tumorer samt toksiske effekter på lever og nyrer. På baggrund heraf er derfor opstillet en nul-effekt værdi (NOEL) på 2 mg/kg lgv./dag. Dichlobenil er ligesom chlorthiamid et ikke-ionisk stof. Damptrykket er højt og opløseligheden lav, hvilket giver en Henrys konstant på $8,3 \cdot 10^{-6}$ atm·m³/mol, og stoffet fordamper derfor langsomt (jf. klassifikationen i bilag A). Halveringstiden for nedbrydning af dichlobenil er i den anvendte database opgivet til 15 døgn (tabel 1), hvorfor stoffet klassificeres som let nedbrydeligt. På grund af den lave opløselighed i vand regnes dichlobenil normalt ikke for specielt mobilt. Dette afspejles i den relativt høje sorptionskoefficient, som dog ud fra det opgivne interval varierer kraftigt.

	Chlorthiamid	Dichlobenil	BAM
Kemisk struktur			
Kemisk navn	2,6-dichloro-thiobenzamid	2,6-dichloro-benzonitril	2,6-dichloro-benzamid
Bruttoformel	$C_7H_3Cl_2NS$	$C_7H_3Cl_2N$	$C_7H_3Cl_2NO$
Molvægt (g/mol)	206,1	172,01	190,03
CAS	1918-13-4	1194-65-6	2008-58-4 ^c
Smeltepunkt (°C)	151-152	145-146	198-200 ^c
Damptryk (mPa)	0,13 (20°C)	88 (20°C)	-
LD ₅₀ (fugle) (mg/kg)	500	5.200	-
LC ₅₀ (fisk) (mg/l)	5-13 (96 timer)	33 (24 timer)	235-346 ^b
NOEL (mg/kg lgv/dag)	-	2 ^f	2 ^f
DT ₅₀ (døgn)	-	15	660 ^b
Opløselighed (mg/l)	950	18 (20°C)	-
log K _{ow}	-	2,70	-1,36 ^d
K _{oc} (l/kg)	100 ^e	400E (164 – 890) ^a	0 ^b

LD₅₀: Den orale dosis der giver 50% dødelighed blandt testorganismer.

LC₅₀: Den koncentration der giver 50% dødelighed blandt testorganismer.

NOEL: Nul effekt værdi.

DT₅₀: Halveringstid.

K_{ow}: Oktanol-vand fordelingskoefficient.

K_{oc}: Sorptionskoefficient normaliseret mht. indhold af organisk kulstof.

Referencer: ^aHornsby et al. (1996), ^bLinders et al. (1994), ^cVerschueren (1996),

^dNakagawa et al. (1992), ^eKenaga (1980), ^fMiljøstyrelsens dokumentationsmateriale vedrørende dichlobenils toksiske effekter

- Data mangler.

E indikerer, at værdien er estimeret ud fra opløseligheden af stoffet.

Tabel 1. Fysisk-kemiske egenskaber for pesticiderne chlorthiamid og dichlobenil samt nedbrydningsproduktet BAM. Hvis ikke andet er angivet, er data fra Tomlin (1994).

Oplysningerne om BAM er sparsomme, idet der ikke foreligger oplysninger om f.eks. damptryk, opløselighed og toksicitet overfor fugle. BAM klassificeres som svagt giftigt overfor akvatiske dyr. Af Miljøstyrelsens dokumentationsmateriale fremgår det, at BAM har givet anledning til forhøjede levervægte, formindsket legemsvægt, formindsket vægt af afkom og forandringer i blodets sammensætning, og der er derfor fastsat en NOEL-værdi på 2 mg/kg lgv/dag. Verschueren (1996) har opgivet en opløselighed for det beslægtede stof 2,4-dichlorobenzamid på 41 mg/l, og opløseligheden af BAM må forventes at være i samme størrelsesorden. Ud fra oktanol-vand fordelingskoefficienten for BAM ses, at BAM er væsentligt mere polært end dichlobenil, og sorptionen forventes derfor at være begrænset. I databasen udarbejdet af Linders et al. (1994) er der opgivet en sorptionskoefficient for

BAM på 0 og en halveringstid på 660 døgn, hvorfor stoffet må forventes at være særdeles mobilt og sort set ikke nedbrydeligt.

2.2 Sorption

Litteraturdata fra detailstudier om sorption af chlorthiamid, dichlobenil og BAM er opsummeret i tabel 2. I flere referencer er indholdet af organisk stof opgivet, og for at kunne beregne en K_{oc} -værdi har det været nødvendigt at konvertere indhold af organisk stof (OM) til indhold af organisk kulstof (OC). Forholdet mellem disse varierer fra sediment til sediment, men som regel kan antages, at det organiske kulstof udgør 58% af det organiske stof (Lyman et al., 1990).

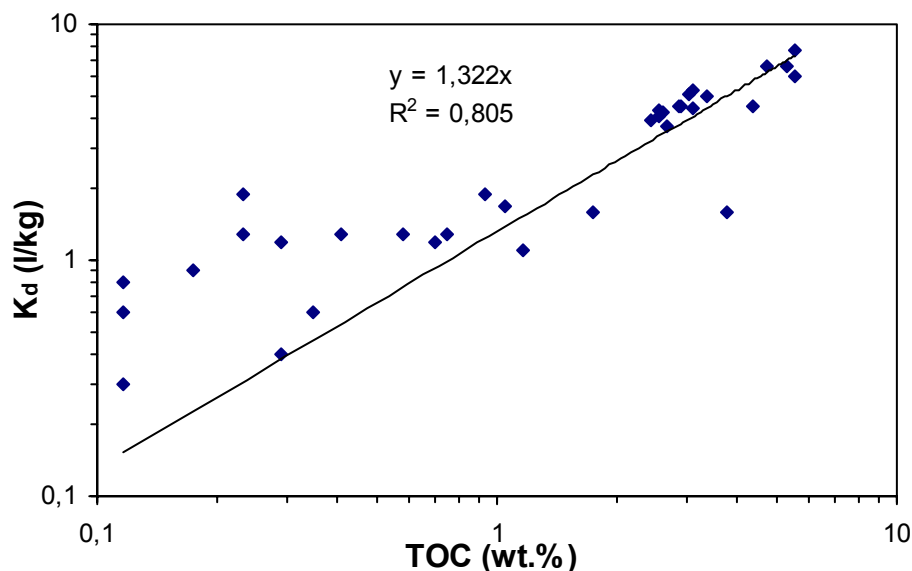
Reference	Konc. (mg/l)	pH	Karakterisering af jord	K_d (l/kg)	K_{oc}^b (l/kg)
Chlorthiamid					
Furmidge og Osgerby (1967)	-	-	6 forskellige jorde med 6-33% OM og 15-27% ler	3,6-9,8 ^a	63
Dichlobenil					
Briggs og Dawson (1970)	20	4,2-7,4	34 forskellige jorde med 0,2-9,6% OM og 0,3-59% ler	0,3-7,8	132
Verloop (1972)	-	-	5,2% OM, <1% ler	8,0	(154)
Verloop (1972)	-	-	6% OM, 30% ler	5,5	(92)
Verloop (1972)	-	-	1% OM, 40% ler	1,5	(150)
Jernlås (1990)	18	-	2,7% OM., 8,7% ler, 9,7% silt	6,41	(409)
Jernlås (1990)	18	-	0,0% OM., 5,7% ler, 8,8% silt	0,69	-
Jernlås (1990)	18	-	3,7% OM., 3,1% ler, 6,5% silt	18,95	(883)
Jernlås (1990)	18	-	0,0% OM., 0,4% ler, 3,7% silt	1,41	-
BAM					
Beynon og Wright (1972)	-	-	-	-	(9)
Tuxen et al. (2000)	$25 \cdot 10^{-3}$	6,4	0,02% OC, 0,59% ler + silt	0	-
Tuxen et al. (2000)	$25 \cdot 10^{-3}$	6,4	0,02% OC, 1,31% ler + silt	0,08	-
- Data mangler.					
^a K_d er her en Freundlichkonstant, men da hældningen (n) af isotermerne i forsøgene er tæt på en, er fejlen ved at antage en lineær sorptionsisoterm begrænset (jf. bilag A).					
^b K_{oc} -værdier angivet i () er beregnet ud fra en enkelt bestemmelse, mens de øvrige K_{oc} -værdier er beregnet som hældningskoefficienten i et K_d - f_{oc} -plot ud fra en række bestemmelser af K_d .					

Tabel 2. K_d - og K_{oc} -værdier for chlorthiamid, dichlobenil og BAM.

Der foreligger kun et begrænset antal undersøgelser af sorptionsegenskaberne for chlorthiamid og BAM (tabel 2), mens der er flere data om dichlobenil. Furmidge og Osgerby (1967) har bestemt sorptionen af chlorthiamid for seks sedimenter. Der er i disse forsøg tendens til, at sorptionen er korreleret med indholdet af organisk stof, men datamaterialet er for begrænset til at afgøre, hvorvidt dette er signifikant. På baggrund af data opgivet i Furmidge og Osgerby (1967) er beregnet en K_{oc} -værdi for chlorthiamid på 63 l/kg, hvilket er lidt lavere end K_{oc} -værdien opgivet af Kenaga (1980) (tabel 1). K_{oc} -værdien fra Furmidge og Osgerbys data er imidlertid udregnet ud fra en Freundlich konstant (jf. bilag A), hvor hældningen af isotermerne er mindre end 1, hvorfor K_{oc} -værdien er underestimeret. En K_{oc} -værdi på 100 l/kg, som opgivet af Kenaga (1980) (tabel 1), er således udfra litteraturen det bedste estimat for sorption af chlorthiamid i overfladenære sedimenter, som indeholder organisk

kulstof. Der foreligger ikke oplysninger om chlorthiamids sorption til sedimenter med lavt indhold af organisk kulstof, og mobiliteten af stoffet i grundvandssedimenter kan derfor ikke vurderes.

Sorptionen af dichlobenil er blevet undersøgt i tre studier. Briggs og Dawson (1970) har ved batchforsøg bestemt sorptionen af dichlobenil til 34 overfladenære sedimenter (figur 1).



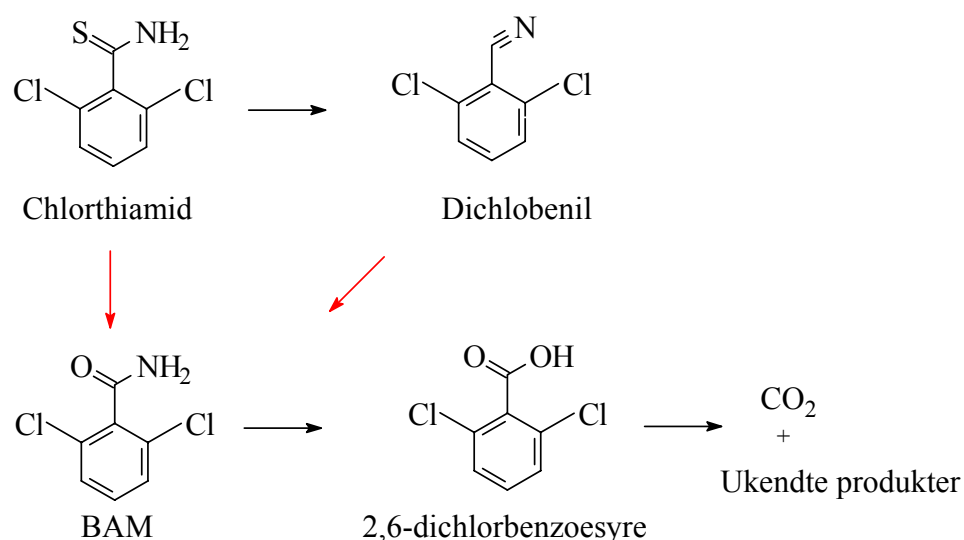
Figur 1. K_d -værdier for dichlobenil som funktion af indhold af organisk kulstof (TOC) i 34 jorde. Beregnet ud fra data publiceret af Briggs og Dawson (1970). For at konvertere data til organisk kulstof er det ved beregningen antaget, at det organiske kulstof udgør 58% af det organiske stof (Lyman et al., 1990). For at fremhæve værdierne for sedimenter med et lavt indhold af organisk kulstof er anvendt logaritmisk skala.

Det ses, at sorptionen af dichlobenil er korreleret til indholdet af organisk kulstof, idet sorptionen stiger med stigende indhold af organisk stof (figur 1). Ved at antage en lineær sammenhæng mellem K_d og TOC kan K_{oc} -værdien for dichlobenil udregnes som hældningskoefficienten til den lineære regression med skæring lig med (0,0) (jf. bilag A). Imidlertid er K_{oc} tilnærmelsen diskutabel, når indholdet af organisk kulstof er mindre end 1% (figur 1), idet der her er andre faktorer, der kan have indflydelse på sorptionen, som f.eks. sorption til mineraloverflader (Clausen et al., 2001). Antages det, at indholdet af organisk kulstof er større end 1%, kan der udregnes en K_{oc} -værdi for dichlobenil på 132 l/kg (tabel 2, figur 1). Denne værdi er imidlertid bestemt ved en høj initialkoncentration og repræsenterer derfor ikke nødvendigvis sorptionen ved grundvandsrelevante koncentrationer. Jernlås (1990) har i søjleforsøg bestemt sorptionen af dichlobenil i to forskellige sedimenter med et lavt indhold af organisk stof, men også i denne undersøgelse er initialkoncentrationen høj. Det ses, at der trods det lave indhold af organisk stof er en signifikant sorption ($K_d = 0,69-1,41$), hvilket i et sandet grundvandsmagasin giver en retardationsfaktor på mellem 5,1 og 9,5 (jf. bilag A). Forsøgene udført af Jernlås (1990) tyder således på, at retardationen af dichlobenil i grundvandssedimenter vil være betydelig. Jernlås (1990) har endvidere undersøgt to sedimenter med et signifikant indhold af organisk stof, og i disse forsøg er der fundet væsentligt højere K_{oc} -værdier end i forsøgene udført af Briggs og Dawson (1970) samt data publiceret af Verloop (1972), og i litteraturen er der således stor variation mellem de publicerede K_{oc} -værdier (92-883 l/kg).

Sorptionen af BAM har kun været undersøgt i enkelte studier. Beynon og Wright (1972) har publiceret en K_{oc} -værdi for BAM på 9 l/kg, men en karakterisering af sedimentet anvendt i undersøgelsen er ikke opgivet. Tuxen et al. (2000) har undersøgt sorptionen af BAM til to danske grundvandssedimenter med et lavt indhold af organisk stof og ler, og resultater herfra viser, at BAM stort set ikke sorberer til grundvandssedimenter (K_d på hhv. 0,0 og 0,08 l/kg). Resultaterne er således i overensstemmelse med sorptionskoefficienten på 0 opgivet af Linders et al. (1994) (tabel 1).

2.3 Nedbrydning

I flere uafhængige undersøgelser er det fundet, at BAM er det væsentligste nedbrydningsprodukt af både chlorthiamid og dichlobenil (Verloop, 1972; Beynon og Wright, 1972; Briggs og Dawson, 1970). Chlorthiamid nedbrydes enten direkte til BAM eller indirekte via dichlobenil (figur 2) (Verloop, 1972). I et nedbrydningsstudie af chlorthiamid udført af Beynon og Wright (1968a) er der efter seks måneder omdannet 81-99% chlorthiamid i fem forskellige sedimenter. I nedbrydningsforsøgene blev fundet mellem 9,6 og 44% dichlobenil, mellem 37 og 81% BAM og spor af to ikke identificerede nedbrydningsprodukter (Beynon og Wright, 1968a). Sedimentprøver blev analyseret for indhold af 2,6-dichlorbenzoesyre, men dette stof blev ikke detekteret i disse undersøgelser (Beynon og Wright, 1968a). Ved omdannelsen af chlorthiamid til dichlobenil er der i to undersøgelser fundet et mellemprodukt, som menes at være en persulfonsyre (Rajasekharan Pillai, 1977; Heinonen-Tanski, 1981), og dette kan således være den ene af de to uidentificerede nedbrydningsprodukter i forsøgene udført af Beynon og Wright (1968a). Forsøg med steriliserede sedimenter har vist, at omdannelsen af chlorthiamid til dichlobenil ikke påvirkes i forhold til i ikke-sterile sedimenter, hvorfor processen menes at være abiotisk og ikke katalyseret af mikroorganismer (Beynon og Wright, 1972; Heinonen-Tanski, 1981).



Figur 2. Kemisk struktur og omsætningsveje for chlorthiamid, dichlobenil og BAM (Heinonen-Tanski, 1981).

Ved nedbrydning af dichlobenil er der foruden BAM fundet tre uidentificerede nedbrydningsprodukter (Verloop, 1972; Miyazaki et al.,

1975). Verloop (1972) fandt i et sandet sediment, at der efter seks måneder var omdannet 95% dichlobenil til BAM, mens de tre uidentificerede nedbrydningsprodukter udgjorde 5%, hvoraf ingen var 2,6-dichlorbenzoesyre. Det er i litteraturen blevet diskuteret, hvorvidt nedbrydningen af dichlobenil til BAM er mikrobielt katalyseret. Briggs og Dawson (1970) fandt, at nedbrydningen af dichlobenil skete lige så hurtigt i steriliseret jord som i ikke-steriliseret jord, hvorfor det blev konkluderet, at nedbrydningen var abiotisk. Imidlertid er det i andre undersøgelser fundet, at nedbrydningen af dichlobenil til BAM er betydeligt hurtigere i ikke-sterile sedimenter end i sterile forsøg (Verloop, 1972; Miyazaki et al., 1975). Endvidere er der i aerobe nedbrydningsforsøg med isolerede bakteriestammer påvist en cometabolisk nedbrydning af dichlobenil (Miyazaki et al., 1975; Heinonen-Tanski, 1981; Vosáhllová et al., 1997). Det er således den generelle opfattelse, at nedbrydningen til BAM primært foregår ved mikrobielt katalyseret hydrolyse, men at processen dog i begrænset omfang også foregår abiotisk (Heinonen-Tanski, 1981). En undersøgelse udført af Millet et al. (1998) har vist, at dichlobenil er fotokemisk stabil. Det er således ikke sandsynligt, at dichlobenil vil nedbrydes via fotolyse på jordoverfladen.

Den videre omdannelse af BAM til 2,6-dichlorbenzoesyre foregår kun langsomt (Beynon og Wright, 1972). Resultater fra forsøg med nedbrydning af BAM i aerobe danske grundvandssedimenter har således ikke kunnet påvise en nedbrydning af BAM inden for en eksperimentel periode på 230 dage (Rügge et al., 1999), 140 dage (Tuxen et al., 2000) og 371 dage (Pedersen et al., submitted). I enkelte udenlandske undersøgelser er det dog fundet, at BAM nedbrydes til 2,6-dichlorbenzoesyre, som via mineralisering af sidekæden (decarboxylering) giver CO_2 og et eller flere restprodukter, som det ikke er lykkedes at identificere (figur 2) (Nimmo and Verloop, 1975; Heinonen-Tanski, 1981). I aerobe nedbrydningsforsøg med isolerede bakteriestammer fandt Miyazaki et al. (1975), at efter 39 døgn var 6% af den tilførte BAM omdannet til CO_2 . I denne undersøgelse er 2,6-dichlorbenzoesyre imidlertid kun detekteret i meget små mængder, hvilket også er tilfældet i undersøgelsen udført af Heinonen-Tanski (1981). Endvidere er eksempler på undersøgelser af nedbrydning af BAM hvor 2,6-dichlorbenzoesyre ikke detekteres (Beynon og Wright, 1968b; Briggs og Dawson, 1970). Omsætningsvejen for BAM til CO_2 via 2,6-dichlorbenzoesyre har derfor været diskuteret i litteraturen. Det er dog den generelle opfattelse at decarboxylering af 2,6-dichlorbenzoesyre er en forholdsvis hurtig proces, hvilket kan være årsagen til den manglende (eller meget lille) detektion af 2,6-dichlorbenzoesyre i laboratorie- såvel som feltundersøgelser (Verloop, 1972; Heinonen-Tanski, 1981).

2.4 Halveringskonstanter bestemt ud fra laboratorieforsøg

I litteraturen forekommer kun få data om nedbrydningskonstanter for dichlobenil og BAM, og der er ikke fundet oplysninger om chlorthiamid (tabel 3).

Stof Reference	Konc.	T. (°C)	pH	Jordtype	D T ₅₀ (uger)
Dichlobenil					
Montgomery et al. (1972)	11 mg/kg	6,7	4,6	3,2% OM., 55% ler	28 ^a
Montgomery et al. (1972)	11 mg/kg	26,7	4,6	3,2% OM., 55% ler	19 ^a
Verloop (1972)	-	-	-	data baseret på resultater fra 8 sedimenter	6-26
Jernlås (1990)	18 mg/l	-	-	2,7% OM., 8,7% ler, 9,7% silt	2,2 ^b
Jernlås (1990)	18 mg/l	-	-	0,0% OM., 5,7% ler, 8,8% silt	0,03 ^b
Jernlås (1990)	18 mg/l	-	-	3,7% OM., 3,1% ler, 6,5% silt	26 ^b
Jernlås (1990)	18 mg/l	-	-	0,0% OM., 0,4% ler, 3,7% silt	0,5 ^b
Pedersen et al. (submitted)	0,050 mg/l	10		8 danske grundvands- sedimenter med lavt TOC indhold	> 53 ^a
BAM					
Rügge et al. (1999)	0,025 mg/l	10	-	Grundvandssediment fra Vejen	> 32
Tuxen et al. (2000)	0,025 mg/l	10	6,4	0,02% OC, 0,59-1,3% ler+silt	> 20
Pedersen et al. (submitted)	0,050 mg/l	10		8 danske grundvands- sedimenter med lavt TOC indhold	> 53 ^a
^a Bestemt ud fra batchforsøg					
^b Bestemt ud fra søjleforsøg					

Tabel 3. DT₅₀-værdier for dichlobenil og BAM bestemt ved laboratorieforsøg.

I nedbrydningsforsøg med dichlobenil udført af Montgomery et al. (1972) blev nedbrydningsraten målt ved to forskellige temperaturer (6,7°C og 26,7°C). Ved den lave temperatur foregik nedbrydningen først efter en lagfase på 10 uger. Ved begge temperaturer fulgte nedbrydningen en 1. ordens kinetik, dvs. at nedbrydningskurven (koncentrationen afsat logaritmisk som funktion af tiden) er retliniet, og halveringstiden vil derfor være den samme i hele nedbrydningsforsøget. Halveringstiden er bestemt til 28 og 19 uger, hvor den laveste halveringstid er observeret ved den højeste temperatur. Halveringstiderne bestemt af Montgomery et al. (1972) er i god overensstemmelse med data fra Verloop (1972) og data fra Jernlås (1990) for sediment med 3,7% organisk stof. Udfra værdierne i tabel 3 kan en DT₅₀-værdi for dichlobenil på mellem 20 og 30 uger derfor forventes i sedimenter, hvor indholdet af organisk stof er større end 3%. I sedimenter med et lavere indhold af organisk stof er der i nedbrydningsforsøg udført af Jernlås (1990) på sedimenter udtaget mellem 0-0,6 mut. observeret en meget hurtigt nedbrydning, idet der her er målt halveringstider mellem 0,03 og 2,2 uger. Nedbrydningskonstanterne publiceret af Jernlås (1990) er imidlertid behæftet med stor usikkerhed, idet disse er bestemt ud fra søjleforsøg, hvor det har været vanskeligt at adskille sorption og nedbrydning. Resultaterne indikerer dog, at halveringstiden stiger med stigende indhold af organisk stof. Pedersen et al. (submitted) er den eneste af de refererede undersøgelser, som har undersøgt nedbrydning af dichlobenil i grundvandssedimenter (to aerobe og seks anaerobe), og der er i denne undersøgelse ikke detekteret nedbrydning af dichlobenil efter en forsøgsperiode på 53 uger. Undersøgelsen viser således, at

nedbrydningen af dichlobenil til BAM tilsyneladende er begrænset i grundvandsmagasiner uanset redoxforholdene. Dette blev også observeret i en undersøgelse udført af Eades (1992), hvor koncentrationen af dichlobenil i grundvandet over tid er målt. I den omtalte undersøgelse var et areal på 1,2 ha blevet behandlet med 250 kg Prefix G indeholdende 7,5% dichlobenil. Et kraftigt regnvejr lige efter doseringen med Prefix G forårsagede nedsivning af dichlobenil til grundvandet, og mere end tre år efter anvendelsen kunne der detekteres signifikante mængder dichlobenil i grundvandet (Eades, 1992).

I laboratorieundersøgelser af nedbrydning af BAM i danske grundvandssedimenter er der ikke påvist nedbrydning af stoffet (Rügge et al., 1999; Tuxen et al., 2000; Pedersen et al., submitted).

2.5 Persistens af chlorthiamid og dichlobenil i feltundersøgelser

Tilbageholdelse af chlorthiamid og dichlobenil i forskellige jordtyper er hovedsagelig undersøgt af Beynon et al. (1966) og Beynon og Wright (1968b) (tabel 4). I disse undersøgelser er koncentrationen af dichlobenil og chlorthiamid i muldlaget (0-0,1 mut.) målt på forskellige tidspunkter efter dosering. I forsøgene kan således ikke skelnes mellem udvaskning og nedbrydning af stofferne. Feltundersøgelserne viser imidlertid persistensen af stofferne i de øverste jordlag, og resultaterne kan derfor bruges til en vurdering af, hvorvidt stofferne akkumuleres i jorden.

Pesticid Reference	Dosering (kg/ha)	Fugtighed	pH	Karakterisering af jord	50% fjernet (uger)
Chlorthiamid					
Beynon et al. (1966)	4,4-17,6	tørt	8	2,7% OM, 10% ler, 14% silt, med flint og kalk fragmenter	3-5
Beynon et al. (1966)	1,1-4,4	tørt	8	2,7% OM, 10% ler, 14% silt	1
Beynon et al. (1966)	4,4-17,6	tørt	8	2,7% OM, 10% ler, 14% silt	8-12
Beynon et al. (1966)	9	vådt	6,4	60% OM, 17% ler, 6% silt	3-5
Beynon et al. (1966)	9	vådt	7,9	1,6% OM, 11% ler, 5,8% silt	1-4
Beynon et al. (1966)	9	vådt	7,9	2,4% OM, 22% ler, 7,8% silt	1-2
Beynon et al. (1966)	9	vådt	8	2,7% OM, 10% ler, 14% silt	1-2
Beynon og Wright (1968b)	9	-	7,9	2,4% OM, 21,8% ler, 7,8% silt	1-2
Beynon og Wright (1968b)	9	-	8	2,7% OM, 9,6% ler, 13,8% silt	1-2
Beynon og Wright (1968b)	9	-	7,9	1,6% OM, 11,2% ler, 5,8% silt	1-4
Beynon og Wright (1968b)	9	-	6,4	60% OM, 16,5% ler, 6,2% silt	3-5
Dichlobenil					
Beynon og Wright (1968b)	9	-	7,9	2,4% OM, 21,8% ler, 7,8% silt	1-2
Beynon og Wright (1968b)	9	-	8	2,7% OM, 9,6% ler, 13,8% silt	1-4
Beynon og Wright (1968b)	9	-	7,9	1,6% OM, 11,2% ler, 5,8% silt	1-2
Beynon og Wright (1968b)	9	-	6,4	60% OM, 16,5% ler, 6,2% silt	16-20
- : Data mangler.					
OM : Organisk stof					

Tabel 4. Persistens af chlorthiamid og dichlobenil i jord udtaget 0-0,1 mut. Data fra Beynon et al. (1966) og Beynon og Wright (1968b).

Både chlorthiamid og dichlobenil forsvinder forholdsvis let fra de øverste jordlag (tabel 4). I gennemsnit er koncentrationen af chlorthiamid i jorden halveret efter fire uger, men denne halveringstid varierer mellem 1 og 12 uger afhængig af klimaet, jordtypen og doseringen. Tiden for 50% fjernelse af chlorthiamid fra jorden er afhængig af fugtigheden, idet den gennemsnitlige

halveringstid er fem uger under tørre vejrforhold, mens halveringstiden gennemsnitlig er to uger under våde vejrforhold. Udvaskning har derfor stor betydning for koncentrationen i de øverste jordlag, hvilket også er at forvente udfra den forholdsvis ringe sorption af chlorthiamid (afsnit 2.2).

Tiden for 50% fjernelse af dichlobenil i jorden varierer mellem 1 og 20 uger, men der ses her en tydelig tendens til, at halveringstiden stiger kraftigt, når indholdet af organisk stof er højt, hvilket også er at forvente udfra den øgede sorption og lavere nedbrydning.

Ud fra data i tabel 4 forventes der ikke en væsentlig akkumulering af chlorthiamid og dichlobenil i de øverste jordlag; end ikke i sedimenter med et højt indhold af organisk kulstof. Dette er i overensstemmelse med forsøg udført af Clay og McKone (1979), hvor der selv efter fem års gentagne doseringer med dichlobenil og chlorthiamid med applikationer helt op til 54 kg/ha per år (normal dosering 20 kg/ha per år) ikke kunne måles en akkumulering af stofferne.

2.6 Sammenfatning

2.6.1 Chlorthiamid

Den begrænsede litteratur om sorption af chlorthiamid indikerer, at sorptionen er relateret til jordens indhold af organisk kulstof. Ud fra litteraturen er en K_{oc} -værdi på 100 l/kg det bedste estimat for sorption af chlorthiamid i overfladenære sedimenter, hvorfor mobiliteten af chlorthiamid er høj. Der foreligger ikke oplysninger om sorption af chlorthiamid til grundvandssedimenter, men idet sorptionen er relateret til indholdet af organisk kulstof, forventes sorptionen her at være begrænset.

Chlorthiamid nedbrydes abiotisk til dichlobenil og BAM. Nedbrydnings-potentialet for stoffet er relativt højt, idet en undersøgelse har vist at 81-99% chlorthiamid er omdannet efter 6 måneder. Koncentrationen af chlorthiamid i overfladenære jorde er gennemsnitlig halveret efter fire uger, dog varierer tiden for 50% fjernelse (nedbrydning plus udvaskning) mellem 1 og 12 uger afhængig af klimaet, jordtypen og doseringen. Udvaskning og/eller nedbrydning af chlorthiamid til dichlobenil og BAM sker således forholdsvis hurtigt i overfladenære jorde, og det forventes derfor ikke, at chlorthiamid akkumuleres.

2.6.2 Dichlobenil

Sorptionen af dichlobenil er relateret til indholdet af organisk kulstof, når dette er større end 1%, men der er dog stor variation på de publicerede K_{oc} -værdier (92-883 l/kg). Datamaterialet indikerer, at en K_{oc} -værdi mellem 90 og 150 l/kg er det bedste estimat for sorptionskoefficienten i sedimenter med et højt indhold af organisk kulstof. Sorptionen af dichlobenil til grundvandssedimenter har kun været undersøgt for to sedimenter, og i disse forsøg blev bestemt en K_d mellem 0,69 og 1,41 l/kg, hvilket i et sandet grundvandsmagasin giver en retardationsfaktor på mellem 5,1 og 9,5. Dette tyder således på, at retardationen af dichlobenil i grundvandssedimenter vil være betydelig. Et problem med de publicerede sorptionskoefficienter for dichlobenil er imidlertid, at sorptionen er bestemt ved høje initialkoncentrationer, hvorfor der i litteraturen mangler oplysninger om dichlobenils sorption ved grundvandsrelevante koncentrationer.

Nedbrydningsforsøg har vist, at dichlobenil er fotokemisk stabil, og dichlobenil vil derfor ikke nedbrydes via fotolyse på jordoverfladen. Nedbrydningen af dichlobenil foregår primært ved mikrobielt katalyseret hydrolyse, men processen kan dog i begrænset omfang også foregå abiotisk. Der er i litteraturen indikationer af, at halveringstiden for dichlobenil i overfladenære sedimenter stiger med stigende indhold af organisk stof. En DT_{50} -værdi for dichlobenil på mellem 20 og 30 uger er derfor at forvente i sedimenter med et højt indhold af organisk stof og dermed en høj sorption, mens der i overfladenære sedimenter med lavere sorption kan forventes en mindre halveringstid. Det er i litteraturen vist, at nedbrydningen af dichlobenil til BAM følger en 1.-ordens kinetik. Nedbrydningsstudier af dichlobenil i grundvandssedimenter er begrænset til en enkelt undersøgelse, som viser, at nedbrydningen i grundvandssedimenter, aerobe såvel som anaerobe, er særdeles begrænset. Resultaterne fra litteraturen indikerer derfor, at nedbrydningen af dichlobenil primært foregår i overfladenære sedimenter, hvor indholdet af organisk kulstof og antallet af mikroorganismer er højt.

2.6.3 BAM

Data om BAM er i litteraturen generelt begrænset. Sorptionsforsøg med BAM til grundvandssedimenter med et lavt indhold af organisk stof og ler har vist, at BAM stort set ikke bindes til sedimenterne, hvorfor mobiliteten af BAM i grundvandssedimenter er høj. Sorptionen af BAM til sedimenter med et højt indhold af organisk stof er ikke belyst i litteraturen.

Data fra litteraturen viser, at nedbrydning af BAM kun foregår langsomt, og i undersøgelser af nedbrydningen af BAM i aerobe danske grundvands-sedimenter er der ikke påvist en nedbrydning.

3. Sedimenter anvendt til laboratorieforsøg – Baggrund og karakterisering

3.1 Baggrund og formal med laboratorieforsøg

Gennemgangen af litteraturen har vist, at sorptionen af chlorthiamid er begrænset, samtidig med at nedbrydningspotentialet er højt. Da det er mere end 20 år siden, chlorthiamid har været brugt i Danmark, er det derfor ikke længere sandsynligt at finde stoffet i jord og grundvand, hvorfor det er valgt ikke at medtage chlorthiamid i det videre eksperimentelle arbejde.

Dichlobenil, som er det andet moderstof til BAM, sorberer væsentligt kraftigere end chlorthiamid. Dog er de publicerede sorptionskoefficienter for dichlobenil bestemt ved en høj initialkoncentration, hvorfor data ved grundvandsrelevante koncentrationer mangler. I litteraturen er der indikationer af, at nedbrydning af dichlobenil primært foregår i de overfladenære sedimenter, og at nedbrydningen går langsommere, jo større sorptionen er, men flere undersøgelser er nødvendige, for at klarlægge hvor og hvordan nedbrydningen foregår. Studier af dichlobenils persistens har vist, at stoffet ikke akkumuleres i overfladenære sedimenter. Idet salg af dichlobenil blev forbudt per 1.1. 1997, forventes fund af dichlobenil i jord således ikke udfra data fra litteraturen. I forbindelse med kildeopsporingen udført i nærværende projekt "Pesticider og Vandværker" er dichlobenil imidlertid ofte detekteret i danske sedimenter (jf. Delrapport nr. 2. Kilder til BAM-forurening og forureningsudbredelse), og spørgsmålet om i hvor stort omfang dichlobenil akkumuleres i jordens organiske stoffraktion er derfor stadig uafklaret.

I litteraturen er data om BAM generelt begrænset, men de data, som foreligger, tyder på en begrænset sorption og nedbrydning. Modelsimuleringer har imidlertid vist, at selv meget langsomme nedbrydningsrater vil afkorte forureningsvarigheden væsentligt i forhold til situationer, hvor der ikke sker nedbrydning (jf. Delrapport nr. 4. Varighed af BAM-forurening). Det er derfor vigtigt at få fastlagt, om der foregår en langsom nedbrydning af BAM. I de tilfælde, hvor der kun er en begrænset eller ingen nedbrydning af BAM, er det endvidere vigtigt at få bestemt sorptionen af BAM, idet denne, i en vurdering af varigheden af BAM-forureningen, vil være afgørende for transporten af BAM.

For således at kunne præcisere forudsigelserne af langtidseffekter af forureninger med BAM er der i dette projekt udført laboratorieforsøg med dichlobenil og BAM. Forsøgene er alle udført som batchforsøg med sediment fra forskellige dybdeintervaller, således at der i projektet både arbejdes med sediment fra muldlaget, den umættede zone samt fra grundvandszonen. Formålet med de korresponderende sorptions- og nedbrydningsforsøg med dichlobenil og BAM er:

- at bestemme sorptionskoefficienter for BAM og dichlobenil ved grundvandsrelevante koncentrationer samt sorptionens afhængighed af sedimentsammensætningen, således at transporten af stofferne i et givent sediment kan vurderes.
- at bestemme hvor hurtigt dichlobenil nedbrydes til BAM samt nedbrydningens afhængighed af sorption, sedimentsammensætning og vandkemi, således at det kan vurderes, hvor nedbrydningen af dichlobenil foregår, og hvorvidt dichlobenil akkumuleres i overfladenære sedimenter.
- at vurdere i hvor stort omfang BAM nedbrydes ved grundvandsrelevante koncentrationer.

3.2 Udvalgte lokaliteter

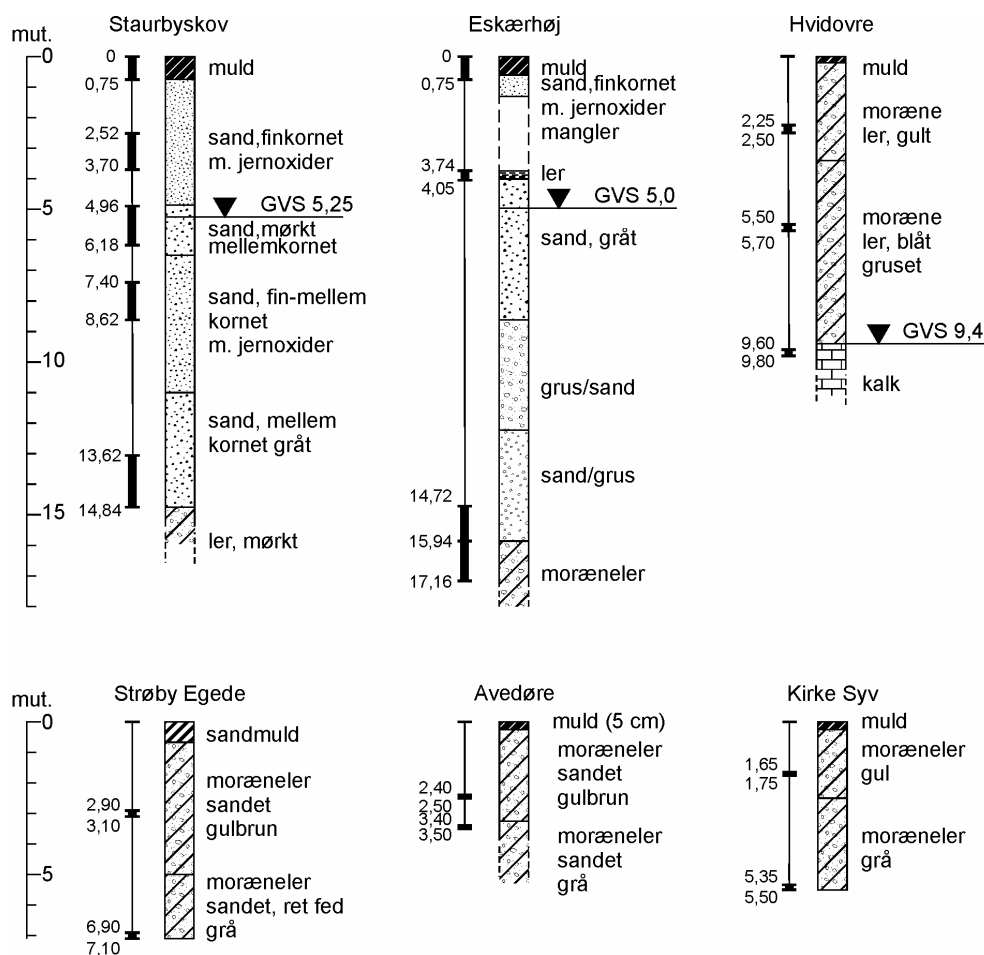
Ved udvælgelsen af lokaliteter, hvorfra sediment og vand er udtaget, er der lagt vægt på at få repræsenteret forskellige danske sedimenttyper, så nedbrydning og sorption af BAM og dichlobenil undersøges i sedimenter med forskellige indhold af ler og organisk stof og under varierende vandkemiske forhold. I alt er der udtaget sediment og vand fra seks lokaliteter i Danmark (figur 2).



Figur 2. Udvalgte lokaliteter, hvorfra der er udtaget sediment og vand til laboratorieforsøg.

I projektet er der udtaget sediment og vand fra indvindingsoplande til Staurbyskov Vandværk, Eskærhøj Vandværk og Hvidovre Vandværk. For alle tre vandværker er der i nærværende projekt endvidere udført en kildeopsporing (jf. Delrapport nr. 2. Kilder til BAM-forurening og forureningsudbredelse). Staurbyskov er beliggende nord for Middelfart og valgt, idet lokaliteten repræsenterer et typisk dansk oxideret smeltevandssand-

og grusmagasin. Eskærhøj er beliggende på den sydlige dalside ved Haderslev Fjord og repræsenterer vekslende moræneler- og smeltevandssandaflejringer. Hvidovre er valgt, idet vandindvindingen her foregår fra bryozokalk og skrivekridt. Kalken overlejres af 5-15 m moræneler, og Hvidovre repræsenterer derfor dels et kalkmagasin og dels en moræneleraflejring. Idet moræneler kan være forskellig fra lokalitet til lokalitet, er der desuden medtaget tre øvrige lokaliteter: Avedøre ved København, Kirke Syv syd for Roskilde og Strøby Egede syd for Køge, hvorfra der alle steder er udtaget sedimentprøver fra den aerobe og anaerobe moræneler.



Figur 3. Boreprofiler fra de seks udvalgte lokaliteter med indtegning af grundvandsspejl og udvalgte kerner.

Ved Staurbyskov Vandværk og ved Eskærhøjværket er der udtaget sedimentkerner fra terræn og ned til ca. 15 mut. (figur 3). Umiddelbart ved siden af kerneboringen er der udført en rammeboring, hvorfra grundvandsprøver er udtaget fra grundvandsspejlet (5-5,25 mut.) og til ca. 15 mut. med 0,5 m intervaller. Efterfølgende er den geologiske lagfølge på de to lokaliteter beskrevet, og dybdeintervaller til forsøg er udvalgt (figur 3). Forsøg med sediment fra den umættede zone er opsat med grundvand udtaget lige under grundvandsspejlet. Ved lokaliteten i Hvidovre er der udtaget tre kerner, som repræsenterer hhv. en aerob og en anaerob, umættet moræneler samt et mættet kalkmagasin (figur 3). Grundvand til forsøgene med kalk er udtaget fra den indvindingsboring, som ligger nærmest sedimenternes prøvetagningssted. Til forsøgene med moræneler fra Hvidovre er der anvendt porevand udtaget fra en sugecelle installeret i moræneler 3,5 mut. under et gartneri beliggende ca. 1,5 km fra lokaliteten, hvor kernerne er udtaget. Ved

Strøby Egede, Avedøre og Kirke Syv er der på hver lokalitet udtaget prøver fra hhv. den aerobe og anaerobe moræneler, og på de nævnte tre lokaliteter blev der fra borehullet opsamlet porevand til forsøgene.

3.3 Karakterisering af sediment

De udvalgte sedimenter er karakteriseret mht. BET-overfladeareal, total indhold af organisk kulstof og kornstørrelse (tabel 5). I alt er der undersøgt 22 sedimenter, og heraf er 10 sedimenter karakteriseret ved et højt lerindhold (> 20 wt.%), og et sediment er karakteriseret ved et højt kalkindhold.

Lokalitet/dybdeinterval	BET ^a (m ² /g)	TOC ^b (wt %)	Grus ^c (wt %)	Sand ^c (wt %)	Silt ^c (wt %)	Ler ^c (wt %)
Staurbyskov						
0 – 0,25 mut. (muld, sandblandet)	2,71	2,12 ± 0,18	0,3	75,6	15,0	9,1
0,25 – 0,50 mut. (DS, oxideret)	4,60	1,04 ± 0,09	0,4	77,2	12,5	9,8
0,50 – 0,75 mut. (DS, oxideret)	2,50	0,30 ± 0,03	0,1	88,0	7,2	4,8
2,52 – 3,70 mut. (DS, oxideret)	6,12	0,043 ± 0,009	0,0	94,5	0,9	4,6
4,96 – 6,18 mut. (DS, oxideret)	1,85	0,037 ± 0,020	2,7	93,6	2,1	1,6
7,40 – 8,62 mut. (DS, oxideret)	1,84	0,023 ± 0,005	2,7	88,2	4,3	4,8
13,62 – 14,84 mut. (DS, reduceret)	0,42	0,022 ± 0,009	1,1	97,2	0,4	1,4
Eskærhøj						
0 – 0,25 mut. (muld, sandblandet)	2,32	0,97 ± 0,26	11,8	70,1	11,0	7,1
0,25 – 0,50 mut. (DS, oxideret)	1,61	0,25 ± 0,02	3,6	88,4	5,4	2,6
0,50 – 0,75 mut. (DS, oxideret)	1,18	0,13 ± 0,02	7,5	83,5	6,1	3,0
3,74 – 4,05 mut. (DL, oxideret)	12,04	0,18 ± 0,05	1,8	49,5	27,2	21,5
14,72 – 15,94 mut. (DS, reduceret)	0,46	0,083 ± 0,052	0,7	97,6	0,4	1,3
15,94 – 17,16 mut. (ML, reduceret)	16,2	0,55 ± 0,09	3,2	31,9	36,5	28,5
Hvidovre						
2,25 – 2,50 mut. (ML, oxideret)	15,1	0,39 ± 0,16	47,7	29,5	22,7	
5,50 – 5,70 mut. (ML, reduceret)	29,2	0,84 ± 0,29	9,54	44,51	46,0	
9,60 – 9,80 mut. (kalk)	2,8	-	18,5	53,7	27,8	
Strøby Egede						
2,90 – 3,10 mut. (ML, oxideret).	11,6	0,28 ± 0,14	3,0	41,7	31,1	24,1
6,90 – 7,10 mut. (ML, reduceret).	6,7	1,65 ± 0,28	3,0	36,5	33,8	26,8
Kirke Syv						
1,65-1,75 mut. (ML, oxideret).	17,3	0,17 ± 0,02	7,0	25,7	37,6	29,7
5,35-5,5 mut. (ML, reduceret).	9,9	0,41 ± 0,05	7,2	35,8	32,3	24,7
Avedøre						
2,40 – 2,50 mut. (ML, oxideret)	14,6	0,21 ± 0,04	5,5	40,7	29,6	24,2
3,40 – 3,50 mut. (ML, reduceret)	13,3	0,49 ± 0,03	5,6	37,7	29,3	27,4

^aBET er overfladeareal bestemt ved N₂-BET metoden ved brug af en Gemini III 2375 Surface area analyzer (Micromeritics Instrument). Inden målingerne er prøverne afgasset ved stuetemperatur i 24 timer som anbefalet i Clausen og Fabricius (2000).

^bTOC er totalt indhold af organisk kulstof. Målingerne er udført på en LECO CS-225 Elemental Carbon Analyzer. Inden målingerne er prøverne decarboniseret med svovlsyrling.

^cGrus-, sand-, silt- og ler-fraktioner er bestemt ud fra sigteanalyser efter følgende definition: Grus (> 2 mm), Sand (0,063 – 2 mm), Silt (0,002 – 0,063 mm) og ler (< 0,002 mm). DS: Smeltevandssand; DL: Smeltevandssler; ML: Moræneler.

Tabel 5. Karakterisering af sediment anvendt til sorptions- og nedbrydningsforsøg.

3.3 Karakterisering af grundvand

Grundvand og porevand til forsøgene er analyseret for opløst organisk kulstof (DOC), ilt, pH, elektrisk ledningsevne (EC), alkalinitet og uorganiske kationer og anioner (Fe (total), Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} og Mn (total) samt Cl^- , NO_3^- , og SO_4^{2-}), således at vandkemien ned gennem de vandførende lag er fastlagt (tabel 6). Endvidere er grundvand og porevand til forsøgene analyseret for BAM, for at undersøge om vandet fra lokaliteterne er forurenat med BAM, men stoffet er ikke blevet detekteret.

Lokalitet	Staurbyskov			Eskærhøj		Hvidovre		Strøby Egede	Kirke Syv	Avedøre
Dybde (mut.)	6	8	14	6	15	3	12-50	1,5	1,5	1,4
pH	7,0	7,7	7,4	7,6	7,4	7,4	7,2	7,2	8,1	7,4
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	556	648	621	635	771	2235	1128	1095	771	702
DOC ^a (mg/l)	8,1	3,4	4,1	21,4	2,3	5,0	3,1	2,7	6,9	4,1
O ₂ ^b (mg/l)	5,6	0,7	< 0,1	0,5	< 0,1	1,7	1,3 ^g	aerob ^h	aerob ^h	aerob ^h
Kationer (mg/l)^c										
Na ⁺	21	15	21	19	15	86	62	52	66	11
K ⁺	12	1,6	2,3	0,5	2	6,5	6,8	12	1,9	15
Ca ²⁺	88	116	113	98	116	288	90	138	89	97
Mg ²⁺	3,0	4,9	6,8	4,7	7,5	47	32	11	1,9	17
Fe(total)	0,04	1,1	1,8	0,63	0,92	0,03	0	-	-	-
Fe ²⁺	0	0,01	1,87	0	0,93	-	-	-	-	-
Mn (total)	0,14	0,16	0,35	0,06	0,22	-	-	-	-	-
Anioner (mg/l)^d										
Cl ⁻	35	42	38	26	32	76	111	113	86	40
NO ₃ ⁻	4,4	51	0	9,8	0	631	3,1	11	22,1	1,4
SO ₄ ²⁻	82	36	39	36	90	212	63	82	24	45
Alk (meq/l) ^e	3,2	4,1	5,4	4,3	4,6	4,5	5,5 ^f	5,3 ^f	4,2 ^f	5,0 ^f

^aDOC er opløst organisk kulstof målt på en Total Organic Carbon Analyser (TOC-5000 A, Shimadzu).

^bIlt-koncentrationen er målt i flowcelle med iltelektrode (WTW).

^cKoncentration af kationer er bestemt ved Atom Absorptions Spektroskopi (Perkin-Elmer 5000).

^dKoncentration af anioner er målt ved ion kromatografi (VYDAC-kolonne).

^eAlkaliniteten er bestemt ved Gran-titrering.

^fAlkaliniteten er estimeret ud fra ladningsbalancen.

^gData fra analyserapport nr. 2552/99 fra Fælleskommunal Levnedsmiddelkontrol.

^hFlowcellemålinger kunne ikke udføres, idet vandprøverne er udtaget aerobt direkte fra borehul.

- Ikke analyseret

Tabel 6. Karakterisering af vand anvendt til sorptions- og nedbrydningsforsøg.

Der er for alle vandtyperne tale om Ca-HCO₃-vand med relativt høj alkalinitet og dermed stabile pH-forhold. Ingen af grundvandstyperne bærer præg af saltvandspåvirkning. Generelt er de udvalgte grundvandsmagasiner aerobe, men opløst ilt ligger dog under detektionsgrænsen (0,2 mg/l) for det dybest liggende grundvand fra både Staurbyskov og Eskærhøj. Begge steder er det øvre grundvand nitratpåvirket, mens nitrat ikke detekteres i 14-15 meters dybde. Indholdet af opløst organisk kulstof (DOC) er relativt højt i grundvandet fra Staurbyskov fra 6 mut. og særdeles højt i grundvandet fra Eskærhøj fra 6 mut. Begge grundvandsmagasiner bærer derfor præg af at være påvirkede af infiltrerende organisk stof fra overjorden, og der er således tale om sårbare reservoirer. Det må desuden bemærkes, at grundvand fra

Hvidovre 3 mut. har en høj koncentration af nitrat, hvilket skyldes, at dette porevand er udtaget fra en sugecelle installeret under et gartneri, hvor der med stor sandsynlighed anvendes kunstgødning.

4 Sorptionsforsøg

Ordet sorption er en samlet betegnelse for flere fysisk-kemisk set forskellige processer, nemlig absorption (binding ind i selve strukturen af jordens faste komponenter) og adsorption (binding til partiklernes overflader). Pesticider kan sorbere til såvel den organiske som den uorganiske fraktion af jorden, og hvilken type sorption, der finder sted, afhænger både af jordens egenskaber og pesticidets kemiske struktur. Sorptionsprocesser er af afgørende betydning for mobiliteten af pesticider i jord og grundvand, og idet data om sorption af dichlobenil og BAM er begrænset i litteraturen, er der i forbindelse med dette projekt udført en række sorptionsforsøg, som beskrives i det følgende.

4.1 Metode

Sorption af dichlobenil og BAM er bestemt ud fra batchforsøg efter en modifikation af OECD guideline 106 (1993). De undersøgte sedimenter er frysetørret, og efterfølgende er fraktionen større end 2 mm sigtet fra. Ved hjælp af en prøvedeler er udtaget repræsentative prøver. Til hver batch er afvejet $5,0000 \pm 0,0005$ g sediment (pga. kraftig sorption blev der dog kun afvejet $0,5000 \pm 0,0005$ g eller $0,2500 \pm 0,0005$ g for anaerobe lerprøver), hvorefter 4 ml sterilfiltreret grundvand eller porevand fra den pågældende lokalitet er tilsat. Sediment og vand roteres i 24 timer, således at hele sedimentoverfladen er hydrolyseret inden tilsætning af pesticidopløsning. Efter 24 timer er tilsat 1 ml sterilfiltreret opløsning af ^{14}C -mærket sorbat (tabel 7). Initialkoncentrationen ved screeningsforsøg er ca. $10 \mu\text{g/l}$ (ca. 3000 henfald per minut per ml (DPM/ml)), mens initialkoncentrationen ved isothermforsøg varieres mellem $1 \mu\text{g/l}$ og ca. $200 \mu\text{g/l}$. Alle forsøg er udført ved 10°C i mørke. Glasvials (10 ml, syreskyllet og glødet ved 550°C) og skruelåg med teflonindlæg er anvendt, efter at indledende forsøg har vist, at der ikke sker sorption til disse materialer. Der er indledningsvis udført kinetikforsøg for at afgøre, hvor længe sediment og pesticidopløsning er om at komme i ligevægt. Kinetikforsøgene er udført på sedimentet fra de øverste 0,75 mut. fra Staurbyskov, som er smeltevandssand og muld, samt på sedimentet fra Avedøre 2,4-2,5 mut., som er moræneler. Resultaterne fra disse forsøg har vist, at mellem 93 og 100% er sorberet efter 7 døgn, hvorfor 7 døgn er valgt som forsøgstid i de øvrige sorptionsforsøg. I kinetikforsøg med dichlobenil er det kontrolleret, at der ikke sker nedbrydning til BAM i løbet af forsøgsperioden. Efter 7 døgn er prøverne centrifugeret, og fra væskefasen er udtaget 1 ml prøve til analyse på scintillationstæller (1414 WinSpectral™, Wallac). Til 1 ml prøve er anvendt 10 ml OptiPhase "Hisafe" 3 (Wallac) scintillationsvæske. For hvert forsøg er opsat tre identiske testprøver og tre identiske referenceprøver (uden sediment men ellers håndteret som testprøverne), hvorefter middelværdien på trippelbestemmelserne fra scintillationtællingerne på hhv. test- og reference prøver omsættes til en koncentrationen ud fra de ^{14}C -mærkede stoffers specifikke aktivitet (tabel 7).

Pesticid	Mærkning	Radiokemisk renhed	Specifik aktivitet (mCi/g)	Producent
Dichlobenil	[7- ¹⁴ C]	> 98%	141	Izotop ^a
BAM	[7- ¹⁴ C]	> 98%	127	Izotop ^a

^aIzotop, Institute of Isotopes Co., Ltd., Ungarn

Tabel 7. Produktspecifikation for de anvendte ¹⁴C-mærkede stoffer.

4.2 Data behandling

Ud fra kendskab til initialkoncentrationen i referenceprøver samt ud fra den målte koncentration i væskefasen ved ligevægt, C_v (µg/l), kan mængden af sorberet pesticid C_s (µg/kg) beregnes.

I relation til jord- og grundvandsforurening beskrives stoffers sorptionsegenskaber ofte ved en lineær fordelingskoefficient, K_d (l/kg):

$$K_d = \frac{C_s}{C_v}$$

Idet den procentvise sorption er beregnet ud fra målinger på referenceprøver og testprøver, kan K_d beregnes som:

$$K_d = \frac{A}{(100 - A)} \cdot \frac{V_0}{m}$$

hvor A er den procentvise sorption (%), V_0 er initialvolumen af vand i kontakt med sediment (l), og m er massen af sediment (kg). Standardafvigelsen på K_d er beregnet ud fra fejlophobningsloven (Conradsen, 1984).

Antagelsen om en lineær sorptionsisoterm er undersøgt i isotermforsøg, hvor initialkoncentrationen af pesticid varieres. I disse forsøg er det lineære interval, hvor K_d -tilnærmelsen er gældende, defineret, så krumningen af kurven ikke er signifikant forskellig fra 1 med 95% konfidens, og så residualerne er normal fordelt omkring 0. K_d -værdien i det lineære interval er beregnet ud fra lineær regression efter mindste kvadraters metode ved at log-transformere ligevægtskoncentrationerne og herefter antage en hældning på 1 i det logaritmiske system. Ved at log-transformere data inden lineær regression antages en relativ fejl, hvilket er en passende antagelse ud fra målingerne i procent (Kinniburgh, 1986).

Isotermene er i hele det undersøgte koncentrationsinterval beskrives ud fra Freundlich isotermen:

$$C_s = K_F \cdot C_v^n$$

hvor K_F er Freundlich konstanten ([µg/kg] [µg/l]⁻ⁿ), og n (dimensionsløs) er et udtryk for krumningen af kurven. Freundlichparametrene er bestemt ud fra lineær regressionsanalyse på log-transformerede ligevægtskoncentrationer (C_s og C_v).

4.3 Resultater

4.3.1 Resultater fra isothermforsøg

Isothermforsøg med dichlobenil og BAM er udført på sediment fra Staurbyskov 0,5-0,75 mut., som repræsenterer et sandet sediment, samt på sediment fra moræneler i Hvidovre og Avedøre (figur 4 og 5, tabel 8-9). Initialkoncentrationen i isothermforsøgene er varieret mellem 1 µg/l og ca. 200 µg/l.

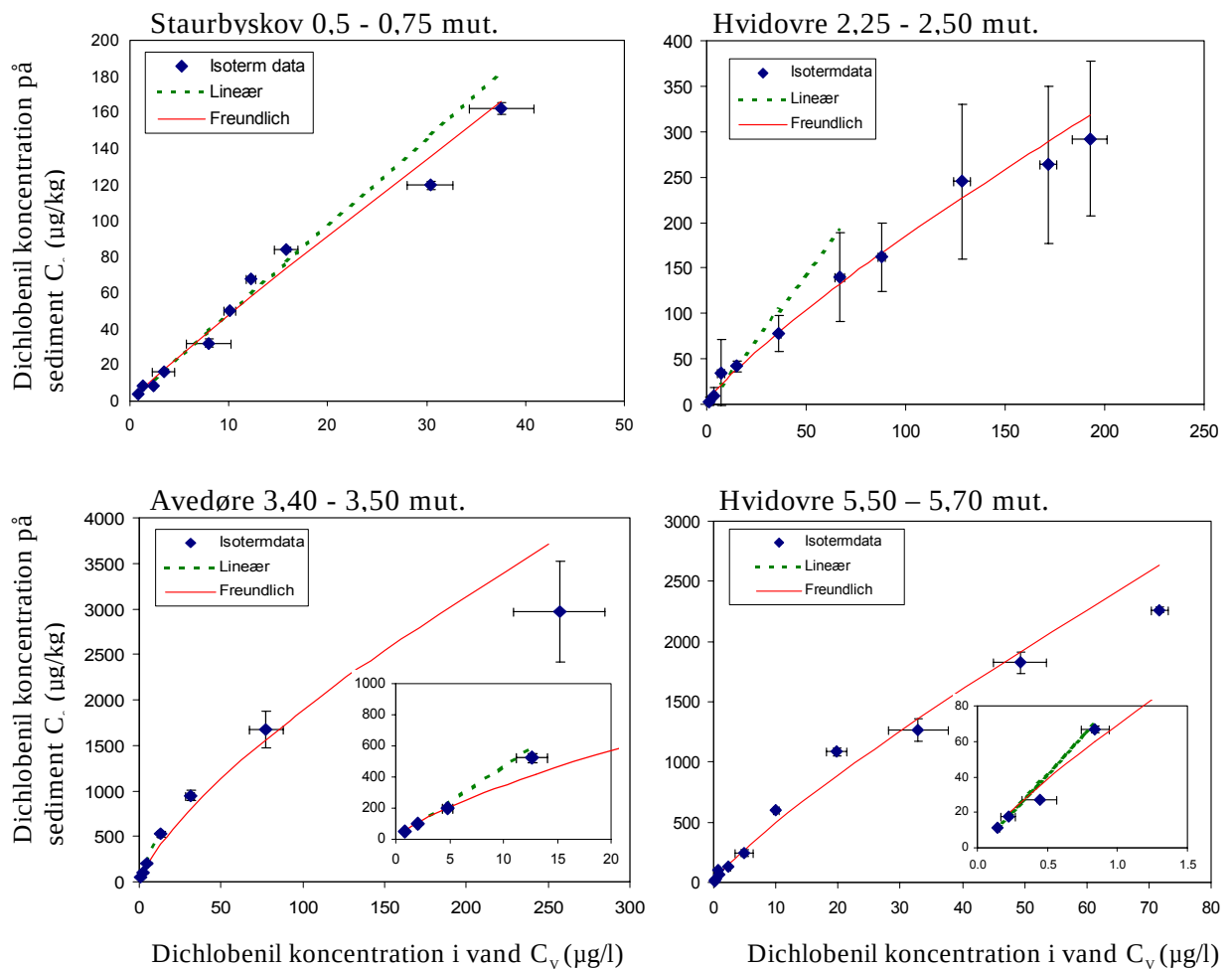
Isothermerne for hhv. dichlobenil og BAM på smeltevandssand udtaget ved Staurbyskov 0,5-0,75 mut. er tilnærmelsesvis lineære i det undersøgte koncentrationsinterval (figur 4 og 5), og sorptionen kan derfor beskrives ved en lineær fordelingskoefficient (K_d) såvel som ved en Freundlich ligning (tabel 8-9). På de undersøgte morænelersedimenter er sorptionen af både dichlobenil og BAM væsentligt større end på smeltevandssandet fra Staurbyskov, og isothermerne er her signifikant krumme (figur 4-5). Isothermerne for de undersøgte morænelersedimenter beskrives derfor bedst ved Freundlich parametre i hele det undersøgte koncentrationsinterval (tabel 9). Et lineært interval kan imidlertid defineres ved lave ligevægtskoncentrationer, og sorptionen kan derfor beskrives ved K_d -værdier i begrænsede koncentrationsintervaller. Størrelsen af de lineære koncentrationsintervaller afhænger af graden af sorption, idet det lineære interval bliver mindre, jo større sorptionen er (figur 4 og 5 og tabel 8). Imidlertid er alle de undersøgte isothermer tilnærmelsesvis lineære, når ligevægtskoncentrationen i vandfasen er mindre end 1 µg/l (figur 4-5), hvilket betyder, at antagelsen om en lineær fordelingskoefficient, som ofte benyttes ved modellering, er rimelig, når der er tale om sorption ved grundvandsrelevante koncentrationer.

Sediment	Dichlobenil			BAM		
	$K_{d, \text{isoterm}}$ (l/kg)	R^2	Lineær C_v interval (µg/l)	$K_{d, \text{isoterm}}$ (l/kg)	R^2	Lineær C_v interval (µg/l)
St. 0,50-0,75	4,86 ± 0,26	0,98	0 – 38	0,14 ± 0,03	0,98	0-204
Hv. 2,25-2,5	2,84 ± 0,37	0,95	0 – 67	-	-	-
Hv. 5,5-5,7	84,4 ± 9,7	0,92	0 – 1	-	-	-
Av. 3,40-3,50	40,3 ± 2,8	0,96	0-13	0,40 ± 0,04	0,95	0 - 79

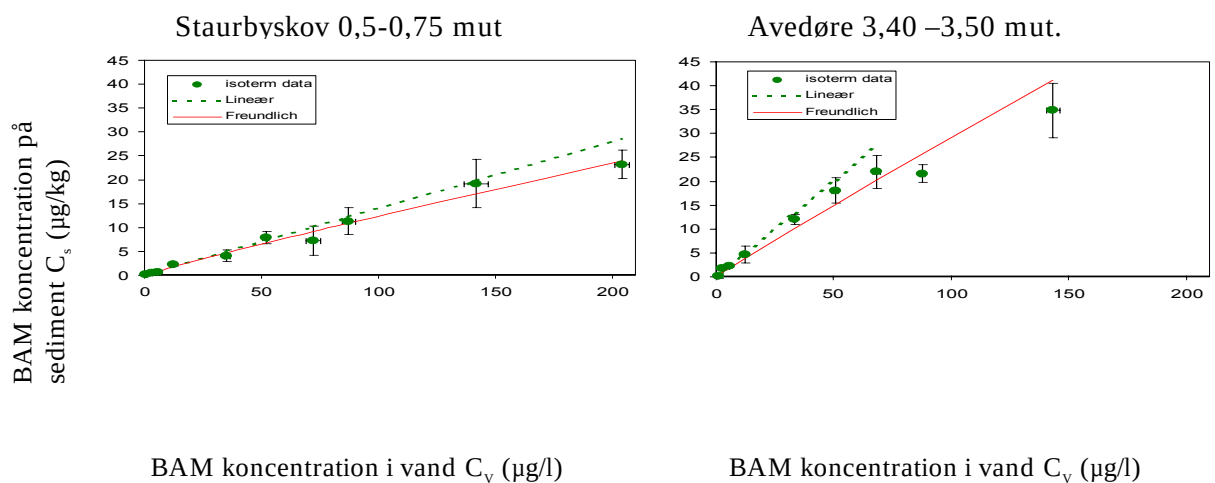
Tabel 8. K_d -værdier for dichlobenil og BAM beregnet ud fra isothermforsøg. Det lineære interval er bestemt ud fra følgende kriterier: 1. Krumningen af isothermen er ikke signifikant forskellig fra 1 med 95% konfidens; 2. residualerne er normal- fordelte omkring 0. Forkortelser i tabellen er som følger: St. Staurbyskov; Hv. Hvidovre; Av. Avedøre.

Sediment	Dichlobenil			BAM		
	K_F	n	R^2	K_F	n	R^2
St. 0,50-0,75	5,49 ± 0,53	0,94 ± 0,04	0,99	0,17 ± 0,02	0,93 ± 0,04	0,93
Hv. 2,25-2,5	4,04 ± 0,61	0,83 ± 0,04	0,98	-	-	-
Hv. 5,5-5,7	69,7 ± 5,0	0,85 ± 0,03	0,99	-	-	-
Av. 3,40-3,50	51,9 ± 4,6	0,75 ± 0,02	0,98	0,35 ± 0,09	0,96 ± 0,08	0,95

Tabel 9. Freundlichparametre bestemt ud fra isothermforsøg. K_F er opgivet i enheden $([\mu\text{g}/\text{kg}] [\mu\text{g}/\text{l}]^{-n})$. Forkortelser i tabellen er som følger: St. Staurbyskov; Hv. Hvidovre; Av. Avedøre.



Figur 4. Isothermer for dichlobenil på sediment fra Staurbyskov 0,50-0,75 mut., Avedøre 3,40-3,50 mut. samt fra Hvidovre 2,25-2,50 mut. og 5,50-5,70 mut. Data for lineære isotermer og Freundlich isotermer er vist i hhv. tabel 8 og tabel 9.



Figur 5. Isothermer for BAM på sediment fra Staurbyskov 0,50-0,75 mut. og Avedøre 3,40-3,50 mut. Data for lineære isotermer og Freundlich isotermer er vist i hhv. tabel 8 og tabel 9.

4.3.2 K_d -værdier

For at vurdere dichlobenils og BAMs sorption i forskellige danske sedimenter og sorptionens afhængighed af sedimentsammensætningen er der udført sorptionsforsøg for samtlige udvalgte sedimenter vist i tabel 5 (screeningsforsøg). I forsøgene er valgt en initialkoncentration på 10 µg/l, idet denne koncentration i isotermforsøgene gav ligevægtskoncentrationer (C_s , C_v), som i alle tilfælde lå inden for det lineære koncentrationsinterval, hvor sorptionen kan beskrives ved en lineær fordelingskoefficient (K_d). Dette antages at gælde for de øvrige sedimenter, og resultaterne fra screeningsforsøgene er derfor udtrykt som K_d -værdier (tabel 10).

Sediment	Dichlobenil K_d (l/kg)	BAM K_d (l/kg)
Staurbyskov		
0-0,25 mut. (muld, sandblandet)	17,42 ± 2,9	0,66 ± 0,08
0,25-0,50 mut. (aerob smeltevandssand)	13,16 ± 0,74	0,45 ± 0,03
0,50-0,75 mut. (aerob smeltevandssand)	4,23 ± 0,67	0,14 ± 0,03
2,52-3,70 mut. (aerob smeltevandssand)	0,42 ± 0,09	I.M.
4,96-6,18 mut. (aerob smeltevandssand)	1,27 ± 0,11	0,10 ± 0,03
7,40-8,62 mut. (anaerob smeltevandssand)	1,18 ± 0,17	0,07 ± 0,01
13,62-14,84 mut. (anaerob smeltevandssand)	0,20 ± 0,02	I.M.
Eskærhøj		
0-0,25 mut. (muld, sandblandet)	7,43 ± 0,40	0,24 ± 0,01
0,25-0,50 mut. (aerob smeltevandssand)	1,66 ± 0,13	0,06 ± 0,01
0,50-0,75 mut. (aerob smeltevandssand)	0,66 ± 0,04	I.M.
3,74-4,05 mut. (smeltevandsler)	2,73 ± 0,15	0,10 ± 0,02
14,72-15,94 mut. (anaerob smeltevandssand)	1,04 ± 0,09	0,03 ± 0,02
15,94-17,16 mut. (anaerob moræneler)	103 ± 29	0,61 ± 0,01
Hvidovre		
2,25-2,5 mut. (aerob moræneler)	3,31 ± 0,1	0,07 ± 0,01
5,5-5,7 mut. (anaerob moræneler)	126 ± 35	0,93 ± 0,03
9,6-9,8 mut. (kalk)	0,44 ± 0,05	0,03 ± 0,02
Strøby Egede		
2,90 – 3,10 mut. (aerob moræneler)	3,43 ± 0,34	I.M.
6,90 – 7,10 mut. (anaerob moræneler)	32 ± 1,03	0,29 ± 0,02
Kirke Syv		
1,65-1,75 mut. (aerob moræneler)	4,60 ± 0,64	0,18 ± 0,06
5,35-5,50 mut. (anaerob moræneler)	34 ± 3,87	0,33 ± 0,04
Avedøre		
2,40 – 2,50 mut. (aerob moræneler)	12,9 ± 0,43	0,09 ± 0,04
3,40 – 3,50 mut. (anaerob moræneler)	47,2 ± 3,5	0,43 ± 0,07
I.M. Ikke målelig		

Tabel 10. K_d -værdier (l/kg) for dichlobenil og BAM beregnet ud fra screeningsforsøg med en initial koncentration på 10 µg/l på sediment udtaget ved Staurbyskov, Eskærhøj, Hvidovre, Strøby Egede, Kirke Syv og Avedøre.

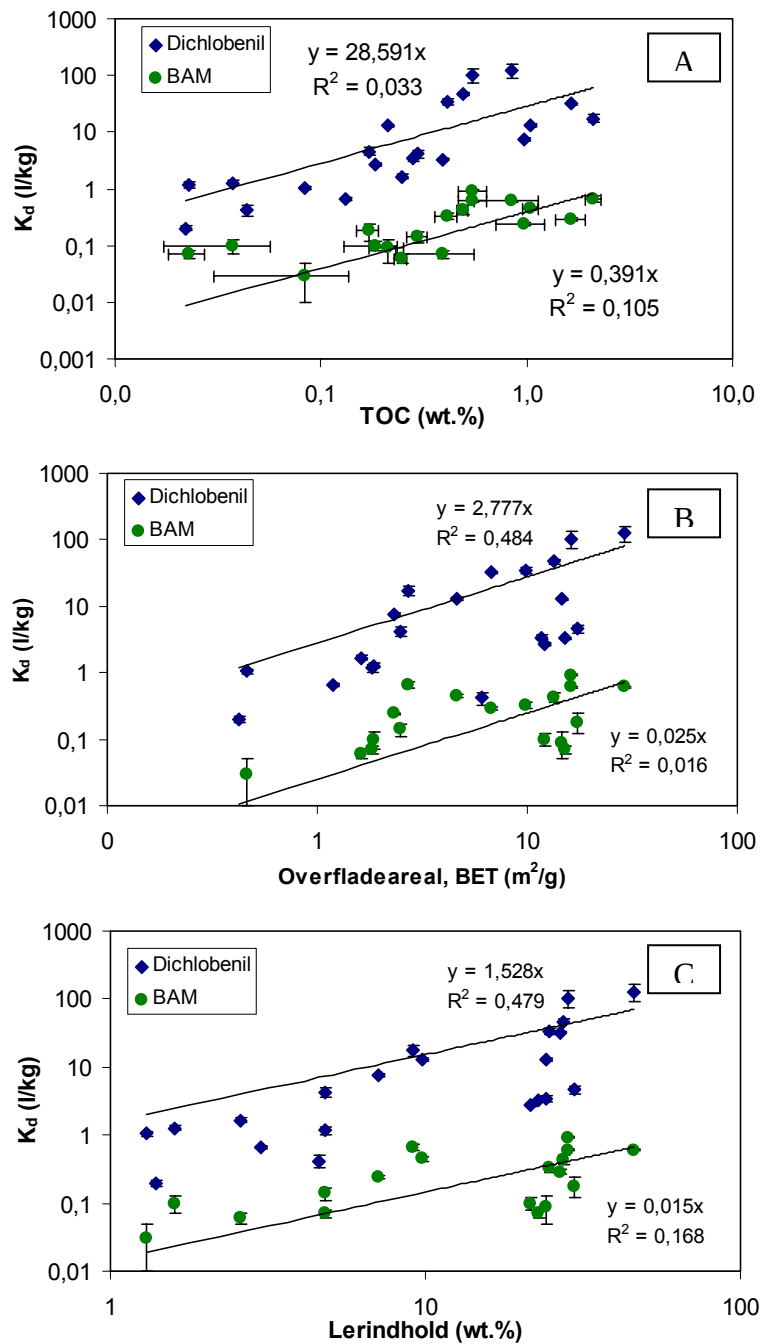
Resultater fra screeningsforsøg på samtlige udvalgte sedimenter (tabel 10) viser, at dichlobenil sorberer kraftigt i de øverste jordlag, hvor indholdet af organisk kulstof er højt samt i morænelersedimenterne (tabel 10 og 5). I

grundvandszonen er der i de sandede sedimenter fra Staurbyskov og Eskærhøj målt K_d -værdier for dichlobenil i intervallet 0,2 - 1,27 l/kg, hvilket svarer til retardationsfaktorer på 2,2 – 8,6, hvor der i beregningen er antaget en bulkdensitet (ρ_b) på 1,8 g/cm³ og en porøsitet (ϵ) på 0,3 (retardationsfaktoren, $R = 1 + (\rho_b/\epsilon \cdot K_d)$). I morænelersedimenterne er der målt K_d -værdier for dichlobenil i intervallet 2,73 – 126 l/kg, hvilket svarer til retardationsfaktorer på 22 – 984 ($\rho_b = 1,95$ g/cm³, $\epsilon = 0,25$). BAM sorberer som forventet mindre end dichlobenil; dog er der målt en signifikant sorption i 18 ud af 22 undersøgte sedimenter. I de sandede grundvandssedimenter er der målt K_d -værdier for BAM på 0,03-0,1 l/kg, hvilket svarer til retardationsfaktorer på 1,2 - 1,6, og i moræneler er der målt K_d -værdier for BAM på 0,07 – 0,93 l/kg, hvilket svarer til retardationsfaktorer på 1,5 – 8,3.

4.3.3 Sedimentsammensætningens betydning for sorption af dichlobenil og BAM

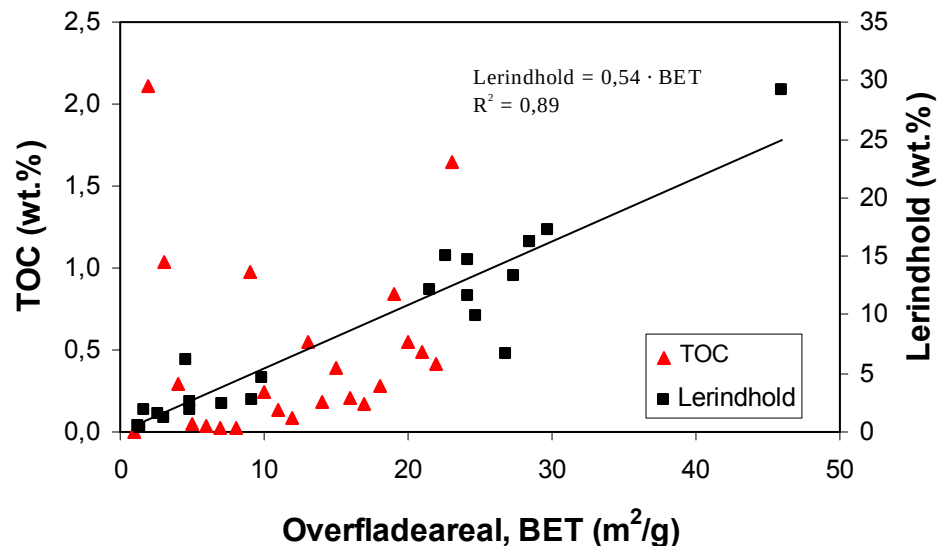
De målte K_d -værdier for dichlobenil og BAM (tabel 10) er søgt korreleret med indhold af organisk stof (TOC), overfladeareal (BET) og lerindhold (figur 6).

Ud fra litteraturen forventes, at K_d -værdier for dichlobenil er korreleret med indhold af organisk stof. Dette er imidlertid ikke tilfældet, idet korrelationen mellem K_d og TOC for både dichlobenil og BAM ikke er signifikant ud fra en t-test på korrelationskoefficienterne med 95% konfidens (figur 6A). Imidlertid er korrelationen mellem K_d -værdier for dichlobenil og både overfladeareal og lerindhold signifikant med 95% konfidens, men dette er ikke tilfældet for de tilsvarende korrelationer med BAM. Sorptionen af BAM kan derfor ikke forklares ud fra en enkelt parameter alene, idet de målte K_d -værdier for BAM hverken er korreleret til indhold af organisk kulstof (TOC), overfladeareal eller lerindhold (figur 6).



Figur 6. Lineære sorptionskoefficienter (K_d -værdier) optegnet som funktion af TOC (A), overfladeareal (B) og lerindhold (C). Data er vist i tabel 5 og tabel 10. Værdierne er optegnet på logaritmisk skala for at kunne vise alle data, men regressionslinier og tilhørende værdier er bestemt i det lineære system.

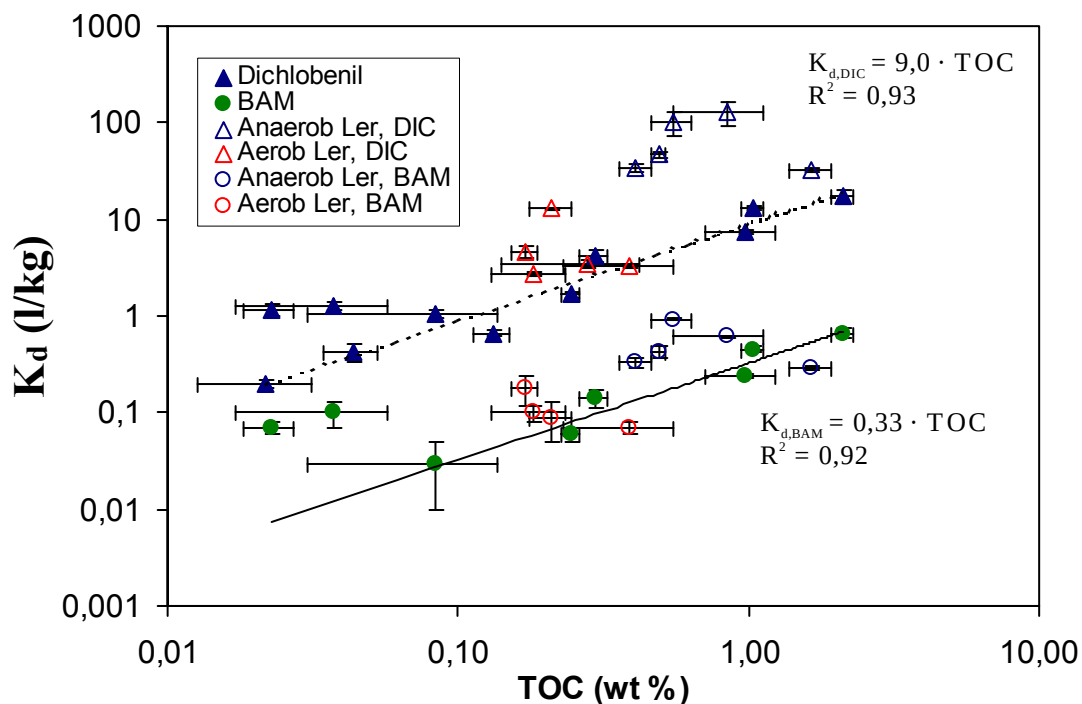
Optegnes TOC og lerindhold som funktion af overfladeareal ses, at der ingen sammenhæng er fundet mellem TOC og overfladeareal, men at der er en signifikant lineær sammenhæng mellem lerindhold og overfladeareal (figur 7). Det er derfor primært lerindholdet i de undersøgte sedimenter, som kontrollerer overfladearealet, hvilket således også forklarer, hvorfor K_d -værdier for dichlobenil er korreleret med både overfladeareal og lerindhold.



Figur 7. Indhold af organisk kulstof (TOC) og lerindhold i sedimenter anvendt til sorptionsforsøg plottet mod målt overfladeareal. Data fra tabel 5.

Idet lerindhold, og dermed overfladeareal, har betydning for sorptionen, vil fordelingskoefficienter målt på moræneler med et stort overfladeareal sløre en evt. korrelation mellem K_d og TOC i sandede sedimenter. Korrelationen mellem K_d og TOC er derfor igen undersøgt, hvor sorptionskoefficienter til moræneler er udeladt af regressionen (figur 8). Det ses, at der for de sandede sedimenter tilnærmelsesvis er en lineær sammenhæng for både dichlobenil og BAM mellem K_d og TOC, specielt når indholdet af organisk kulstof er større end 0,1 wt.%. Når indhold af organisk kulstof er mindre end 0,1 wt.% falder K_d -værdierne for sedimenterne fra Staurbyskov 4,96-6,18 mut. og 7,40-8,62 mut. over korrelationslinien mellem K_d og TOC. Disse sedimenter er imidlertid karakteriseret ved et ler- og siltindhold større end 3,7 wt.%, som dermed vil bidrage til en øget sorption. Korrelationen mellem K_d og TOC er for dichlobenil fundet til: $K_{d,DIC} = 9,0 \cdot TOC$ (wt.%) med en korrelationskoefficient på 0,93 (figur 8), hvilket er 6,8 gange større end korrelationen fundet ud fra data publiceret af Briggs og Dawson (1970) (figur 1). I nævnte undersøgelse er sorptionen af dichlobenil imidlertid bestemt ved mætningskoncentrationen af dichlobenil, hvorfor antagelsen om en lineær isotherm sandsynligvis ikke holder (jf. figur 4), idet isotermerne ved høje koncentrationer er krumme, hvorved en K_d -værdi underestimeres.

En væsentlig observation i denne undersøgelse er, at sorptionen i de aerobe morænelersedimenter stort set falder sammen med korrelationen mellem K_d og TOC for de sandede sedimenter, hvorimod sorptionen specielt for dichlobenil i de anaerobe lerer er væsentligt større end forventet udfra indholdet af organisk kulstof (figur 8). Denne undersøgelse tyder således på, at sorptionskapaciteten i anaerob moræneler er væsentligt større end i aerob moræneler. Dette kan skyldes forskel i lermineralogi eller at organisk stof i anaerob ler har væsentligt større sorptionskapacitet end i aerobe sedimenter. Yderligere målinger er imidlertid nødvendige for at klarlægge forskellen i sorptionskapacitet mellem aerob og anaerob moræneler, hvilket dog ligger uden for rammerne af dette projekt.



Figur 8. Målte K_d -værdier for dichlobenil og BAM på sediment udtaget ved Staurbyskov, Eskærhøj, Hvidovre, Strøby Egede, Kirke Syv og Avedøre som funktion af indholdet af organisk kulstof (TOC). Data for dichlobenil er angivet med trekanter og data for BAM er angivet med cirkler. Data for moræner er udeladt i de angivne korrelationer.

4.4 Sammenfatning

Sorptionsforsøg med dichlobenil og BAM viser, at både dichlobenil og BAM sorberer til sedimenter fra umættet og mættet zone. Sorption af dichlobenil og BAM i sandede sedimenter afhænger primært af indholdet af organisk stof, idet følgende korrelationer er målt:

- $K_{d,Dic} \text{ (l/kg)} = 9,0 \cdot \text{TOC (wt. \%)}$, $R^2 = 0,93$
- $K_{d,BAM} \text{ (l/kg)} = 0,33 \cdot \text{TOC (wt. \%)}$, $R^2 = 0,92$

Den fundne korrelation for dichlobenil er markant højere end antydnet ud fra litteraturdata. De i litteraturen publicerede sorptionskoefficienter for dichlobenil er imidlertid bestemt ved en høj initialkoncentration, hvor antagelsen om en lineær fordelingskoefficient er diskutabel. Korrelationen bestemt i denne undersøgelse er derfor et bedre estimat for sorptionen i grundvandssedimenter, idet K_d -værdier i denne undersøgelse er bestemt ved grundvandsrelevante koncentrationer og i det lineære koncentrationsinterval, hvor K_d -tilnærmelsen er gældende. Dog kan de fundne korrelationer underestimere sorptionen af både dichlobenil og BAM, når TOC er mindre end 0,1 wt.%. For dichlobenil giver de målte K_d -værdier i sandede grundvandsmagasiner anledning til retardationsfaktorer mellem 2,2 og 8,6, og for BAM giver de målte K_d -værdier i grundvandsmagasiner retardationsfaktorer mellem 1,2 og 1,6.

For dichlobenil giver de målte K_d -værdier i moræner anledning til retardationsfaktorer mellem 22 og 984, og for BAM fås retardationsfaktorer i moræner mellem 1,5 og 8,3. I reduceret moræner er målt en markant høj

sorption af både dichlobenil og BAM. Sorptionen i disse sedimenter er langt større end forventet ud fra korrelationen mellem K_d og TOC for sandede sedimenter, og sorption i anaerob moræneler må derfor primært være kontrolleret af lermineralogi eller af en anden sammensætning af det organiske stof, som er indeholdt i anaerob ler.

5 Nedbrydningsforsøg

Ved vurdering af en forurenings varighed er det udover sorption til sedimentet nødvendigt at kende nedbrydningshastigheden for det aktuelle stof. Denne kvantificeres ofte ved halveringstider, DT_{50} , der typisk bestemmes ud fra en 0.-ordens (lineært aftagende koncentration) eller 1.-ordens (nedbrydningshastighed proportional med koncentrationen) kinetik. Nedbrydning af pesticider kan foregå både abiotisk og biotisk (mikrobielt), men ud fra litteraturen synes mikrobielle nedbrydningsprocesser at være dominerende (Helweg, 1983). Både abiotisk og mikrobiel nedbrydning afhænger af parametre som: Sedimentsammensætning, pesticidkoncentration, temperatur, fugtighed, pH og redoxforhold. Desuden afhænger mikrobiel nedbrydning af arten og antallet af mikroorganismer.

Ved en pesticidforurening løser en primær nedbrydning af et stof ikke nødvendigvis problemet, idet nedbrydningsproduktet kan være ligeså uønsket i miljøet som moderstoffet. Ofte kan kun total mineralisering af stoffet fjerne problemet. En pålidelig risikovurdering må således baseres på resultater fra forsøg med såvel overjord som grundvandssediment under velbeskrevne forhold og udført ved relevante koncentrationer og temperaturer. I forbindelse med dette projekt er der derfor i laboratoriet udført en række nedbrydningsforsøg med henblik på at opnå pålidelige nedbrydningsdata for dichlobenil og nedbrydningsproduktet BAM. I forsøgene er anvendt sediment og vand fra Staurbyskov, Eskærhøj og Hvidovre fra de samme dybder som anvendt til sortionsforsøgene (figur 3, tabel 5), således at nedbrydningens afhængighed af sorptionen kan vurderes.

5.1 Metode

5.1.1 Opsætning af inkubationer med dichlobenil og BAM

Nedbrydningsforsøgene er udført som batch-inkubationer ved $10 \pm 1^\circ\text{C}$ i mørke. Prøvematerialet er udtaget i 36 mm plastrør vha. en Geoprobe[®] kernetager. Kernerne er straks efter udtagning lukket med plastpropper, og anaerobe kerner er indpakket i aluminiumsfolie for at minimere diffusionen af ilt gennem plastrøret. Alle kerner er opbevaret ved 10°C i mørke indtil brug. Ved oplukningen er den yderste 1 cm fra hver ende skåret væk og resten af sedimentet fra kernen opblandet. Vand fra de pågældende dybder er tilsat, så sedimentet vandmættes. Ved opsætning af inkubationerne er 100,0 g vandmættet sediment overført til 118 ml hætteglas (syreskyllet og glødet ved 550°C), som er lukket med butylgummisepta med teflonindlæg. For de anaerobe kerner er sedimentoverførslen til hætteglas foretaget i en anaerob handskeboks (95-99% N_2 , 1-5% H_2). For at fjerne H_2 er sedimentet efter overførslen gennemskyllet med oxygen-filtreret N_2 . Herefter er der til hver hætteglas tilsat 50 ml grundvand fra de pågældende dybder. Det anaerobe grundvand er overført via teflonslange under iltfrit N_2 -tryk. Efter mindst 1 døgn henstand er tilsat ca. 1 ml sterilfiltreret opløsning af ^{14}C -mærket stof, således at initialkoncentrationen for dichlobenil er 100 $\mu\text{g/l}$ og for BAM 10 $\mu\text{g/l}$. For hvert dybdeinterval er reproducerbarheden undersøgt ved opsætning af to identiske batch-inkubationer, ligesom en steriliseret kontrol (autoklaveret

3 x 30 min.) er medtaget for at belyse en evt. mikrobiel nedbrydnings betydning i forhold til en abiotiske nedbrydning. Vandindholdet i sedimentet fra hver inkubation er bestemt ved tørring i 24 timer ved 105°C. Det gennemsnitlige vandindhold i sedimentet er $20\% \pm 5\%$, dvs. hver inkubation indeholder ca. 80 g tørt sediment og 70 ml grundvand. En oversigt over alle opsatte inkubationer med angivelse af sedimentindhold, initialt vandindhold og initialkoncentration ses i bilag B.

5.1.2 Prøvetagning og måling

Inkubationerne med sediment fra Staurbyskov og Eskærhøj er prøvetaget i perioden 1 - 436 døgn efter opsætning, mens inkubationer med sediment fra Hvidovre er prøvetaget i perioden 7 - 372 døgn efter opsætning. Dagen før prøvetagning er inkubationerne forsigtigt rystet, indtil alt sediment var suspenderet. Ved prøvetagning er der udtaget ca. 1,8 ml fra inkubationer med dichlobenil og ca. 1,5 ml fra inkubationer med BAM i en polypropylensprøjte gennem en flammesteriliseret kanyle. Ved prøvetagning af anaerobe inkubationer er sprøjte og nål skyllet med iltfrit N_2 før brug. Prøverne er filtreret gennem $0,2 \mu m$ teflonfiltre (Advantec/MFS 13 HP), idet indledende forsøg har vist, at dichlobenil og BAM ikke tilbageholdes væsentligt i denne filtertype. Efter filtrering overføres 1 ml til scintillationsvials, og den ^{14}C -mærkede koncentration er målt som beskrevet i afsnit 4.1. For inkubationer med dichlobenil er den resterende mængde prøve fortyndet i glasvials (syreskyllet og glødet ved 550°C), så koncentrationen af BAM er mindre end $1 \mu g/l$, hvorefter koncentrationen af dannet BAM er bestemt vha. immunkemisk analyse udført af GEUS (Bruun, 1998). I løbet af forsøgene er alle inkubationer jævnlige omrystet og trykudlignet, og headspace er udskiftet med luft eller for anaerobe inkubationer med iltfrit N_2 .

5.1.3 Opsamling af $^{14}CO_2$ fra udvalgte inkubationer.

For at detekterer en evt. mineralisering af BAM er der efter sidste prøvetagningsdag opsamlet $^{14}CO_2$ fra udvalgte inkubationer. $^{14}CO_2$ opsamles vha. en passiv CO_2 -fælde, der består af et forbindelsesled af et rustfrit stålrør, der går gennem en butylgummiprop, hvorpå der er monteret en 20 ml scintillationsvial indeholdende 10 ml CarbosorbE. Tætheden af systemet er testet under N_2 -tryk. pH sænkes til under 2 ved indsprøjtning af 2,5 ml 6 M HCl, så stort set alt carbonat findes i gasfasen hvorefter den opsamlede $^{14}CO_2$ måles ved scintillationstælling. pH er under forsøget jævnlige checket og justeret. Den totale mængde BAM der er mineraliseret, er beregnet som den relative forskel mellem den initiale aktivitet tilsat inkubationerne og den målte aktivitet i CO_2 -fælden.

5.2 Databehandling

5.2.1 Dichlobenil inkubationer

I inkubationer med dichlobenil er målt den ^{14}C -mærkede koncentration samt koncentrationen af dannet BAM. Koncentrationen af dichlobenil estimeres herefter som differensen mellem de to målinger. Det forudsættes derfor, at der ikke forekommer andre betydende nedbrydningsprodukter, samt at hastigheden af den videre nedbrydning af BAM er ubetydelig i forhold til nedbrydningen af dichlobenil.

Den totale mængde dichlobenil i en given inkubation til et givet tidspunkt beregnes af:

$$m_{\text{DIC}} = V_{\text{H}_2\text{O}}(C_{\text{INI}} - C_{\text{BAM}}) - c_{\text{DIC}} - c_{\text{BAM}} - m_{\text{sediment}} K_{\text{d,BAM}} C_{\text{BAM}}$$

hvor $V_{\text{H}_2\text{O}}$ (l) er vandmængden, C_{INI} (mmol/l) er initialkoncentrationen af dichlobenil, C_{BAM} (mmol/l) er den målte koncentration af BAM, c_{DIC} (mmol) og c_{BAM} (mmol) er den mængde af hhv. dichlobenil og BAM, der er fjernet fra inkubationerne ved prøvetagninger, m_{sediment} (kg) er massen af sedimentet, og $K_{\text{d,BAM}}$ (l/kg) er den lineære sorptionskoefficient for BAM målt ved sorptionsforsøg med det aktuelle sediment (tabel 10). Mængden af tidligere fjernet stof samt aktuelt vandindhold beregnes kumulativt for hver ny prøvetagning. Bemærk, at sidste led i ovenstående udtryk repræsenterer den mængde BAM, der sidder sorberet til sedimentet i en given inkubation.

Tilsvarende kan den totale mængde BAM i en given inkubation med dichlobenil beregnes:

$$m_{\text{BAM}} = V_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{BAM}} + m_{\text{sediment}} K_{\text{d,BAM}} C_{\text{BAM}}$$

Forløbet af nedbrydningen kan udtrykkes ved C/C_0 , hvor C er den totale mængde dichlobenil i en given inkubation, og C_0 er summen af dichlobenil og nedbrydningsprodukt til samme tidspunkt, dvs.:

$$C/C_0 = m_{\text{DIC}} / (m_{\text{DIC}} + m_{\text{BAM}})$$

Ved denne udregning indgår således ikke stof, der allerede er fjernet fra systemet, hvilket ville være tilfældet, hvis initialkoncentrationen af dichlobenil indgik som C_0 . Ud fra et plot af C/C_0 kan 0.- og 1.-ordens konstanter beregnes, idet der foretages hhv. lineær og eksponentiel regression med (0,1) som tvungent skæringspunkt. Dette resulterer i ligninger af formen:

$$0\text{-orden: } C/C_0 = -kt + 1$$

hvor $DT_{50} = 0,5/k$.

$$1\text{-orden: } C/C_0 = e^{-kt}$$

hvor $DT_{50} = \ln 2/k$.

Såfremt der i løbet af et forsøg er omdannet mindre end 0,5% dichlobenil til BAM, angives DT_{50} som ikke målelig. I disse tilfælde er der tale om halveringstider større end 120 år. At der dog er tale om en minimal produktion af BAM ses ved at udtrykke nedbrydningen som mængde dannet BAM pr. gram sediment, S_{BAM} (µg/g):

$$S_{\text{BAM}} = (m_{\text{BAM}} + c_{\text{BAM}}) / m_{\text{sediment}}$$

Heri indgår altså også det relativt meget lille kvantum BAM, der fjernes fra systemet ved hver prøvetagning.

5.2.2. BAM inkubationer

I inkubationer med BAM måles den ^{14}C -mærkede koncentration ved scintillationstælling. Idet den anvendte BAM er mærket i sidekæden, vil

koncentrationen af både BAM og evt. dannet 2,6-dichlorbenzoesyre blive målt ved denne metode. Et fald i ^{14}C -koncentration i væskefasen kan derfor enten skyldes sorption eller en mineralisering af sidekæden i benzoesyren, som dog ud fra litteraturen menes at være hurtig. For at kunne konstatere en evt. signifikant ^{14}C -mineralisering, er resultaterne fra inkubationerne med BAM præsenteret som ^{14}C -koncentration versus tid. For at skelne mellem langsom sorptionskinetik og nedbrydning, er den teoretiske ligevægtskoncentration i væskefasen efter sorption, C_v , beregnet vha:

$$K_{d,BAM} = \frac{C_s}{C_v} = \frac{(C_{INI} - C_v)}{C_v} \cdot \frac{V_{H_2O,INI}}{m_{\text{sediment}}}$$

$$\Downarrow$$

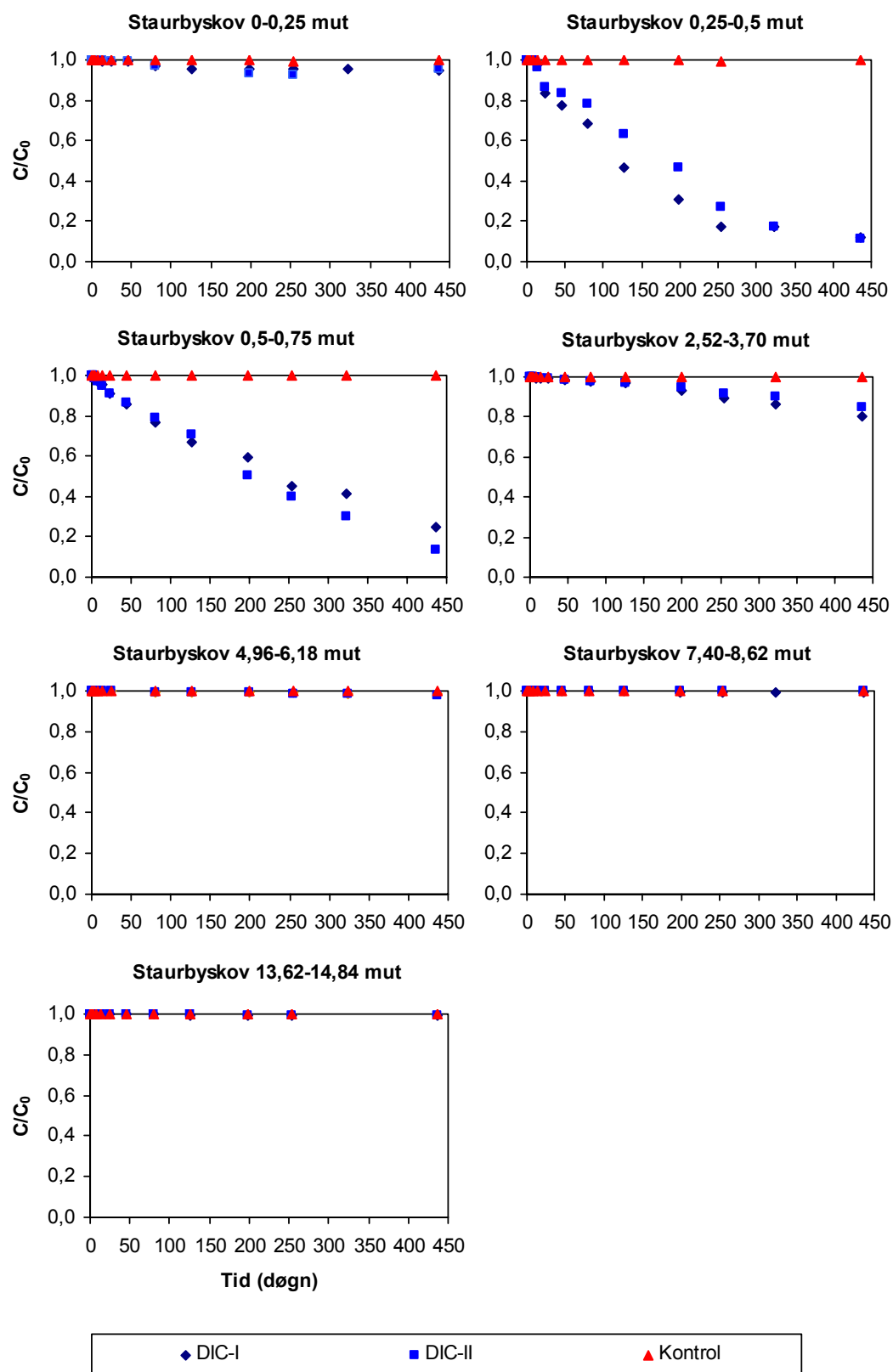
$$C_v = \frac{C_{INI}}{((K_{d,BAM} \cdot V_{H_2O,INI} / m_{\text{sediment}}) + 1)}$$

hvor $V_{H_2O,INI}$ er initialvolumenet af vand, og de øvrige parametre er som tidligere defineret. Ligevægtskoncentrationen i væskefasen efter sorption er i plots med den ^{14}C -koncentration versus tid optegnet med 95% konfidensinterval.

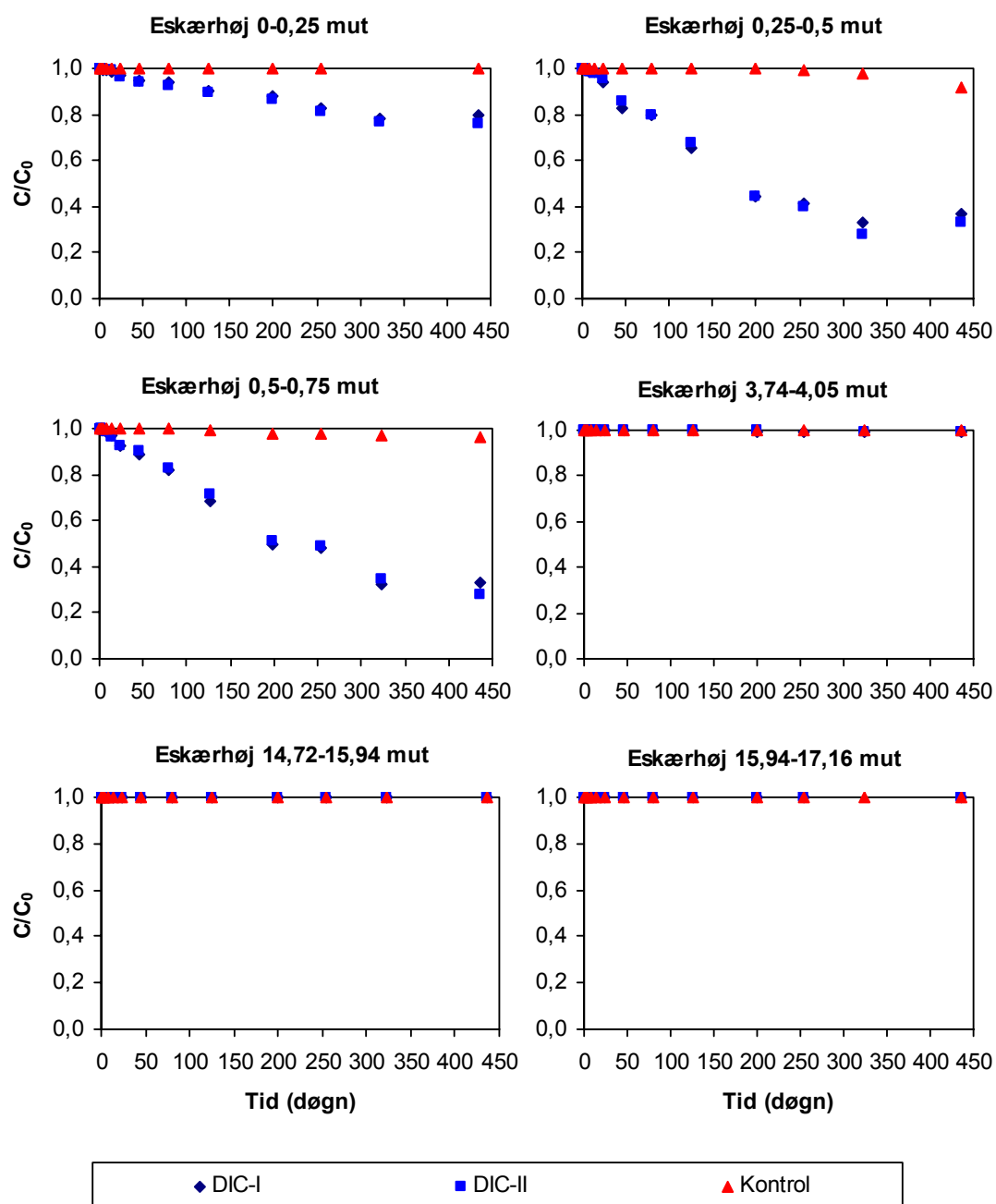
5.3 Resultater

5.3.1 Nedbrydning af dichlobenil

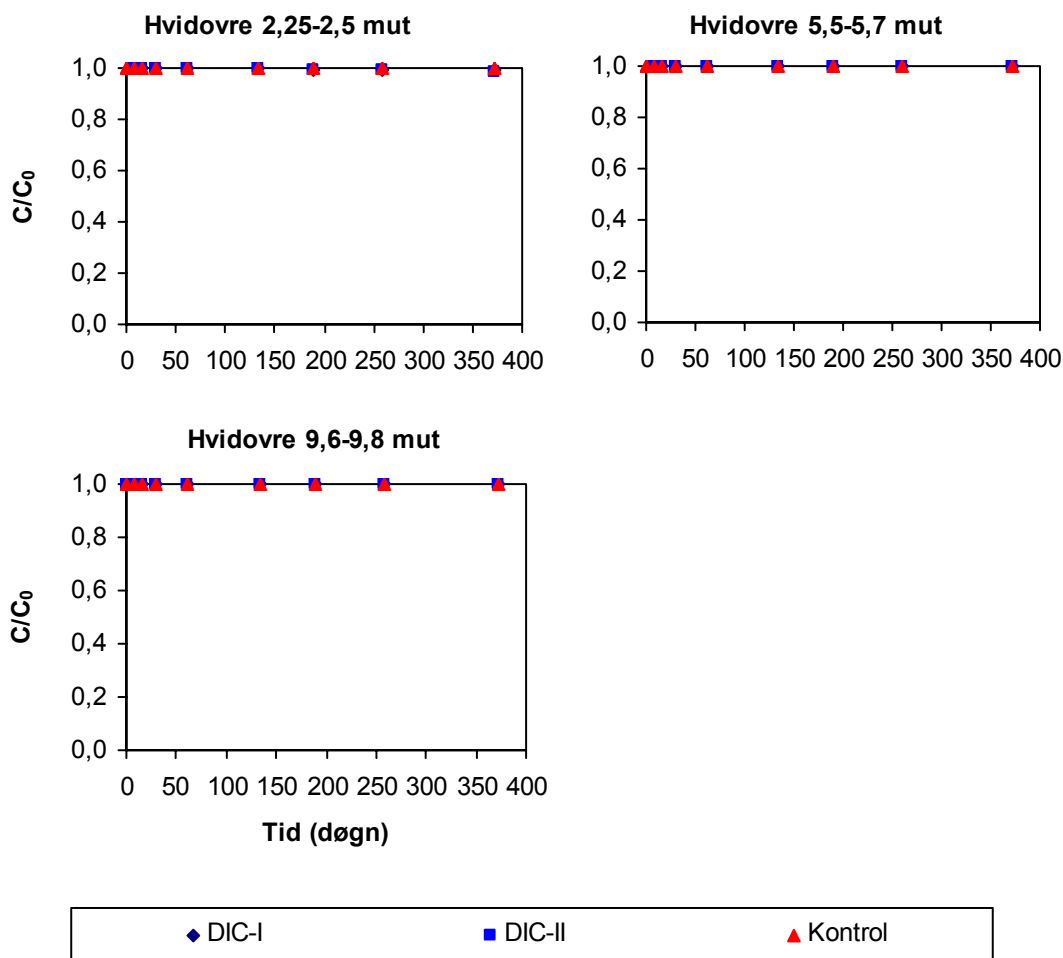
Resultater fra nedbrydningsforsøg med dichlobenil på sediment udtaget ved Staurbyskov viser, at nedbrydningen af dichlobenil til BAM i muldlaget (0-0,25 mut.) er begrænset, idet der her kun er omsat ca. 5% efter en forsøgsperiode på 436 døgn (figur 9). I sedimenter udtaget 0,25-0,50 mut. og 0,50-0,75 mut. foregår nedbrydningen væsentlig hurtigere, idet der her er omsat mellem 75 og 88% dichlobenil (figur 9). I sediment udtaget længere nede i den umættede zone aftager nedbrydningshastigheden kraftigt med dybden. I sediment fra 2,52-3,70 mut. er der kun omsat mellem 15-20% efter 436 døgn, og nederst i den umættede og øverst i den mættede zone (4,96-6,18 mut.) detekteres der en særdeles langsom nedbrydning hvor kun 1,7 til 2,1% er omsat. I den mættede zone er ikke detekteret en nedbrydning af betydning. Samme tendens ses i inkubationer med sediment fra Eskærhøj (figur 10). Her foregår nedbrydningen dog hurtigere i overjorden (20-24% omsat til BAM efter 436 døgn) end for overjorden udtaget ved Staurbyskov. I sedimenter udtaget 0,25-0,5 og 0,5-0,75 mut. ved Eskærhøj ses igen den hurtigste nedbrydning, idet der her er omsat mellem 63-72% efter 436 døgn, mens nedbrydningen længere nede er særdeles begrænset. For Hvidovre-sedimenterne (aerob og anaerob moræner samt kalk) ses kun en meget begrænset nedbrydning i den aerobe moræner (0,9-1,4%), mens der ikke forekommer en signifikant nedbrydning i den anaerobe ler eller i kalken (figur 11).



Figur 9. Nedbrydning af dichlobenil til BAM i sediment fra Staurbyskov udtrykt som C/C_0 . DIC-I og DIC-II repræsenterer to duplikater, mens kontrollen er en autoklaveret inkubation.



Figur 10. Nedbrydning af dichlobenil til BAM over tid i sediment fra Eskærhøj udtrykt som C/C_0 . DIC-I og DIC-II repræsenterer to duplikater, mens kontrollen er en autoklaveret inkubation.



Figur 11. Nedbrydning af dichlobenil til BAM i sediment fra Hvidovre udtrykt som C/C_0 . DIC-I og DIC-II repræsenterer to duplikater, mens kontrollen er en autoklaveret inkubation.

Generelt er der ikke detekteret signifikant nedbrydning i de autoklaverede kontrol-inkubationer (figur 9-11), og nedbrydningen foregår derfor primært ved mikrobiel katalyseret hydrolyse. Endvidere ses, at den primære nedbrydning fra dichlobenil til BAM tydeligvis foregår i dybdeintervallerne 0,25-0,5 mut. og 0,5-0,75 mut., hvorefter nedbrydningspotentialet falder kraftigt. At nedbrydningen er begrænset i muldlaget må betegnes som overraskende, idet den største diversitet af mikroorganismer som regel findes i overjorden. En mulig forklaring kan være, at tilgængeligheden af dichlobenil for mikroorganismerne begrænses af den kraftige sorption af dichlobenil i dette dybdeinterval (tabel 10). Dette forklarer således også, hvorfor nedbrydningen er mere begrænset i overjorden fra Staurbyskov end i overjorden fra Eskærhøj, idet der er større sorption i sedimentet fra Staurbyskov.

Nedbrydningen af dichlobenil kvantificeres ud fra dannelse af BAM, og dannelse af andre metabolitter og videre nedbrydning af BAM indgår derfor ikke (jf. afsnit 2.3). Imidlertid er der i sedimentet fra Staurbyskov 0,25-0,50 mut. omsat 88,4% dichlobenil til BAM efter en forsøgsperiode på 436 døgn, hvorfor det må konkluderes, at BAM er den væsentligste metabolit. Usikkerheden ved at udregne nedbrydningsrater alene ud fra produktionen af BAM er derfor begrænset. I de tilfælde, hvor nedbrydningen har været

signifikant, er hastigheden derfor kvantificeret ved 0.-og 1.-ordens halveringstider (DT_{50}) (tabel 11).

Sediment	0.-orden		1.-orden	
	DT_{50} (døgn)	R^2	DT_{50} (døgn)	R^2
Staurbyskov				
0-0,25 mut. DIC-I	3.245	0,651	4.395	0,654
0-0,25 mut. DIC-II	2.742	0,612	3.686	0,608
0,25-0,50 mut. DIC-I	192	0,870	128	0,970
0,25-0,50 mut. DIC-II	208	0,955	142	0,980
0,50-0,75 mut. DIC-I	262	0,959	230	0,990
0,50-0,75 mut. DIC-II	231	0,982	172	0,972
2,52-3,70 mut. DIC-I	1.183	0,975	1.509	0,967
2,52-3,70 mut. DIC-II	1.582	0,987	2.066	0,982
4,96-6,18 mut. DIC-I	13.135	0,969	18.093	0,969
4,96-6,18 mut. DIC-II	10.695	0,976	14.708	0,976
7,40-8,62 mut. DIC-I	I.M.	-	I.M.	-
7,40-8,62 mut. DIC-II	I.M.	-	I.M.	-
13,62-14,84 mut. DIC-I	23.218	0,661	32.080	0,661
13,62-14,84 mut. DIC-II	21.576	0,980	29.791	0,980
Eskærhøj				
0-0,25 mut. DIC-I	854	0,914	1.070	0,925
0-0,25 mut. DIC-II	766	0,944	948	0,957
0,25-0,50 mut. DIC-I	258	0,880	233	0,918
0,25-0,50 mut. DIC-II	249	0,907	216	0,930
0,50-0,75 mut. DIC-I	264	0,935	237	0,963
0,50-0,75 mut. DIC-II	262	0,965	230	0,991
3,74-4,05 mut. DIC-I	20.346	0,994	28.087	0,993
3,74-4,05 mut. DIC-II	24.072	0,987	33.243	0,987
14,72-15,94 mut. DIC-I	I.M.	-	I.M.	-
14,72-15,94 mut. DIC-II	I.M.	-	I.M.	-
15,94-17,16 mut. DIC-I	I.M.	-	I.M.	-
15,94-17,16 mut. DIC-II	I.M.	-	I.M.	-
Hvidovre				
2,25-2,5 mut. DIC-I	21.234	0,986	29.332	0,986
2,25-2,5 mut. DIC-II	15.408	0,952	21.245	0,951
5,5-5,7 mut. DIC-I	I.M.	-	I.M.	-
5,5-5,7 mut. DIC-II	I.M.	-	I.M.	-
9,6-9,8 mut. DIC-I	I.M.	-	I.M.	-
9,6-9,8 mut. DIC-II	I.M.	-	I.M.	-

Tabel 11. 0.- og 1.-ordens halveringstider for dichlobenil med tilhørende korrelationskoefficienter. Kun nedbrydning til BAM indgår. I.M. (ikke målelig) angiver, at der er mindre end 0,5% nedbrudt i forsøgsperioden. DIC-I og DIC-II angiver hhv. inkubation 1 og 2 opsat for det samme sediment.

I de fleste tilfælde beskriver både 0.ordens- og 1.ordens-kinetik nedbrydningen af dichlobenil til BAM med gode korrelationer (tabel 11), men der er dog en tendens til, at 1. ordens kinetik giver en bedre korrelation i de inkubationer, hvor den hurtigste nedbrydning forekommer.

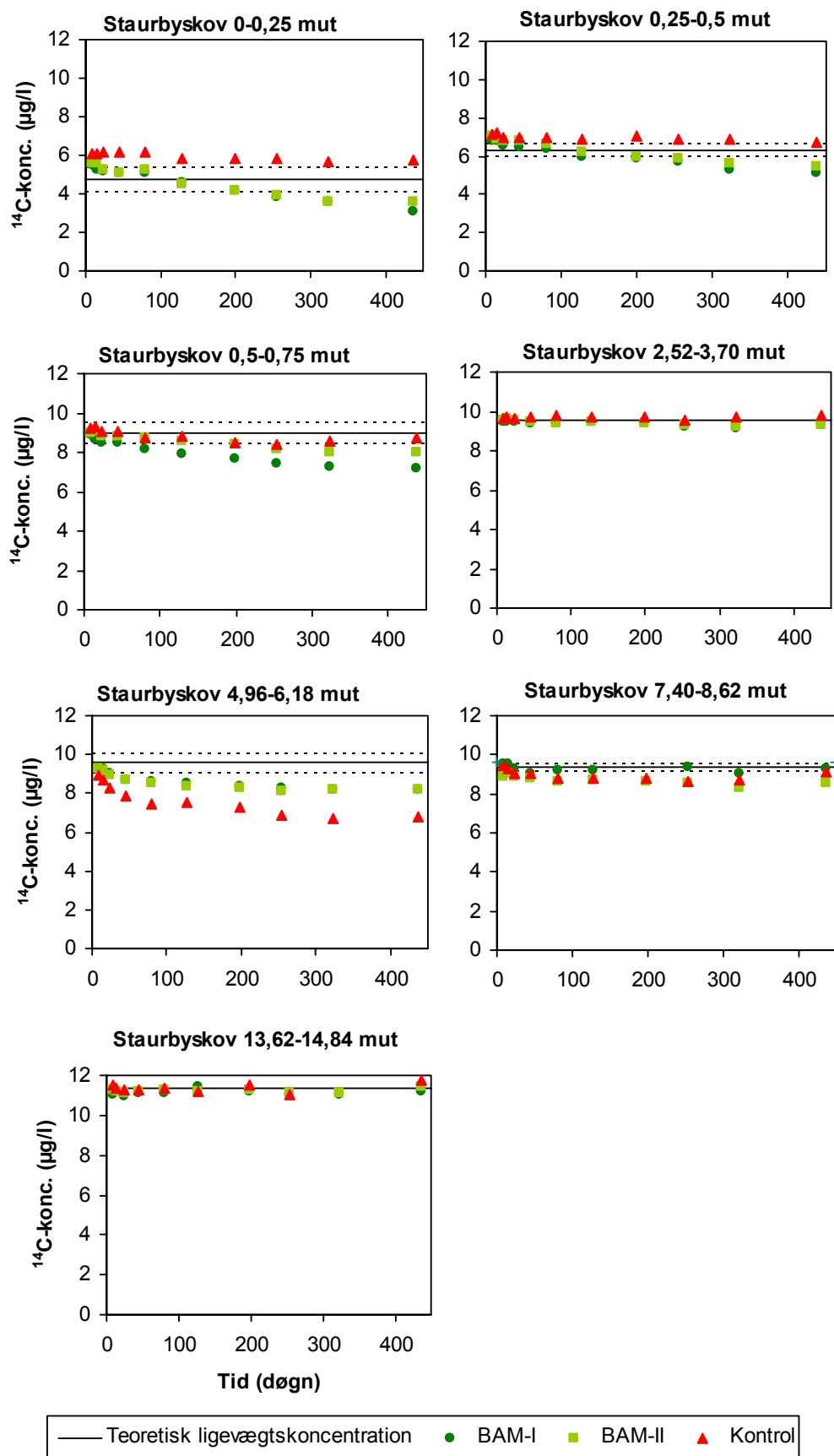
Der er i flere tilfælde beregnet halveringstider på mere end 30 år (10.950 døgn), og det kan derfor diskuteres, om en halveringstid med rimelighed kan kvantificeres. At der dog er tale om en minimal produktion af BAM, ses i

bilag C, hvor nedbrydning af dichlobenil er udtrykt som ng BAM dannet pr. g tørt sediment. Det ses her, at det kun i de to nederste sedimenter fra Eskærhøj og Hvidovre ikke er muligt at spore en nedbrydning. Det fremgår desuden af bilag C, at BAM-produktionen starter med det samme – altså uden en lag-fase. Dette tyder på, at nedbrydningen er cometabolisk, dvs. at omdannelse af dichlobenil foregår vha. et eller flere enzymer, som normalt katalyserer andre reaktioner, og mikroorganismene i sedimentet har ingen fordel af at omsætte stoffet (Holliger, 1992).

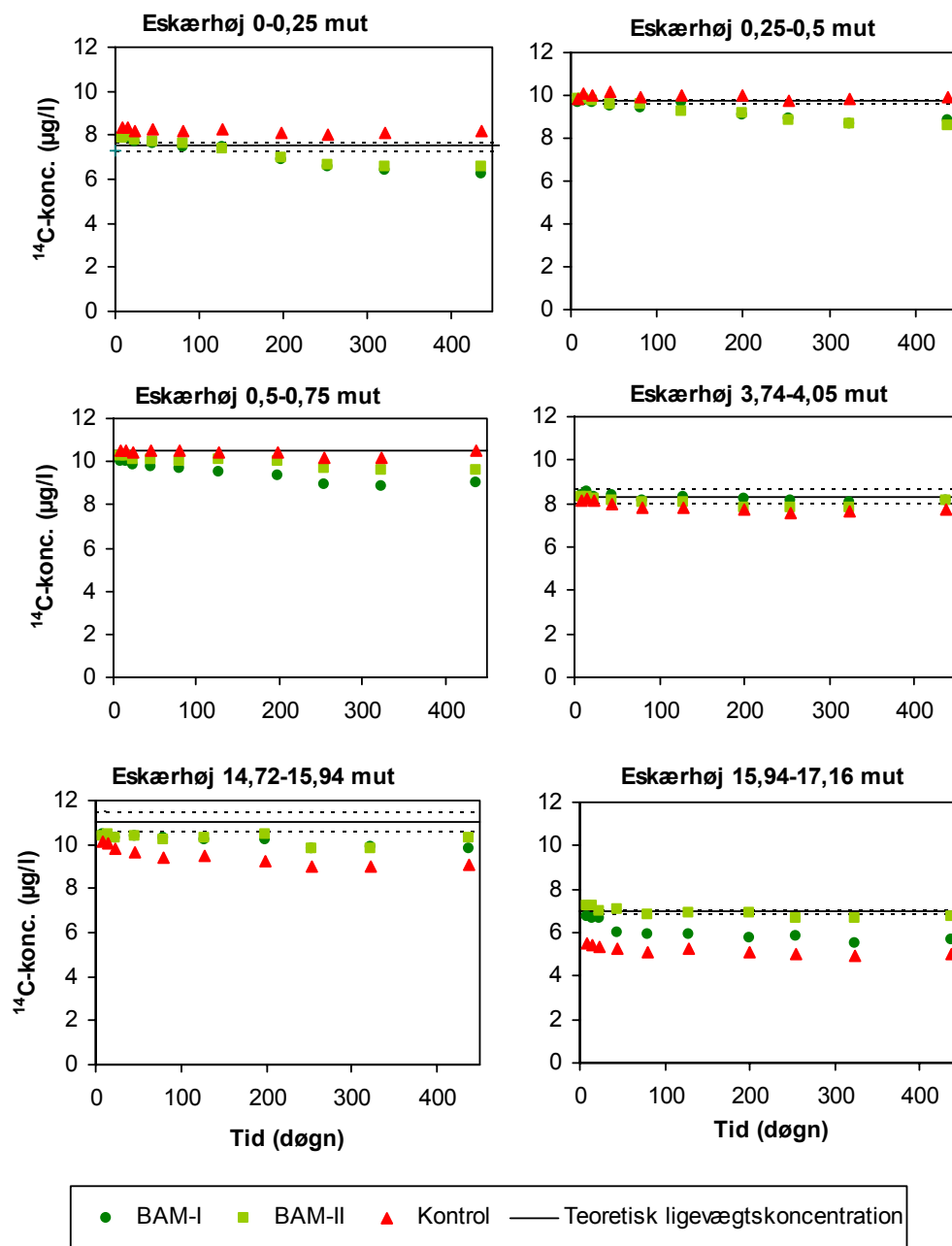
5.3.2 Nedbrydning af BAM

Resultater fra inkubationer med BAM er udtrykt ved ^{14}C -koncentrationen i væskefasen versus tid (figur 12-14). I nedbrydningsforsøg, hvor der måles på koncentrationen af moderstoffet i stedet for produktionen af metabolitter, er det vanskeligt at skelne mellem sorption og nedbrydning. På figur 12-14 er derfor indtegnet den teoretiske ligevægtskoncentration i væskefasen med 95% konfidensinterval beregnet ud fra sorptionsforsøgene (tabel 10). Det skal dog nævnes, at sorptionen i de autoklaverede kontroller i nogle tilfælde er væsentlig anderledes end estimeret ud fra K_d -værdien bestemt i sorptionsforsøgene, idet autoklaving ændrer karakteren af det organiske stof.

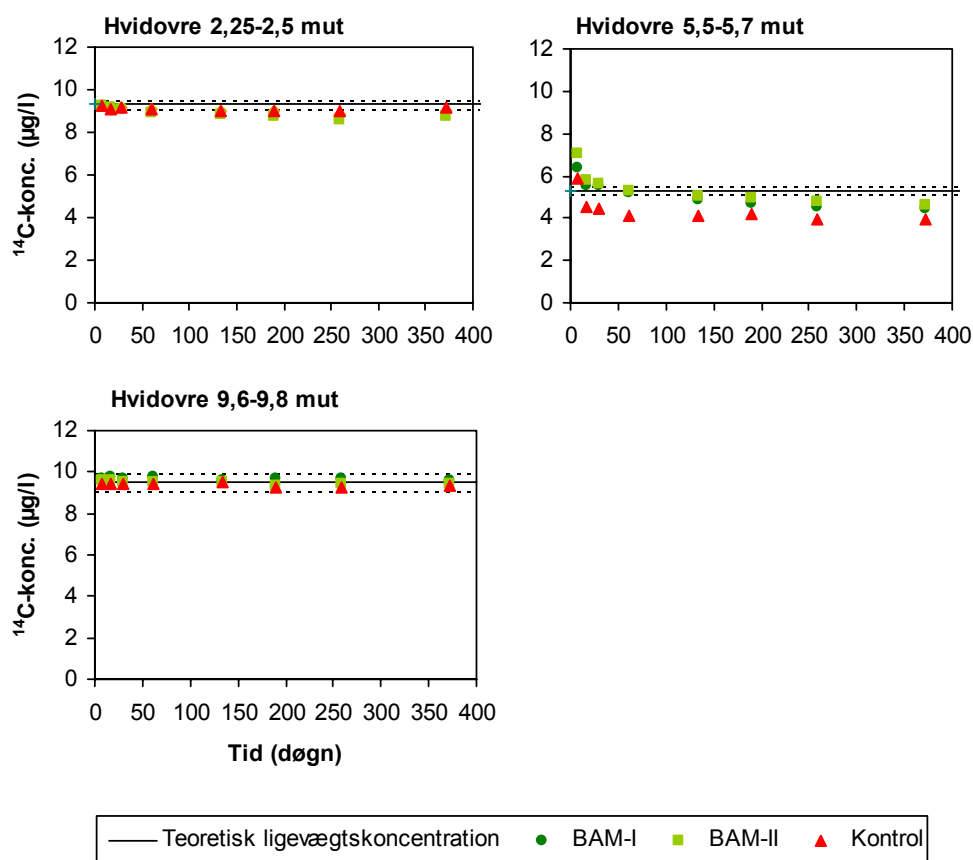
I de fleste inkubationer med BAM er der overensstemmelse mellem de beregnede ligevægtskoncentrationer i væskefasen efter sorption og de observerede koncentrationer, og en nedbrydning af BAM kan derfor ikke detekteres (figur 12-14). Imidlertid er der i sedimenterne fra Staurbyskov og Eskærhøj 0-0,75 mut. et fald i den ^{14}C -mærkede koncentration i væskefasen som er større end forventet ud fra sorptionsforsøgene, samtidig med at koncentrationerne i kontrollerne er konstante (figur 12-14). Dette indikerer, at BAM nedbrydes mikrobielt i den øverste meter af den umættede zone i både Staurbyskov sedimentet og Eskærhøj sedimentet. Endvidere er der fundet en indikation af, at BAM kan nedbrydes også i dybere liggende sedimenter omkring grundvandsspejlet, idet der i sedimentet fra Staurbyskov 4,96-6,18 mut. er tegn på nedbrydning, men denne tendens ses ikke for sedimenterne fra Eskærhøj og Hvidovre.



Figur 12. ^{14}C -koncentration versus tid i BAM-inkubationer med sediment fra Staurbyskov. Den teoretiske ligevægtskoncentration er indtegnet med 95%konfidensinterval beregnet ud fra resultater af sorptionsforsøgene (tabel 10).



Figur 13. ^{14}C -koncentration versus tid i BAM-inkubationer med sediment fra Eskærhøj. Den teoretiske ligevægtskoncentration er indtegnet med 95% konfidensinterval beregnet ud fra resultater af sorptionsforsøgene (tabel 10).



Figur 14. ^{14}C -koncentration versus tid i BAM-inkubationer med sediment fra Hvidovre. Den teoretiske ligevægtskoncentration er indtegnet med 95%konfidensinterval, beregnet ud fra resultater af sorptionsforsøgene (tabel 10).

For at afgøre hvorvidt BAM mineraliseres (sandsynligvis via mineralisering af sidekæden i 2,6-dichlorbenzoesyre) til CO_2 , er der efter sidste prøvetagningsdag tilsat saltsyre til den ene af duplikaterne (BAM-II,) fra samtlige dybdeintervaller samt til udvalgte kontrol-inkubationer, og aktiviteten af den derved producerede mængde $^{14}\text{CO}_2$ er målt. Resultaterne fra de inkubationer, hvor der er målt en signifikant mængde $^{14}\text{CO}_2$ ($>0,5\%$), er vist i tabel 12. Det ses, at der kan detekteres en signifikant nedbrydning af BAM i sedimenterne fra Staurbyskov og Eskærhøj 0-0,75 mut. og i sedimentet fra Staurbyskov 4,96-6,18 mut. Nedbrydningen er sandsynligvis mikrobiel katalyseret, idet der ikke er detekteret $^{14}\text{CO}_2$ i de undersøgte kontroller. Imidlertid kan nedbrydningen af BAM ikke kvantificeres ud fra $^{14}\text{CO}_2$ -målingerne, idet inkubationerne er udluftet igennem forsøget for at sikre aerobe forhold, hvorfor $^{14}\text{CO}_2$ er afgasset. Som et groft estimat er nedbrydningen af BAM i de omtalte sedimenter derfor udregnet ud fra den relative forskel mellem den forventede koncentration i væskefasen efter sorptionsligevægt og den målte ^{14}C -koncentration efter 436 døgn (tabel 12). Ved beregningen er brugt den nedre grænse for konfidensintervallet for ligevægtskoncentrationen efter sorption. De derved estimerede DT_{50} -værdier er i størrelsesordenen 3-16 år, idet den hurtigste nedbrydning er i muldlaget (0-0,25 mut.), hvorefter nedbrydningstiden forøges med dybden.

Sediment	Målt $^{14}\text{CO}_2$ Batch II (%)	Estimeret nedbrydning* Batch I og II (%)	Estimeret DT_{50} 1.orden (år)
Staurbyskov			
0-0,25 mut.	2,6	14-27	3-5
0,25-0,50 mut.	0,8	11-14	5-7
0,50-0,75 mut.	0,7	5-16	5-16
4,96-6,18	0,8	10	8
Eskærhøj			
0-0,25 mut.	1,1	10-16	5-8
0,25-0,50 mut.	2,3	9-11	7-9
0,50-0,75 mut.	1,3	8-14	5-10

*Nedbrydning af BAM er estimeret ud fra den relative forskel mellem den nedre grænse med 95% konfidens for ligevægtskoncentrationen i væskefasen beregnet ud fra sorptionsforsøg og den målte koncentration i væskefasen efter 436 døgn.

Tabel 12. Den relative målte koncentration af $^{14}\text{CO}_2$ og den estimerede relative nedbrydning af BAM med tilhørende estimerede 1. ordens halveringstider.

5.3.3 Diskussion og opsummering

Resultater fra inkubationer med dichlobenil viser, at nedbrydningen af dichlobenil til BAM primært foregår i de øverste 0,75 mut. Der sker tilsyneladende en mindre nedbrydning længere nede i den umættede zone, mens nedbrydningen under grundvandsspejlet er ubetydelig. Den aftagende nedbrydningsrate med dybden er en klar tendens, og da nedbrydningen til BAM ud fra den manglende lagfase og den ubetydelige nedbrydning i kontrollerne er vurderet at være en cometabolisk hydrolyse, peger resultaterne i retning af, at mængden af et specifikt nedbrydende enzym i sedimentet er bestemmende for nedbrydningshastigheden. Raterne er generelt højere for sediment fra Staurbyskov end for sediment fra Eskærhøj, og det samme er indholdet af organisk stof (jf. tabel 5), hvorfor sedimentet fra Staurbyskov generelt formodes at være mere mikrobielt aktivt.

BAM er som ventet vanskeligt nedbrydelig, og i de undersøgte sedimenter fra umættet og mættet zone er det stort set kun i overjorden (0-0,75 mut.), at der forekommer en nedbrydning af BAM efter en forsøgsperiode på 436 døgn. Der er dog for en lokalitet målt en begrænset nedbrydning omkring grundvandsspejlet i dybdeintervallet 4,96-6,18 mut. Der er ikke påvist nedbrydning af BAM i sedimenter udtaget under grundvandsspejlet.

6 SAMMENFATNING OG PERSPEKTIVERING

Dichlobenil sorberer til alle undersøgte sedimenter. Sorptionen af dichlobenil afhænger af indholdet af organisk stof og af indholdet af ler. Der er således målt en særdeles kraftig sorption af dichlobenil (gennemsnitlig $K_d = 68$ l/kg) i anaerob moræneler med et højt lerindhold (>25%). Sorptionsforsøgene viser således, at risikoen for transport af dichlobenil til grundvandszonen er mindre, såfremt der under en overfladenær kilde forefindes et dæklag af reduceret moræneler. I muldlaget (0,25 mut.) er der ligeledes målt en kraftig tilbageholdelse af dichlobenil ($K_d = 7-17$ l/kg) på grund af et højt indhold af organisk stof. Den kraftige sorption i denne zone hæmmer sandsynligvis nedbrydningen af dichlobenil til BAM, idet der efter en forsøgsperiode på 436 døgn kun er målt en omsætning svarende til en 1.-ordens halveringstid på omkring 2,6-12 år. Selv om salg af dichlobenil blev forbudt i 1997 kan vi således forvente at finde dichlobenil i overfladenære sedimenter i mange år fremover. Dette stemmer overens med de mange fund af dichlobenil i jordprøver udtaget ved gårdspladser, plantager, nyttehaver, gartnerier, sportspladser, fortove og stier, villakvarterer, boligforeninger m.m. i de undersøgte indvindingsoplande (jf. Delrapport nr. 2. Kilder til BAM-forurening og forureningsudbredelse). Nedbrydningsforsøgene har endvidere vist, at den hurtigste omsætning af dichlobenil til BAM foregår i dybderne 0,25-0,75 mut, hvor der er målt halveringstider mellem 0,4-0,6 år. I sedimenter dybere end 0,75 mut. aftager nedbrydningsraten kraftigt med dybden, og i dybder større end 4 mut. er nedbrydningen af dichlobenil til BAM ubetydelig ($DT_{50} > 40$ år). Produktionen af BAM vil derfor være relateret til de øverste meter af den umættede zone, men raten for omsætningen vil være særdeles afhængig af sorptionen. I et sediment med højt indhold af organisk stof eller i lerholdige sedimenter vil der derfor stadig kunne produceres BAM fra en pulje af dichlobenil, som sidder sorberet på sedimentet, mens produktionen af BAM fra sandede lokaliteter med et lavt indhold af organisk stof i sandlagene med al sandsynlighed alene vil være relateret til øvre liggende muldrag.

BAM sorberer væsentlig mindre end dichlobenil. Dog er der målt en signifikant sorption i 18 ud af 22 undersøgte sedimenter. Sorptionen afhænger af indholdet af organisk stof og indholdet af ler. I sandede grundvands-sedimenter er målt retentionsfaktorer for BAM mellem 1,2-1,6 og i moræneler er målt retentionsfaktorer mellem 1,5-8,3. BAM er som ventet vanskeligt nedbrydelig, og i de undersøgte sedimenter fra umættet og mættet zone er det stort set kun i overjorden (0-0,75 mut.), at der forekommer en nedbrydning af BAM efter en forsøgsperiode på 436 døgn. Der er dog for en lokalitet målt en begrænset nedbrydning omkring grundvandsspejlet i dybdeintervallet 4,96-6,18 mut., men der er ikke påvist nedbrydning af BAM i sedimenter udtaget under grundvandsspejlet. Forsøgene indikerer derfor, at transporthastigheden af BAM i grundvandsmagasiner primært vil være betinget af den begrænsede sorption. Mængden af BAM, som transporteres til grundvandszonen, begrænses dog af den langsomme, men signifikante nedbrydning af BAM i den umættede zone.

7 Referencer

Bewick, D. 1994. The mobility of pesticides in soil – Studies to prevent groundwater contamination. **I:** Pesticides in Ground and Surface Water. (ed. H. Börner). Springer Verlag.

Beynon, K.I., L. Davies og K. Elgar. 1966. Analysis of crops and soils for residues of 2,6-dichlorobenzonitrile (Dichlobenil) and 2,6-dichlorothiobenzamide (Chlorthiamid) II.-Results. J. Sci. Fd. Agric. 17:156-161.

Beynon, K.I. og A.N. Wright, A.N. 1968a. Breakdown of the herbicide ¹⁴C-chlorthiamid. I.-Laboratory studies of the breakdown in soils. J. Sci. Fd. Agric. 19:723-726.

Beynon, K.I. og A.N. Wright. 1968b. Persistence, penetration, and breakdown of chlorthiamid and dichlobenil herbicides in field soils of different types. J. Sci. Fd. Agric. 19:718-722.

Beynon, K.I. og A.N. Wright. 1972. The fates of the herbicides chlorthiamid and dichlobenil in relation to residues in crops, soils, and animals. Residue Rev. 43:23-53.

Briggs, G.G. og J.E. Dawson. 1970. Hydrolysis of 2,6-Dichlorobenzonitrile in Soils. J. Agr. Food Chem. 18:97-99.

Bruun, L. 1998. Pesticidanalyse ved hjælp af immunkemiske metoder. ATV Møde om Pesticider i Grundvand og Drikkevand. 28 Oktober 1998.

Clausen, L. og I. Fabricius. 2000. BET Measurements: Outgassing of Minerals. J. Colloid and Interface Sci. 227:7-15.

Clausen, L., I. Fabricius og L. Madsen. 2001. Adsorption of Pesticides onto Quartz, Calcite, Kaolinite, and α -Alumina. J. Environ. Qual. 30:846-857.

Clay, D.V. og C.E. McKone. 1979. Effects of Repeated Applications at High Rates of Chlorthiamid and Dichlobenil to Blackcurrants. Pestic. Sci. 10:429-437.

Conradsen, K. 1984. En introduktion til statistik. Danmarks Tekniske Universitet.

Eades, J.F. 1992. A Note on the Persistence of the Herbicide Dichlobenil in Groundwater. Irish J. Agric. Food Res. 31:81-83.

Furmidge, C.G.L. og J.M. Osgerby. 1967. Persistence of herbicides in soil. J. Sci. Fd Agric. 18:269-273.

- Green, R.E. og S.W. Karickhoff. 1990. Sorption estimates for modelling. **I:** Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modelling (ed. H.H. Cheng). Soil Science Society of America, Inc.
- Grundvandsovervågning 2000. Rapport udarbejdet af Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse samt Miljø og Energiministeriet.
- Heinonen-Tanski, H. 1981. The interaction of microorganisms and the herbicides chlorthiamid and dichlobenil. J. Scientific Agric. Soc. Finland. 53:341-390.
- Helweg, A. 1983. Microbial degradation in soil and effects on soil microflora of maleic hydrazide, carbendazim and 2-aminobenzimidazole. Ph.d. afhandling. Den Kgl. Veterinær og Landbohøjskole.
- Holliger, H.C. 1992. Reductive dehalogenation by anaerobic bacteria, Ph.d. afhandling. The Agricultural University of Wageningen, Department of Microbiology.
- Hornsby, A.G., R.D. Wauchop, og A.E. Herner. 1996. Pesticide Properties in the Environment. Springer, New York.
- Jernlås, R. 1990. Mobility in Sandy Soils of four Pesticides with Different Water Solubility. Acta agric. Scand. 40:325-340.
- Kenaga, E.E. 1980. Predicted Bioconcentration Factors and Soil Sorption Coefficients and Other Chemicals. Ecotoxicology and Environmental Safety. 4:26-38.
- Kinniburgh, D.G. 1986. General purpose adsorption isotherms. Environ. Sci. Technol. 20:895-904.
- Kistrup, J. og P.R. Jørgensen. 2001. Modellering af BAM udvaskning gennem dæklag af moræneler. ATV møde om Jord og Grundvandsforurening. 6.-7. marts 2001.
- Linders, J.B.H.J., J.W. Jansma, B.J.W.G. Mensink og K. Otermann. 1994. Pesticides: Benefaction or Pandora's box? A synopsis of the environmental aspects of 243 pesticides. Rapport no. 679101014. National institut of public health and environmental protection. Bilthoven, The Netherlands.
- Ludvigsen, L. og L. Clausen. 2001. Opsporing af kilder til BAM-forurening i grundvand. ATV møde om Jord og Grundvandsforurening. 6.-7. marts 2001.
- Lyman, W.J., W.F. Reehl og D.H. Rosenblatt. 1990. Handbook of Chemical Property Estimation Methods. American Chemical Society, Washington, DC.
- Miljøstyrelsen. 1996. Orientering fra Miljøstyrelsen Nr. 1 1996. Oversigt over godkendte bekæmpelsesmidler 1996. Miljø- og Energiministeriet
- Millet, M., W.-U. Palm og C. Zetzsch. 1998. Abiotic degradation of Halobenzonitriles: investigation of the Photolysis in Solution. 41:44-50.
- Miyazaki, S., H.C. Sikka og R.S. Lynch. 1975. Metabolism of Dichlobenil by Microorganisms in the Aquatic Environment. J. Agric. Food Chem. 23:365-368.

- Montgomery, M., T.C. Yu og V.H. Freed. 1972. Kinetics of dichlobenil degradation in soil. *Weed Res.* 12:31-36.
- Nakagawa, Y., K. Izumi, N. Oikawa, T. Sotomatsu, M. Shigemura og T. Fujita. 1992. Analysis and prediction of hydrophobicity parameters of substituted acetanilides, benzamides and related aromatic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11: 901-916.
- Nimmo, W.B. og Verloop, A. 1975. Weitere Untersuchungen über den Abbau von Dichlobenil und 2,6-dichlorbenzamid im Boden. *Z. Pfl.krankh. Pfl.schutz Sonderh.* 7:147-152.
- Organisation for Economic Co-operation and Development. 1993. OECD guidelines for testing of chemicals. 106 Adsorption/desorption. OECD, Paris, France.
- Pedersen, P.G., H. Mosbæk, og H.-J. Albrechtsen. Submitted. Fate of Eleven Pesticides: in Eight Danish Aerobic and anaerobic aquifers. *J. Environ. Qual.*
- Rajasekharan Pillai, V.N. 1977. Role of singlet oxygen in the environmental degradation of chlorthiamid to dichlobenil. *Chemosphere*. 11:777-782.
- Rügge, K., N.L. Schouw, T.G. Chistensen og H.-J. Albrechtsen. 1999. Degradation of Pesticides in anaerobic Aquifer: Batch Experiments. Poster at The Seventh Symposium on The Chemistry and Fate of Modern Pesticides. Sept. 14-16. 1999. University of Kansas.
- Schwarzenbach, R.P., P.M. Gschwend og D.M. Imboden. 1993. *Environmental organic chemistry*. John Wiley & Sons, Inc.
- Tomlin, C. (ed.). 1994. *The Pesticide Manual. Incorporating the Agrochemicals Handbook*. 10th Ed. Crop Protection Publications.
- Tuxen, N., P.L. Tüchsen, K. Rügge, H.-J. Albrechtsen og P.L. Bjerg. 2000. The fate of seven pesticides in an aerobic aquifer studied in column experiments. *Chemosphere* 41:1485-1494.
- Verloop, A. 1972. Fate of the herbicide dichlobenil in plants and soil in relation to its biological activity. *Residue Rev.* 43:55-103.
- Verschueren, K. (ed.). 1996. *Handbook of Environmental data on Organic Chemicals* (3th Ed.), Van Nostrand Reinhold.
- Vosáhlová, J., L. Pavlu, J. Vosáhlo og V. Brenner. 1997. Degradation of Bromoxynil, Ioxynil, Dichlobenil and their Mixtures by ***Agrobacterium radiobacter***. *Pestic. Sci.* 49:303-306.

Bilag A. Fysisk-kemiske parametre

Betydningen af relevante fysisk-kemiske parametre for et pesticides egenskaber vil kort blive gennemgået i dette bilag. Endvidere er kriterier for klassifikationer af de enkelte pesticider angivet. Aktuelle parametre for pesticiderne chlorthiamid, dichlobenil og nedbrydningsproduktet BAM er vist i hovedrapporten, tabel 1.

A.1. Damptryk

Et stofs damptryk er defineret som: Det tryk som gasfasen af stoffet udøver, når der ved en given temperatur er ligevægt mellem gasfasen og stoffets rene kondenserede fase (Schwarzenbach et al., 1993). Damptrykket anvendes til en vurdering af stoffers flygtighed, idet højere damptryk jf. definitionen vil medføre, at en større del af stoffet vil være på gasform ved ligevægt. Til en vurdering af stoffers flygtighed udregnes ofte Henrys konstant, som kan udtrykkes ved følgende approksimative udtryk (Schwarzenbach et al., 1993):

$$K_H = \frac{p_i}{K_s}$$

hvor K_s er stoffets opløselighed (mol/m^3), p_i er stoffets damptryk (atm) og K_H er Henrys konstant ($\text{atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$). Når Henrys konstant kendes, kan stoffers flygtighed klassificeres efter følgende tommelfingerregler:

1. $K_H < 3 \cdot 10^{-7} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$: Stoffet er mindre flygtigt end vand
2. $10^{-7} < K_H < 10^{-5} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$: Stoffet fordampes langsomt
3. $10^{-5} < K_H < 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$: Betydelig fordampning af stoffet
4. $K_H > 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$: Stoffet er flygtigt

A.2. Toksicitet

Giftvirkningen af pesticider kvantificeres ud fra forsøg, hvor organismer udsættes for påvirkning med forskellige doser i et bestemt tidsrum (normalt 72 eller 96 timer). Toksiciteten kan måles ud fra:

- 1) LC_{50} : Den koncentration, der giver 50% dødelighed blandt testorganismerne.
- 2) EC_{50} : Den koncentration, der giver 50% hæmning af f.eks. algeproduktion.
- 3) NOEL: (No effect level). Den koncentration, der ikke giver nogen synlig effekt på testorganismerne.

Hvis der i stedet for LC_{50} står LD_{50} , menes der blot den orale dosis (som regel opgivet i mg/kg), som giver 50% dødelighed blandt testorganismerne.

Kriterier for inddeling af stoffers giftighed overfor akvatiske dyr og fugle er vist i hhv. tabel A 1 og tabel A 2.

LC ₅₀ (mg/l)	Klassificering
< 0,1	Yderst giftigt
0,1 – 1	Meget giftigt
1 – 10	Giftigt
10 – 100	Moderat giftigt
> 100	Svagt giftigt

Tabel A1. Kriterier for klassificering af giftigheden af pesticider over for akvatiske dyr (Linders et al., 1994).

LD ₅₀ (mg/kg legemsvægt)	Klassificering
< 5	Meget giftigt
5 – 50	Giftigt
50 – 500	Moderat giftigt
> 500	Svagt giftigt

Tabel A2. Kriterier for klassificering af giftigheden af pesticider overfor fugle eller pattedyr (Linders et al., 1994).

A.3. Halveringstid

Halveringstiden (DT₅₀) for et pesticid er defineret som den tid, der kræves, før initialkoncentrationen af et pesticid er halveret ved enten udfældning eller nedbrydning (Hornsby et al., 1996). At definere en halveringstid så denne er uafhængig af alle lokalitets-, sediment- og klimaspecifikke forhold, er naturligvis en oversimplifikation. DT₅₀-værdier for pesticider kan derfor kun bruges som grove estimater, da der er behæftet store usikkerheder ved deres fastsættelse, pga. forsøgsbetingelsernes store betydning. Desuden siger halveringstider ikke noget om pesticiders nedbrydningsprodukter, der kan være lige så uønskede som selve pesticidet. Derfor er rater for total mineralisering mere relevante. Som regel er de DT₅₀-værdier, der er opgivet i databaser, baseret på aerobe laboratorieforsøg.

Ifølge databasen publiceret af Linders et al. (1994) kan pesticider klassificeres ud fra kriterier vist i tabel A 3.

Halveringstid DT ₅₀ (døgn)	Klassificering
< 20	Hurtigt nedbrydeligt
20 – 60	Moderat nedbrydeligt
60 – 180	Ringe nedbrydeligt
> 180	Stort set ikke nedbrydeligt

Tabel A3. Kriterier for klassificering af nedbrydningen af pesticider vha. DT50-værdier (Linders et al., 1994).

A.4. Opløselighed

Et stofts opløselighed i vand er defineret som tilstedeværelsen af det aktuelle stof per volumenenhed i den vandige fase, når opløsningen er i ligevægt med

det rene stof i dets egentlige tilstand ved en given temperatur og tryk (Schwarzenbach et al., 1993).

Opløseligheden af et ikke-ionisk pesticid bruges ofte til at estimere sorptionen af stoffet, idet opløseligheden af et stof beskriver forholdet mellem vandig og fast fase, hvilket således også indikerer et pesticides tendens til at være i fast fase med jordens indhold af organisk kulstof. Endvidere korreleres opløseligheden ofte med oktanol-vand fordelingskoefficienten.

A.5. Oktanol-vand fordelingskoefficient

Oktanolvand fordelingskoefficienten (K_{ow}) er defineret som:

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_w}$$

hvor C_o er koncentrationen af stoffet i oktanolfasen og C_w er koncentrationen af stoffet i vandfasen ved ligevægt i et system bestående af oktanol og vand. K_{ow} -værdier bruges til at kvantificere stoffers hydrofobe egenskaber, dvs. stoffers evne til at "flygte" fra vandfasen og søge mod mere lipofile faser, som f.eks. organisk stof i sedimentet. Hvis K_{ow} er mindre end 10, siges stoffet at være hydrofilt.

A.6. Sorptionskoefficient

Sorption er en proces, der binder stoffer til jordens partikler og derved reducerer koncentrationen i opløsningen. Sorptionsprocesser er derfor af afgørende betydning for mobiliteten af pesticider i jord og grundvand. Mobiliteten af et pesticid vurderes ofte ud fra antagelsen om en lineær sorptionsisoterm, hvor den lineære sorptionskoefficient (K_d -værdi) kan findes som:

$$K_d = \frac{C_s}{C_e}$$

hvor C_s er koncentrationen af stoffet, der er sorberet på sedimentet, og C_e er koncentrationen, som findes opløst i jordvæsken.

I sedimenter med et signifikant indhold af organisk kulstof ses ofte, at sorptionen af ikke-ioniske pesticider kan korreleres med indholdet af organisk kulstof, og den lineære sorptionskoefficient normaliseres derfor ofte mht. indholdet af organisk kulstof:

hvor K_{oc} er sorptionskoefficienten relateret til indholdet af organisk kulstof, og f_{oc} er fraktionen af organisk kulstof. Pesticiders mobilitet klassificeres ofte ud fra K_{oc} -værdier, idet bl.a. Bewick (1994) har opgivet klassifikationen vist i tabel A.4. K_{oc} tilnærmelsen har imidlertid to væsentlige begrænsninger: 1) modellen gælder kun for relativt ikke-polære og ikke-ioniske pesticider med

begrænset opløselighed, og 2) modellen inkluderer ikke mineralernes adsorption, hvilket specielt er et problem i sedimenter med et lavt indhold af organisk kulstof eller sedimenter med et højt indhold af ler (Green og Karickhoff, 1990).

K_{oc} (ml/g)	Mobilitet
0 – 50	Meget høj
50 – 150	Høj
150 – 500	Medium
500 – 2.000	Lav
2.000 – 5.000	Negligibel
> 5.000	Immobil

Tabel A 4. Klassifikation af pesticiders mobilitet ud fra K_{oc} -værdier (Bewick, 1994).

Når K_d -værdien for et stof kendes, kan mobiliteten i grundvandsmagasiner bestemmes ud fra retardations faktoren (R), som beregnes ud fra:

$$R = 1 + \rho_b/\epsilon \cdot K_d$$

hvor ρ_b er bulk densiteten, og ϵ er porøsiteten. I sandede jorde er bulk densiteten typisk 1,8 kg/l og porøsiteten 0,3.

Ved grundvandsrelevante pesticidkoncentrationer kan den lineære sorptionskoefficient som regel beskrive sorptionen tilstrækkeligt præcist. I større koncentrationsintervaller krummer sorptionsisotemer imidlertid ofte, og i litteraturen findes derfor en række andre isotemer til beskrivelse af isotermdata. Specielt skal her nævnes den ofte anvendte Freundlichisoterm, der kan skrives som:

$$C_s = K_F \cdot C_e^n$$

Hvor K_F er Freundlich parameteren (l/kg)⁻ⁿ, og n er et udtryk for kurvens krumning. Det ses, at hvis n er lig med 1, er K_F lig med K_d .

Bilag B. Data for opsætning af nedbrydningsforsøg med BAM og dichlobenil

Ved opsætning af nedbrydningsforsøg er 100 g vandmættet sediment overført til serumvials, hvorefter 50 ml vand er tilsat. Vandindholdet i sedimentet er bestemt ved tørring, hvorefter sedimentindhold, initialt vandindhold og initialkoncentration er beregnet. Resultaterne ses i nedenstående tabeller. For hvert sediment er opsat tre identiske inkubationer, hvoraf den ene er autoklaveret og dermed udgør en steril kontrol. I tabellerne angiver -I og -II således duplikaterne og -K den steriliserede kontrol.

Sediment/Prøve id.	Indhold af sediment (g)	Initialt vand-indhold (g)	Initial koncentration (µg/l)
Staurbyskov			
0-0,25 mut. DIC-I	68,53	81,27	88,97
0-0,25 mut. DIC-II	68,52	81,27	88,97
0-0,25 mut. DIC-K	68,51	81,39	91,64
0,25-0,50 mut. DIC-I	75,21	74,54	96,89
0,25-0,50 mut. DIC-II	75,21	74,52	95,90
0,25-0,50 mut. DIC-K	75,21	74,61	99,85
0,50-0,75 mut. DIC-I	81,27	68,50	106,43
0,50-0,75 mut. DIC-II	81,29	68,47	104,26
0,50-0,75 mut. DIC-K	81,27	68,48	109,78
2,52-3,70 mut. DIC-I	77,92	71,83	102,62
2,52-3,70 mut. DIC-II	77,93	71,83	102,61
2,52-3,70 mut. DIC-K	77,90	71,75	103,78
4,96-6,18 mut. DIC-I	83,28	66,51	110,70
4,96-6,18 mut. DIC-II	83,30	66,47	111,91
4,96-6,18 mut. DIC-K	83,24	66,55	110,64
7,40-8,62 mut. DIC-I ^a	81,97	67,50	100,72
7,40-8,62 mut. DIC-II ^a	81,95	67,84	99,57
7,40-8,62 mut. DIC-K ^a	81,95	68,36	99,51
13,62-14,54 mut. DIC-I ^a	87,83	61,45	109,10
13,62-14,54 mut. DIC-II ^a	87,81	61,35	106,71
13,62-14,54 mut. DIC-K ^a	87,81	61,44	110,20
Eskærhøj			
0-0,25 mut. DIC-I	72,24	77,62	101,00
0-0,25 mut. DIC-II	72,29	77,66	99,88
0-0,25 mut. DIC-K	74,43	75,61	98,06
0,25-0,50 mut. DIC-I	66,87	82,95	110,13
0,25-0,50 mut. DIC-II	66,97	82,95	108,84
0,25-0,50 mut. DIC-K	68,03	82,03	110,49
0,50-0,75 mut. DIC-I	65,94	84,12	113,95
0,50-0,75 mut. DIC-II	67,38	82,61	108,18
0,50-0,75 mut. DIC-K	65,93	84,06	116,26
3,74-4,05 mut. DIC-I	75,19	74,78	96,06
3,74-4,05 mut. DIC-II	75,10	74,85	98,20
3,74-4,05 mut. DIC-K	75,07	74,81	101,28
14,72-15,94 mut. DIC-I ^a	61,63	87,72	108,79
14,72-15,94 mut. DIC-II ^a	62,21	87,70	108,54
14,72-15,94 mut. DIC-K ^a	61,67	87,71	110,53
15,94-17,16 mut. DIC-I ^a	67,10	82,84	100,62
15,94-17,16 mut. DIC-II ^a	66,93	82,83	99,52
15,94-17,16 mut. DIC-K ^a	66,65	82,83	101,27
Hvidovre			
2,25-2,5 mut. DIC-I	73,83	76,91	101,63
2,25-2,5 mut. DIC-II	73,45	75,62	103,09
2,25-2,5 mut. DIC-K	73,58	76,02	100,08
5,5-5,7 mut. DIC-I ^a	80,18	83,81	102,31
5,5-5,7 mut. DIC-II ^a	79,74	83,78	101,14
5,5-5,7 mut. DIC-K ^a	78,98	83,78	107,34
9,6-9,8 mut. DIC-I ^a	79,83	86,37	100,15
9,6-9,8 mut. DIC-II ^a	81,20	86,44	99,34
9,6-9,8 mut. DIC-K ^a	80,13	86,44	100,00
^a Anaerob			

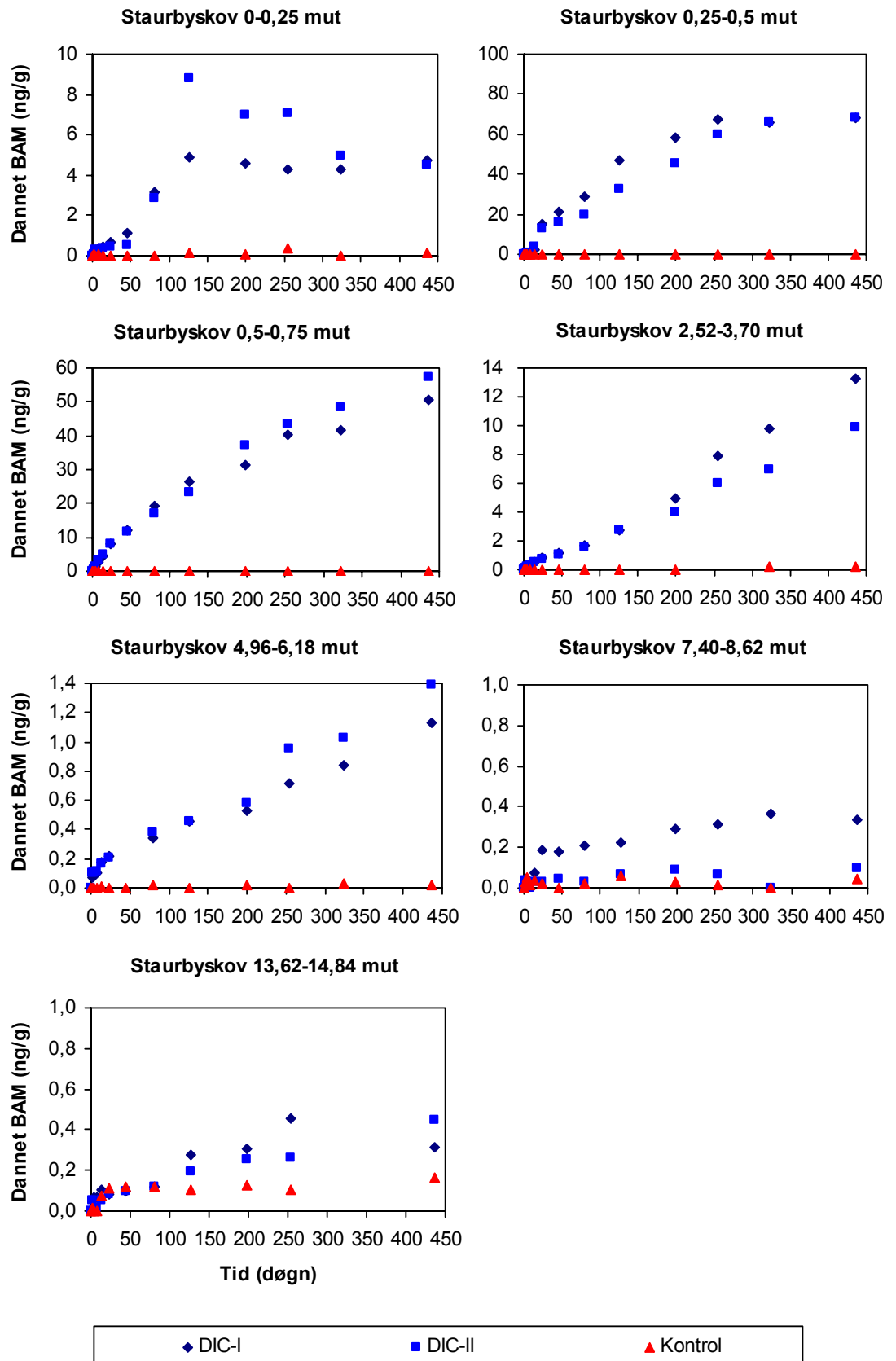
Tabel B1. sedimentindhold, initialt vandindhold og initialkoncentration i inkubationer med dichlobenil. DIC-I og DIC-II angiver hhv. batch 1 og 2 for sedimentet, mens DIC-K angiver den autoklaverede kontrol.

Sediment/Prøve id.	Indhold af sediment (g)	Initialt vand-indhold (g)	Initial koncentration (µg/l)
Staurbyskov			
0-0,25 mut. BAM-I	68,52	81,32	8,41
0-0,25 mut. BAM-II	68,50	81,33	8,41
0-0,25 mut. BAM-K	68,52	81,21	8,63
0,25-0,50 mut. BAM-I	75,20	74,56	9,08
0,25-0,50 mut. BAM-II	75,18	74,51	9,24
0,25-0,50 mut. BAM-K	75,22	74,61	9,45
0,50-0,75 mut. BAM-I	81,29	68,54	10,11
0,50-0,75 mut. BAM-II	81,29	68,42	9,97
0,50-0,75 mut. BAM-K	81,28	68,45	10,21
2,52-3,70 mut. BAM-I	77,94	71,77	9,59
2,52-3,70 mut. BAM-II	77,92	71,80	9,51
2,52-3,70 mut. BAM-K	77,92	71,96	9,80
4,96-6,18 mut. BAM-I	83,32	66,52	10,33
4,96-6,18 mut. BAM-II	83,34	66,44	10,34
4,96-6,18 mut. BAM-K	83,26	66,45	10,68
7,40-8,62 mut. BAM-I ^a	81,90	67,66	10,17
7,40-8,62 mut. BAM-II ^a	81,94	72,52	9,76
7,40-8,62 mut. BAM-K ^a	81,94	67,74	10,62
13,62-14,54 mut. BAM-I ^a	87,80	61,45	11,18
13,62-14,54 mut. BAM-II ^a	87,82	60,82	11,60
13,62-14,54 mut. BAM-K ^a	87,80	61,40	11,69
Eskærhøj			
0-0,25 mut. BAM-I	75,54	74,34	9,41
0-0,25 mut. BAM-II	75,58	74,37	9,18
0-0,25 mut. BAM-K	75,53	74,41	9,48
0,25-0,50 mut. BAM-I	81,92	67,99	10,28
0,25-0,50 mut. BAM-II	81,99	67,98	10,2
0,25-0,50 mut. BAM-K	82,04	67,99	10,52
0,50-0,75 mut. BAM-I	84,01	65,90	10,51
0,50-0,75 mut. BAM-II	84,08	65,89	10,43
0,50-0,75 mut. BAM-K	84,13	65,90	10,77
3,74-4,05 mut. BAM-I	74,83	75,05	9,25
3,74-4,05 mut. BAM-II	74,81	75,03	9,1
3,74-4,05 mut. BAM-K	74,92	75,06	9,48
14,72-15,94 mut. BAM-I ^a	87,72	61,99	11,19
14,72-15,94 mut. BAM-II ^a	87,72	61,88	11,41
14,72-15,94 mut. BAM-K ^a	87,71	61,49	11,88
15,94-17,16 mut. BAM-I ^a	82,79	66,94	10,47
15,94-17,16 mut. BAM-II ^a	82,84	66,95	10,46
15,94-17,16 mut. BAM-K ^a	82,80	67,06	10,81
Hvidovre			
2,25-2,5 mut. BAM-I	76,17	73,59	9,89
2,25-2,5 mut. BAM-II	76,20	73,61	9,97
2,25-2,5 mut. BAM-K	78,54	71,34	9,85
5,5-5,7 mut. BAM-I ^a	83,82	79,37	9,97
5,5-5,7 mut. BAM-II ^a	83,79	78,91	9,95
5,5-5,7 mut. BAM-K ^a	83,80	79,59	9,47
9,6-9,8 mut. BAM-I ^a	86,39	78,20	9,88
9,6-9,8 mut. BAM-II ^a	86,50	80,33	9,70
9,6-9,8 mut. BAM-K ^a	86,44	80,35	9,23

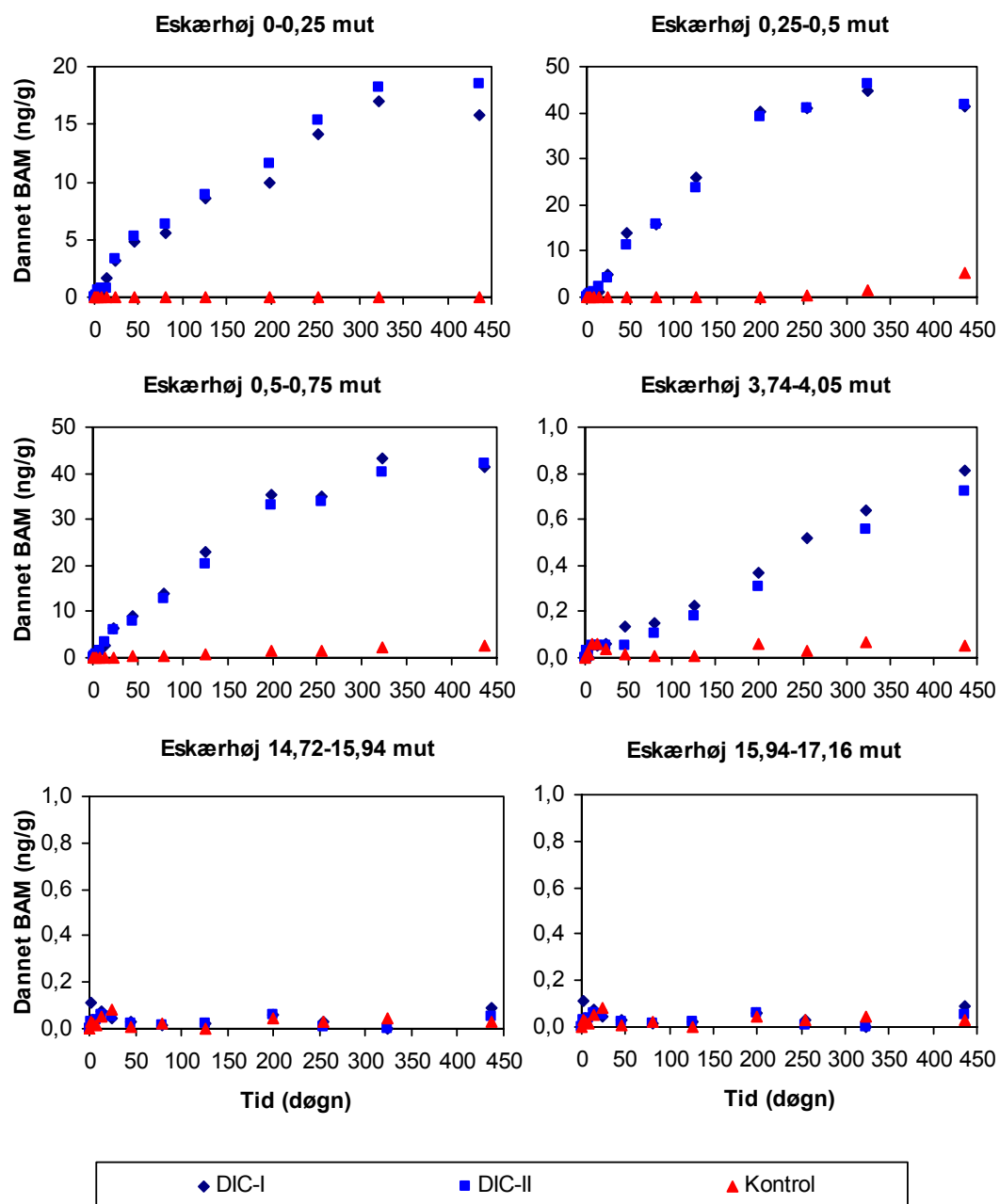
Tabel B2. sedimentindhold, initialt vandindhold og initialkoncentration i inkubationer med BAM. BAM-I og BAM-II angiver hhv. batch 1 og 2 for sedimentet, mens BAM-K angiver den autoklavede kontrol.

Bilag C. Nedbrydning af dichlobenil udtrykt som dannet BAM per gram sediment

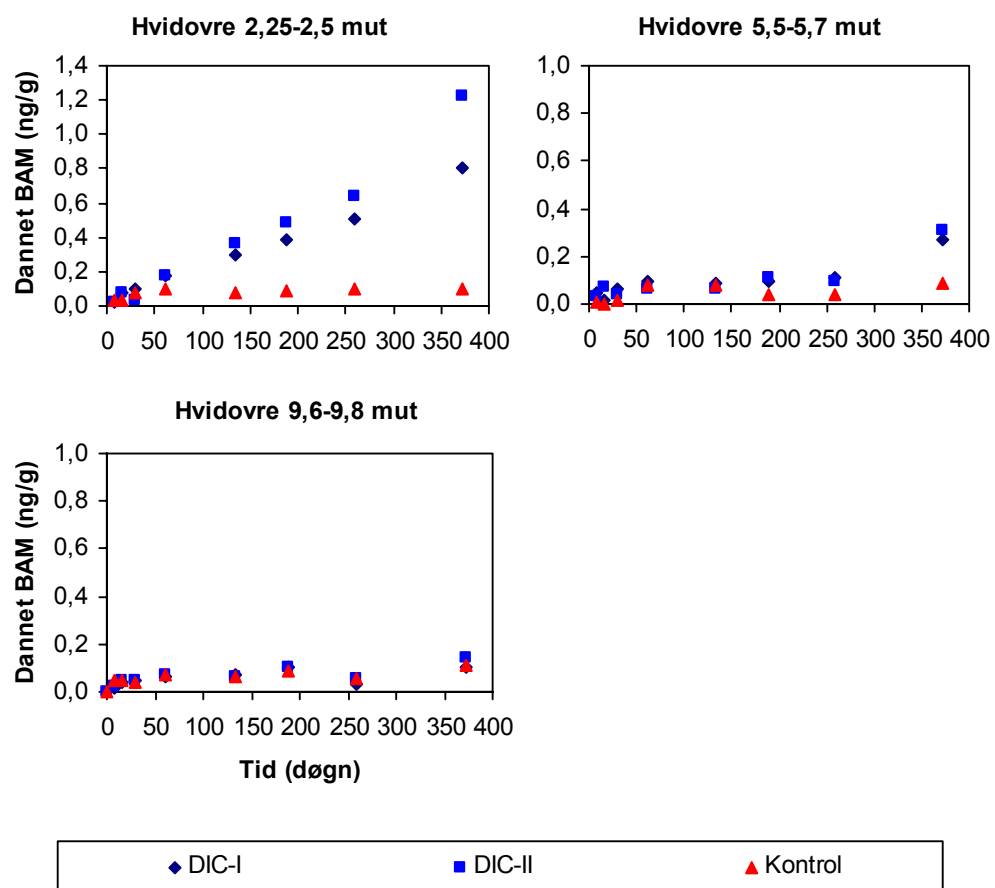
Nedbrydning af dichlobenil er her udtrykt som ng BAM dannet pr. g tørt sediment, idet den minimale produktion af BAM tydeligere fremgår end på figurerne med C/C0 som vist i kapitel 5. Bemærk at Y-akserne for overskuelighedens skyld er skaleret forskelligt. Produktionen af BAM er normaliseret mht. gram sediment, idet mikrobielt katalyseret nedbrydning i mange tilfælde er associeret med den faste fase, idet størsteparten af mikroorganismerne sidder på sedimentet.



Figur C1. Nedbrydning af dichlobenil til BAM i sediment fra Staurbyskov udtrykt som nanogram BAM dannet pr. gram tørt sediment.



Figur C2. Nedbrydning af dichlobenil til BAM i sediment fra Eskærhøj udtrykt som nanogram BAM dannet pr. gram tørt sediment.



Figur C3. Nedbrydning af dichlobenil til BAM i sediment fra Hvidovre udtrykt som nanogram BAM dannet pr. gram tørt sediment.