

# AQUAREHAB – GEOKEMISK OG HYDROLOGISK KARAKTERISERING AF TO GENOPRETTEDE VÅDOMRÅDER VED ODENSE Å

Seniorforsker Anders R. Johnsen<sup>1</sup>  
Ph.d.-stud. Jannick K. Jensen<sup>2</sup>  
Lektor Peter K. Engesgaard<sup>2</sup>  
Seniorforsker Bertel Nilsson<sup>3</sup>  
Seniorforsker Jens Aamand<sup>1</sup>

<sup>1</sup>GEUS, Geokemisk Afdeling

<sup>2</sup>Københavns Universitet Institut for Geografi og Geologi

<sup>3</sup>GEUS, Hydrologisk Afdeling

## **ATV JORD OG GRUNDVAND**

Vandkvalitet i grundvand/overfladevand  
- hvordan griber vi det an?

Møde 29. november 2011



## RESUME

I AQUAREHAB har vi undersøgt samspillet mellem redoxforhold, hydrologi og pesticid mineralisering i to retablerede vådområder i Odense Ådal. På begge lokaliteter hindrede et tørvelag opblanding af grundvand og overfladevand i ådalen, hvorimod grundvandet kunne vælde op i åen gennem åens bund. Det ene sted var redoxforholdene i grundvandet ensartede, mens de det andet sted var meget heterogene. Vi har påvist mineralisering af pesticider både i grundvandssedimenter og overfladesedimenter med ilt som elektronacceptor. Overraskende har vi også påvist pesticidmineralisering med nitrat eller oxideret jern som elektroacceptorer.

## BAGGRUND

Aquarehab er et EU FP7 projekt som skal udvikle innovative rehabiliteringsstrategier for samspillet mellem jord, grundvand og overfladevand. Teknologierne skal kunne håndtere vandsystemer, hvor vandkvaliteten vurderes som ringe eller meget ringe på grund af almindeligt forekommende forureninger som for eksempel nitrat, pesticider, klorerede opløsningsmidler, aromater og blandingsforureninger. Aquarehab består af 19 europæiske partnere, der spænder bredt fra grundvandsmodellering til måling af den økologiske vandkvalitet og fra installering af reaktive barrierer til optimering af mikroorganismer. På GEUS og KU arbejder vi med diffus forurening af Odense Å med nitrat og pesticider fra landbruget. På to strækninger af Odense Å, hvor bundniveauet er blevet hævet, således at ådalen oversvømmes i en stor del af vinterhalvåret, undersøger vi geologien, hydrologien og nedbrydningen af pesticider og nitrat. Testområderne tilføres nitrat og pesticider på to forskellige måder, enten fra de tilstødende marker via grundvandet eller fra åen via oversvømmelser.

## FORMÅL

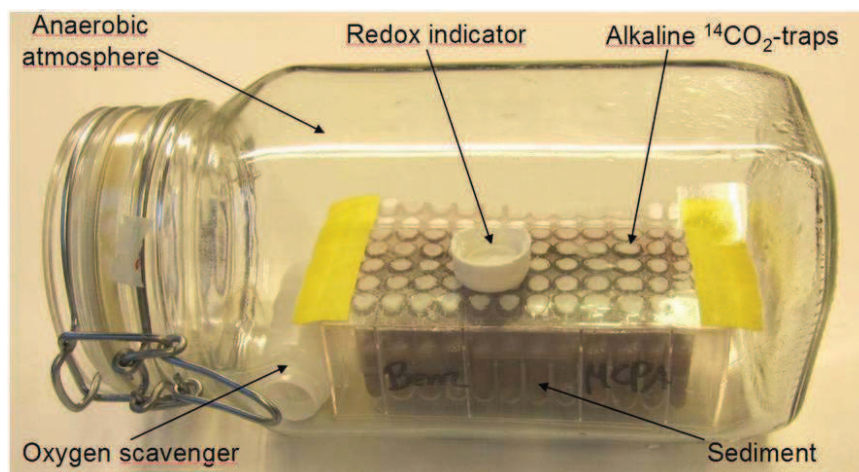
Det overordnede formål er at forstå og kvantificere samspillet mellem hydrologi, stoftransport redoxzoner og fjernelse af pesticider i to tidvis oversvømmede, retablerede strækninger af Odense Ådal. Vi har arbejdet med 3 scenarier: i) Pesticidnedbrydning i løbet af grundvandets vej fra markerne til åen. ii) Pesticidnedbrydning i ådalens overfladesediment svarende til en oversvømmelsessituation, hvor vand flyder ind over ådalen og derefter ud i åen igen. iii) Muligheden for en 'vaskemaskineeffekt', hvor åvandet i den oversvømmede dal trænger gennem tørvelaget ned i grundvandet og derfra igen ud i åen.

## METODE

På feltlokaliteten Brynemade blev området genoprettet i 2003, og lokaliteten havde et nogenlunde naturligt udseende ved projektets start. Ådalen er bred på denne strækning og bunden af ådalen er forholdsvis flad. Længs ådalen findes her en smal juletræsplantage og bagved konventionelt drevne marker. Den anden feltlokalitet er Skallebanke, som blev genoprettet i slutningen af 2009 umiddelbart før projektets start. Ådalen er smal på dette sted, og faldet fra de konventionelt drevne marker ned mod åen er betydeligt. Geologien blev karakteriseret med håndboringer og overfladegeofysik (multielektrode profilering). På hver lokalitet installerede vi tre piezometertransekter med filtre i sandmagasinet (Skallebanke 50 stk., Brynemade 51 stk.) i dybder fra 1,5-8 meter. Hydraulisk trykhøjde i piezometrene er løbende blevet pejlet og sammen med slug-tests brugt til hydrologiske simuleringer.

To gange, forår og efterår, karakteriserede vi vandkemi og redoxparametre for de filtre der gav tilstrækkeligt vand til pålidelige målinger. Ilt, temperatur og pH målte vi med elektroder i felten. Nitrat, nitrit, sulfat, klorid, ammonium, opløst jern og opløst mangan blev bestemt i laboratoriet.

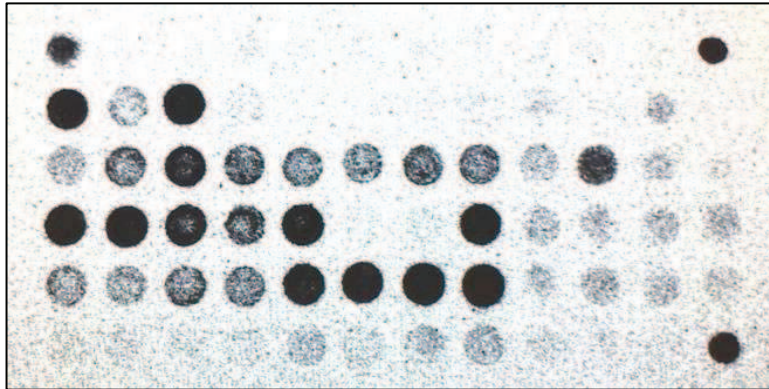
På hver lokalitet har vi desuden udtaget to intakte jordkerner (4 - 6 meter) samt overfladeprøver for at kunne teste potentialet for nedbrydning af udvalgte pesticider med ilt, nitrat og oxideret jern (ferrihydrit) som elektron acceptorer. Potentialet for pesticidnedbrydning blev anslået ved at tilsætte  $^{14}\text{C}$ -mærkede modelstoffer og følge deres mineralisering, dvs. udviklingen af  $^{14}\text{C}$ -mærket  $\text{CO}_2$ , over tid. På grund af et højt antal jordprøver i kombination med tre redoxregimer, flere pesticider og 4-6 replikater per kombination, viste det sig nødvendigt at udvikle en ny metode til at bestemme mineraliseringen. I den ny metode testes nedbrydningen i 0,5-g prøver i 96-brønds mikrotiterbakker (Figur 1). Vi udtog delprøver fra jordsøjlerne under anaerobe forhold i en handskeboks. De anaerobe delprøver blev overført til mikrotiterbakkerne, hvorefter  $^{14}\text{C}$ -pesticider og nitrat eller ferrihydrit blev tilsat. Mikrotiterbakkerne blev forseglet med sealingtape, hvorpå der var monteret 96 basiske  $\text{CO}_2$ -fælde. Mikrotiterbakkerne blev derefter placeret i lufttætte glas og inkuberet ved 8 grader. De aerobe inkubationer blev håndteret udenfor handskeboksen.



Figur. 1. Opstilling til bestemmelse af anaerob  $^{14}\text{C}$ -pesticid mineralisering til  $^{14}\text{CO}_2$  i 96 sedimentprøver med ferrihydrit som elektronacceptor i en mikrotiterbakke.

For at kunne måle produktionen af  $^{14}\text{CO}_2$  over tid udskiftede vi jævnligt sealingtappen, dette foregik i handskeboksen for de anaerobe inkubationer. Mængden af  $^{14}\text{CO}_2$  i hver fælde på sealingtappen blev bestemt ved digital autoradiografi (Figur 2) efterfulgt af kvantitativ billedanalyse.

Totalt har vi testet over 1100 jordprøver i dette projekt.



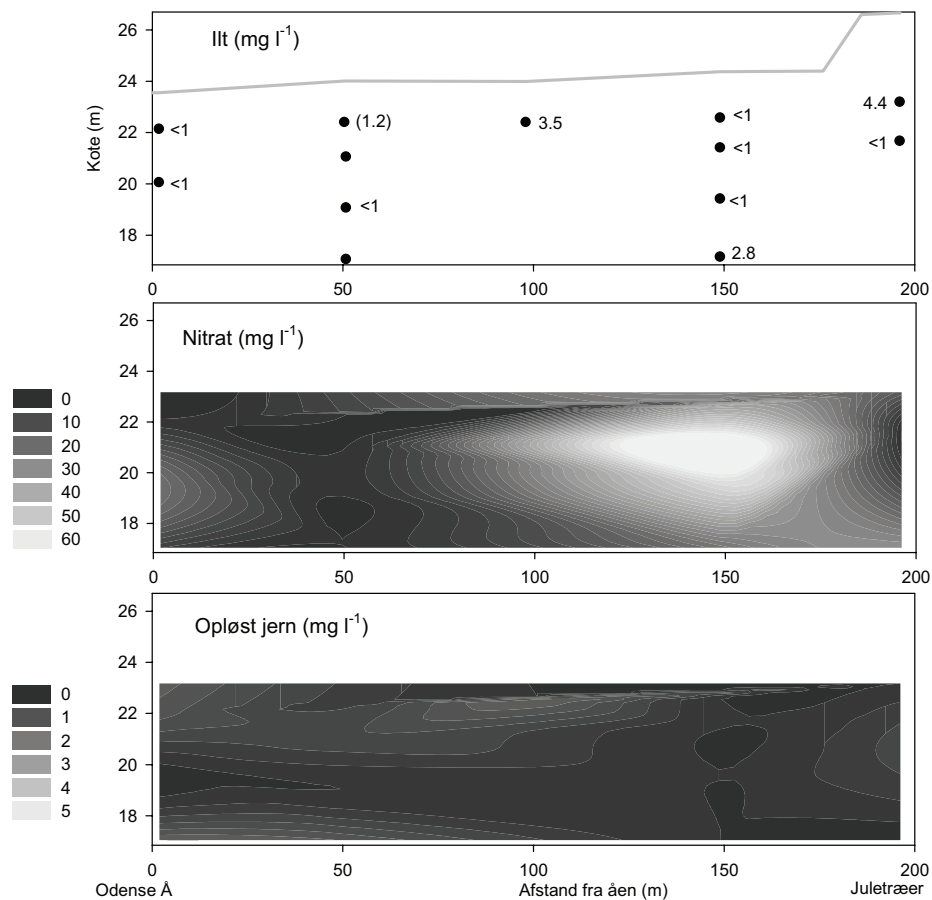
Figur. 2. Digitalt autoradiogram af  $^{14}\text{CO}_2$  dannet ved nedbrydning af  $^{14}\text{C}$ -pesticid i sedimentprøver i en mikrotiterbakke.

## RESULTATER OG DISKUSSION

Vandstanden i Odense å viste sig at variere med ca. 1 meter i løbet af året. Dette førte som planlagt til omfattende oversvømmelse af de tilstødende engarealer ved både Skallebanke og Brynemade i vinterperioderne. Den hydrologiske modellering indikerede, at grundvandet ved Brynemade skal bruge ca. 7 år på at nå fra kanten af markerne til åen. Ved Skallebanke er flowet betydeligt højere og afstanden kortere, og grundvandet fra kanten af marken vil nå åen på mindre end et år.

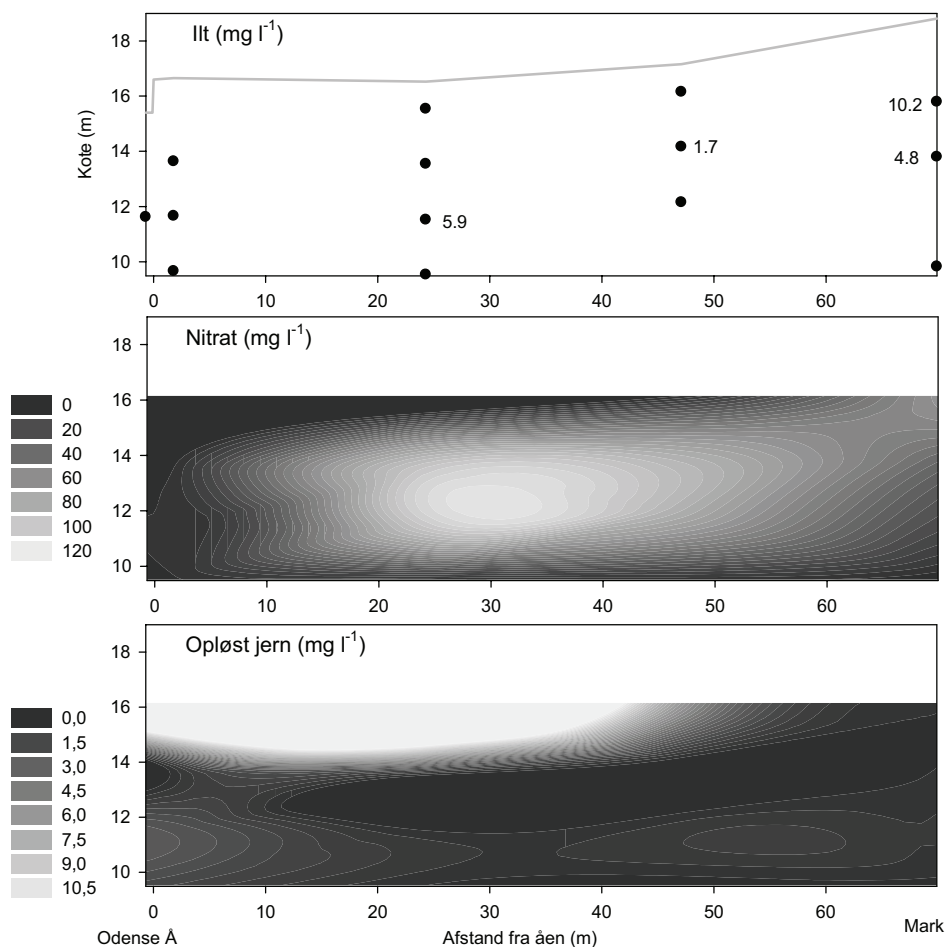
Håndboringerne viste, at der på begge lokaliteter øverst er et tykt tørvelag (typisk 1 meter) med meget lav permeabilitet. Under tørven findes hovedsageligt sand og grus. Tørven adskiller effektivt overfladevandet fra grundvandet på begge lokaliteter. Der er dog begrænsede pletter ved Brynemade, hvor grundvandet siver op gennem tørven i kildevæld. Ved meget høj vandstand kan åvandet muligvis 'løbe bagom' tørven og infiltrere tæt på markerne på begge lokaliteter. I det store regnskab er disse effekter dog uden større betydning, og det må konkluderes, at 'vaskemaskinescenariet' ikke finder sted.

Ved Brynemade var grundvandet iltet under marken, men iltet grundvand trænger kun i begrænset omfang ud under tørven. Tæt på marken indeholdt grundvandet nitrat som trængte længere ud under tørven (Figur 3). Reduceret (opløst) jern blev påvist længere inde under tørven, men dog i forholdsvis lave koncentrationer. De tre transekter var grundlæggende ens. Dette tyder på en redoxzonering fra marken mod åen først med aerob nedbrydning, derefter denitrifikation og efterfølgende jernreduktion. Ved Skallebanke (Figur 4) var redoxforholdene derimod meget variable med stor forskel på de tre transekter. Vi påviste områder med iltrigt vand og meget høje nitratkoncentrationer (op til  $120 \text{ mg l}^{-1}$ ) i alle tre transekter, hvilket tyder på et mere dynamisk system sammenlignet med Brynemade. I et af transekterne havde det nitratholdige vand direkte kontakt med åen. I to transekter ved Skallebanke var der høje jernkoncentrationer (op til  $20 \text{ mg/l}$ ) i vandet under tørven, hvilket tyder på en kraftig mikrobiel reduktion af jern.



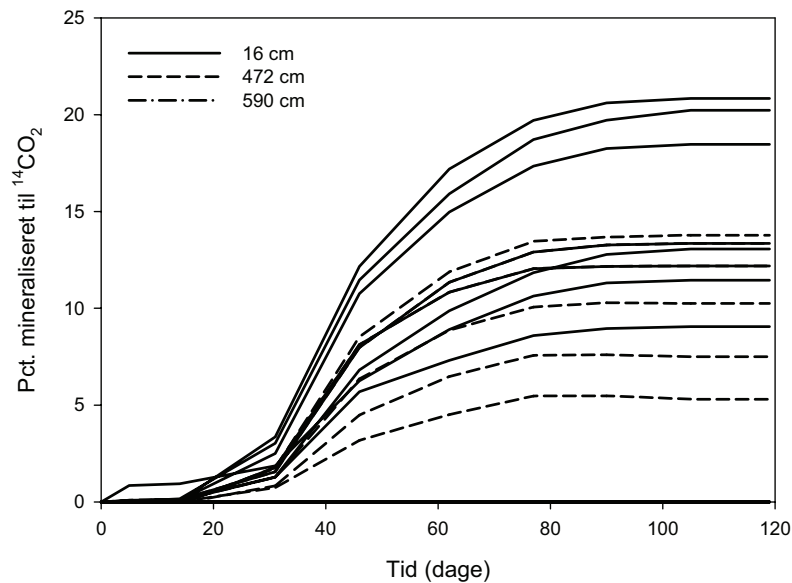
Figur 3. Et eksempel på den rumlige fordeling (interpolerede data) af ilt, nitrat og opløst jern i et transekt fra juletræsplantagen til Odense Å ved Brynemade. De sorte symboler angiver filtre, der gav tilstrækkeligt vand til de kemiske analyser. Den grå streg angiver terrænet

I jordkernerne og overfladeprøver fra Brynemade testede vi mineraliseringen af pesticiderne MCPA, bromoxynil og isoproturon. Pesticiderne blev valgt, fordi de dels var kommercielt tilgængelige som <sup>14</sup>C-mærkede stoffer, dels fordi de repræsenterede et spænd fra meget letnedbrydelige pesticider (MCPA) til tungnedbrydelige pesticider (isoproturon). MCPA blev mineraliseret i de fleste prøver under iltede forhold, hvorimod MCPA kun blev mineraliseret med nitrat i prøver udtaget under juletræerne (2-5 meter under terræn, Figur 5). Med jern var der ingen MCPA mineralisering. Med ilt blev bromoxynil mineraliseret i alle topprøver (0-1 meter under terræn), hvorimod det ikke blev mineraliseret i de dybere prøver. Anaerobt blev bromoxynil mineraliseret med nitrat og jern i prøver fra 1.2 meter under terræn fra kanten af ådalen. Isoproturon blev kun mineraliseret i topjord fra juletræsplantagen og kun med ilt som elektronacceptor.



Figur 4. Et eksempel på den rumlige fordeling (interpolerede data) af ilt, nitrat og opløst jern i et transekt fra juletræsplantagen til Odense Å ved Skallebanke. De sorte symboler angiver filtre der gav tilstrækkeligt vand til de kemiske analyser. Den grå streg angiver terrænet

I jordkernerne og overfladeprøver fra Skallebanke testede vi mineraliseringen af pesticiderne prosulfocarb og bromoxynil. Disse pesticider er de hyppigst anvendte på den nærliggende mark med 8 sprøjtninger med bromoxynil og fire sprøjtninger med prosulfocarb i løbet af de sidste 10 år. Bromoxynil blev effektivt mineraliseret i alle topprøver (0-10 cm under terræn) med både ilt og nitrat. I dybere lag (70-180 cm) var der bromoxynil mineralisering med ilt i enkelte prøver. Prosulfocarb var mindre nedbrydelig og kun med ilt som elektronacceptor.



Figur 5. Mineralisering af <sup>14</sup>C-MCPA med nitrat som elektronacceptor i prøver fra en jordkerne udtaget i juletræsplantagen i kanten af ådalen ved Brynemade.

## KONKLUSION

På begge lokaliteter hindrer tørvelag opblanding af overfladevand og grundvand i ådalen. Vi har på begge lokaliteter påvist udstrømning af grundvand til åen via åbunden, hvor tørvelaget ikke forekommer. Ved Brynemade reduceres nitrat fra markerne, inden det når åen, hvorimod der ved Skallebanke er tegn på, at nitratholdigt vand kan strømme direkte ud i åen. Vi har som noget nyt påvist, at bromoxynil og MCPA kan mineraliseres anaerobt i overfladeprøver og i nogle tilfælde også anaerobt i grundvandssedimentet. Letomsættelige pesticider fra åvandet vil derfor kunne nedbrydes i tørven, når engområderne oversvømmes som led i en genopretningsstrategi. Der er også et påviseligt potentiale for nedbrydning af pesticider i grundvandet på dets vej fra marken til åen under de naturlige, varierende redoxforhold.