

## BAM's skæbne i grundvand

Liselotte Ludvigsen, Rambøll  
Liselotte Clausen, Miljø & Ressourcer DTU, Rambøll  
Peter Jørgensen, Hedeselskabet  
Martin Hoffmann, Hedeselskabet  
Gry Sander Frederiksen, Miljø & Ressourcer DTU  
Bolette Nygaard, Miljø & Ressourcer DTU  
Hans-Jørgen Albrechtsen, Miljø & Ressourcer DTU  
Thorkild Feldthusen Jensen, Rambøll

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

<b>INDHOLD</b>	<b>3</b>
<b>FORORD</b>	<b>7</b>
<b>SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER</b>	<b>9</b>
<b>SUMMARY AND CONCLUSIONS</b>	<b>16</b>
<b>1 INDLEDNING</b>	<b>21</b>
1.1 BAGGRUND	21
1.2 OVERORDNET FORMÅL	21
<b>2 VIDENSGRUNDLAG</b>	<b>23</b>
2.1 FORBRUG OG ANVENDELSE AF TOTALUKRUDTSMIDLERNE PREFIX OG CASORON	23
2.2 FUND AF DICHLOBENIL OG BAM I JORD OG GRUNDVAND	25
2.3 NEDBRYDNING OG SORPTION	25
2.4 MASSEBALANCE FOR DICHLOBENIL OG BAM	27
<b>3 FORMÅL OG UNDERSØGELSESTRATEGI</b>	<b>29</b>
3.1 DELPROJEKT 1. NEDBRYDNING/SORPTION AF BAM	29
3.2 DELPROJEKT 2: OPSTILLING AF MASSEBALANCE	30
<b>4 NEDBRYDNING AF BAM</b>	<b>33</b>
4.1 MATERIALER OG METODER	33
4.1.1 Lokalteter	33
4.1.2 Sedimentprøvetagning	37
4.1.3 Initialkoncentrationer	38
4.1.4 Opsætning af nedbrydningsforsøg med sediment fra umættet zone	38
4.1.5 Opsætning af nedbrydningsforsøg med sediment fra mættet zone	39
4.1.6 Databehandling, umættede forhold	40
4.1.7 Databehandling, mættede forhold	40
4.2 RESULTATER	40
4.2.1 BAM- og dichlobenilkoncentrationer i sediment	40
4.2.2 Nedbrydning af BAM som funktion af dybden i forurenede, umættede sedimenter	42
4.2.3 Startkoncentrationens betydning for nedbrydningen	45
4.2.4 Mikrobiel adaptation	48
4.2.5 Sammenligning af BAM-nedbrydning mellem lokaliteter med samme sedimenttype	51
4.2.6 Nedbrydningsveje	51
4.2.7 Nedbrydning af BAM i grundvandsedimenter	53
4.2.8 Nedbrydningsrater og halveringstider	55
4.3 SAMLET VURDERING AF BAM'S NEDBRYDNING	57
<b>5 FELTINDIKATIONER AF NEDBRYDNING</b>	<b>62</b>
5.1 SPREDNING AF 2,6-DICHLORBENZOESYRE VIA MODERPRODUKTERNE PREFIX OG CASORON	62
5.2 FUND AF 2,6-DICHLORBENZOESYRE	63

5.2.1	<i>Primære grundvandsmagasiner</i>	63
5.2.2	<i>Jord, porevand og sekundære magasiner</i>	64
5.2.3	<i>Fundenes relation til arealanvendelse, geografi og geologi</i>	66
<b>6</b>	<b>SORPTION AF BAM</b>	<b>68</b>
6.1	MATERIALER OG METODER	68
6.1.1	<i>Lokaliteter</i>	68
6.1.2	<i>Forsøgssetup</i>	68
6.2	DATABEHANDLING	69
6.2.1	<i>Adsorption</i>	69
6.2.2	<i>Desorption</i>	70
6.3	RESULTATER AF SORPTIONSFORSØG	71
6.3.1	<i>Adsorptionsforsøg</i>	71
6.3.2	<i>Desorptionsforsøg</i>	74
6.4	SAMLET VURDERING AF BAM'S MOBILITET	77
<b>7</b>	<b>FORDAMPNING AF DICHLOBENIL</b>	<b>78</b>
7.1	FORDAMPNING	78
7.1.1	<i>Fordampning fra jord</i>	78
7.2	NEDBØR	81
7.3	KONKLUSION	82
<b>8</b>	<b>KONCEPTUEL MASSEBALANCE FOR DICHLOBENIL OG BAM</b>	<b>83</b>
8.1	FORMÅL OG STRATEGI	83
8.2	ANVENDTE MÆNGDER OG AREALER BEHANDLET MED DICHLOBENIL	85
8.2.1	<i>Mængder og dosering</i>	85
8.2.2	<i>Størrelse af reelt behandlet areal</i>	85
8.3	KONCENTRATIONER AF DICHLOBENIL OG BAM I JORD OG VAND	85
8.4	KONCEPTUEL FYSISK MODEL	89
8.5	ESTIMERING AF STOFMÆNGDER	90
8.5.1	<i>Terrænnær zone</i>	91
8.5.2	<i>Sekundært grundvand/dæklag</i>	93
8.5.3	<i>Primært grundvand</i>	94
8.5.4	<i>Dræn og kloak</i>	94
8.5.5	<i>Sekundær grundvandsafstrømning</i>	95
8.5.6	<i>Dyb grundvandsafstrømning</i>	95
8.5.7	<i>Vandindvinding</i>	96
8.6	SAMMENFATNING AF MASSEBALANCE	96
8.7	MASSESTRØMME INTERNT I MODELLEN	98
8.8	KONKLUSIONER	99
<b>9</b>	<b>DETALJERET MASSEBALANCE FOR BAM I VÆRKSTEDSOMRÅDER</b>	<b>100</b>
9.1	FORMÅL OG STRATEGI	100
9.2	VALGTE VÆRKSTEDSOMRÅDER OG ESTIMERET KILDESTYRKE	101
9.2.1	<i>Søndersø by - lerlokalitet</i>	102
9.2.2	<i>Søndersø landområde - lerlokalitet</i>	107
9.2.3	<i>Bedsted landområde - sandjordslokalitet</i>	109
9.2.4	<i>Opsummering kildestyrkemodel - opskalering til landsplan</i>	111
9.3	MASSEBALANCE FOR MORÆNELOKALITET - SØNDERSØ	113
9.3.1	<i>Konceptuelt estimeret massebalance</i>	113
9.3.2	<i>Modelsimuleret massebalance</i>	118
9.3.3	<i>Modelsimuleret massebalance - resultater</i>	121
9.4	MASSEBALANCE FOR HEDESLETTELOKALITET - BEDSTED	125
9.4.1	<i>Konceptuelt estimeret massebalance</i>	125

9.4.2	<i>Modelsimuleret massebalance</i>	128
9.4.3	<i>Modelbaserede massebalance – resultater</i>	130
9.5	FØLSOMHEDSANALYSE	132
9.5.1	<i>Formål og strategi</i>	132
9.5.2	<i>Resultat af følsomhedsanalyse</i>	132
9.5.3	<i>Sammenfatning af følsomhedsanalysen</i>	136
9.6	SAMMENFATNING	136
<b>10</b>	<b>DISKUSSION OG PERSPEKTIVERING</b>	<b>138</b>
<b>11</b>	<b>KONKLUSION</b>	<b>142</b>
<b>12</b>	<b>REFERENCER</b>	<b>145</b>

Bilag A.	Modellerede koncentrationer af BAM i umættet zone – historisk set
Bilag B.	Oversigt over opsatte inkubationer til undersøgelse af BAM's nedbrydning
Bilag C.	Data med nedbrydningsforsøg med BAM
Bilag D.	Nedbrydningskonstanter og halveringstider
Bilag E.	Litteraturstudie om fordampning af dichlobenil
Bilag F.	Undersøgelser, hvor fundværdier af BAM og dichlobenil er tilvejebragt
Bilag G.	Kildefordeling og kildestyrke
Bilag H.	Parameterisering og kalibrering af simuleringsmodeller



# Forord

Dette projekt "BAM's skæbne i grundvand" er udarbejdet for Miljøstyrelsen i perioden 1. september 2003 til 15. december 2004. Projektet blev udbudt af Miljøstyrelsen ved udbudsbekendtgørelse af 16. juni 2003 og er en udløber af Miljøprojekt nr. 732 "Pesticider og Vandværker". Udredningsprojekt om BAM-forurening" (Miljøstyrelsen, 2002).

Projektet er udført som et samarbejde mellem Rambøll, Hedeselskabet og Miljø & Ressourcer DTU. Projektgruppen har bestået af:

- Liselotte Ludvigsen (Rambøll, projektleder)
- Liselotte Clausen (DTU/Rambøll)
- Peter Jørgensen (Hedeselskabet)
- Martin Hoffmann (Hedeselskabet)
- Gry Sander Frederiksen (DTU)
- Bolette Nygaard (DTU)
- Hans-Jørgen Albrechtsen (DTU, faglig koordinator)
- Thorkild Feldthusen Jensen (Rambøll, kvalitetssikring)

Rambøll har forestået projektledelsen og haft det overordnede ansvar for projektets gennemførelse og rapportering. Endvidere har Rambøll forestået data-basegennemgang af fund af 2,6-dichlorbenzoesyre samt datagenerering og kildestyrkemodel til brug for opstilling af massebalance for BAM.

Hedeselskabet har forestået opstilling af massebalance samt datagenerering hertil. Herunder har Hedeselskabet opstillet det anvendte modelkoncept til den modelsimulerede massebalance ved inddragelse af oplandsfordelte variable for pesticidbelastning, vandbalance og geologi ved umættet- og mættet strømning.

Miljø & Ressourcer DTU har udført laboratorieforsøg vedrørende sorption og nedbrydning af BAM. Endvidere er udført vidensopsamling vedrørende fordampning af dichlobenil.

Projektet har været fulgt af en styregruppe med følgende medlemmer:

- Christian Ammitsøe, Miljøstyrelsen (formand for styregruppen)
- Martin Skriver, Miljøstyrelsen
- Ann Katrin Pedersen, Københavns Energi
- Camilla Nordahl Rask, Kommunernes Landsforening
- Bo Lindhardt, Gentofte Vandforsyning (repræsentant for DANVA)
- Richard Thomsen, Århus Amt
- Morten Sørensen, Fyns Amt (repræsentant for Amdsrådsforeningen)
- Jørn-Ole Andreasen, Århus Kommunale Værker

Følgegruppen har fulgt arbejdet med projektet og har deltaget i diskussioner af resultater og konklusioner.





# Sammenfatning og konklusioner

Som opfølgning på projektet "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002) er formålet med nærværende projekt at tilvejebringe yderligere dokumentation vedrørende BAM's skæbne i jord og grundvand, med henblik på med større sikkerhed at kunne vurdere konsekvenserne af BAM-forureningen for grundvandet og den danske vandforsyning. I nærværende projekt er der derfor indsamlet ny viden om stofegenskaber for BAM (nedbrydning og sorption) samt ny viden om BAM-kildernes fordeling og styrke. Endvidere er det ud fra litteraturdata vurderet, om fordampning er en væsentlig fjernelsesmekanisme. Ud fra de nye data er stofmængder og massestrømme i jord- og vandsystemet herefter kvantificeret ud fra en detaljeret massebalance.

En central parameter i beskrivelsen af varigheden af BAM-forurening er, om der sker nedbrydning af BAM. Der er derfor udført en række nedbrydningsforsøg med  $^{14}\text{C}$ -mærket BAM og med både uforurenede sedimenter og BAM-forurenede sedimenter, det vil sige sedimenter, hvor bakterierne i jorden forudgående kan være adapteret (vænnet) til BAM.

Nedbrydningsforsøgene viser, at BAM nedbrydes mikrobielt i den øverste meter af den umættede zone, mens nedbrydningen under 1 meter under terræn er begrænset (gennemsnitlig halveringstid på 61 år). Nedbrydningen af BAM er langt hurtigere i sedimenter, der tidligere har været forurenet med BAM, end i uforurenede sedimenter. Inden for den øverste meter er endvidere fundet en hurtigere nedbrydning af BAM i forurenet fyldsand (gennemsnitlig halveringstid på 0,33 år) end for forurenet ler (gennemsnitlig halveringstid på 24 år).

Nedbrydningsforsøg med forskellige koncentrationer af BAM giver ikke entydige nedbrydningsrater. I sedimenter udtaget af BAM-forurenet moræneler øges nedbrydningsraten, jo højere koncentrationen af BAM er. Dette tyder på, at nedbrydningen af BAM er styret af vækstkinetik, hvor høje koncentrationer af BAM medfører vækst af BAM-specifikke nedbrydere og dermed forøger nedbrydningen. Dette peger på, at hastigheden af BAM-nedbrydning på lokaliteter, som tidligere er behandlet med dichlobenil, gennem tiden kan have været forskellig alt afhængig af den doserede mængde og resulterende jordkoncentration på lokaliteten. I modsætning hertil er der på en forurenet sandlokalitet ikke en entydig sammenhæng mellem BAM-koncentration og nedbrydningsrate, idet der her er en hurtig nedbrydning af BAM uafhængigt af initialkoncentrationen. I dette sediment er der således ikke observeret en tydelig vækstkinetik, muligvis fordi antallet af BAM-specifikke nedbrydere i forvejen var relativt højt i dette sediment, som følge af konstant dichlobeniltilførsel og BAM-forurening over en længere årrække, hvilket kunne resultere i en hurtig nedbrydning af BAM uafhængigt af den initialkoncentration, der benyttes i laboratorieforsøgene.

Nedbrydningsforsøgene viser, at BAM mineraliseres til  $\text{CO}_2$  hovedsagelig i den øverste meter af den umættede zone. Påvisning af 2,6-dichlorbenzoesyre i to ud af tre undersøgte sedimenter viser endvidere, at der ved nedbrydningen af BAM kan dannes 2,6-dichlorbenzoesyre, som så formentlig nedbrydes videre til  $\text{CO}_2$ . Disse forsøg indikerer således, at fund af 2,6-dichlorbenzoesyre

kan være en indikator for nedbrydning af BAM. I nærværende projekt er rapporterede fund af 2,6-dichlorbenzoesyre gennemgået med henblik på at få et overblik over fordeling og hyppighed af fund i Danmark og fundenes (og dermed BAM-nedbrydningens) sammenhæng med geologi og arealanvendelse. Konklusionen er, at der er fund af 2,6-dichlorbenzoesyre ved flere BAM-forurenede lokaliteter, og at fundene hyppigst kan relateres til umættet zone, hvor nedbrydningen af BAM - ud fra laboratoriestudier - synes højere end for mættede forhold. Dette peger i retning af, at fund af 2,6-dichlorbenzoesyre skyldes nedbrydning af BAM under feltforhold. Sammenfattende er der for få undersøgelser og fund af 2,6-dichlorbenzoesyre til at præcisere sammenhænge til geologi og arealanvendelse.

Tidligere sorptionsstudier udført i "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002) viste, at BAM bindes relativt stærkt til reduceret moræneler i forhold til topjorder, sandede sedimenter og oxideret moræneler. Desorptionen af BAM er ikke tidligere undersøgt, og der er derfor i dette projekt udført en række sorptions- og desorptionsforsøg med reducerede lerjorde med henblik på at belyse, i hvilken grad sorberet BAM kan frigives fra reducerede morænelerssedimenter. Forsøgene viser, at BAM bindes relativt stærkt til reduceret moræneler, idet mindst 40% af den sorberede mængde BAM ikke umiddelbart desorberes igen. Resultaterne viser derfor, at desorption af BAM kun sker meget langsomt. Det betyder, at en modelleret transport af BAM gennem dæklag i virkeligheden vil foregå over en længere periode end forudsagt, idet modeller - inklusive den anvendte i nærværende projekt - typisk ikke kan håndtere langsom desorption eller en eventuel irreversibel sorption.

Fordampning af dichlobenil har været foreslået som en mulig proces, der kan have betydning for andelen af BAM, som nedsiver til grundvandet, og i nærværende projekt er der derfor udført et litteraturstudie om fordampning. Den tilgængelige litteratur om fordampning af dichlobenil er imidlertid gammel og mangelfuld, men de foreliggende data tyder ikke på en væsentlig fordampning af dichlobenil udbragt i Danmark. På trods af en relativt høj Henry's konstant, der kunne indikere en vis fordampning, synes en kombination af sorption til jord og produktformuleringen i form af granulat, der har været den langt overvejende anvendelsesform i Danmark, at reducere fordampningen. En eventuel fordampning af dichlobenil til atmosfæren skulle kunne måles i nedbør og/eller luft, idet dichlobenil er fotokemisk stabil og derfor næppe omdannes til BAM i hverken luft eller nedbør. Dichlobenil er dog kun fundet i begrænset omfang i nedbør, hvilket understøtter konklusionen om, at fordampningen af dichlobenil er stærkt begrænset, og uden betydning som fjernelsesmekanisme for danske forhold.

Med henblik på en fastsættelse af BAM-kilders fordeling og styrke er der i nærværende projekt gennemført en detailkortlægning af potentielle kilder til BAM i tre udvalgte værkstedsområder; 1) lerlokaliteten Søndersø By, 2) lerlokaliteten Søndersø Landområde (begge Fyn) samt 3) sandjordslokaliteten Bedsted Landområde på hedesletten i Sønderjylland. Kortlægningen af potentielle forureningskilder er hovedsagelig baseret på flyfotos fra 1967-1997, hvor dichlobenil blev anvendt. Kildestyrken for hver kortlagt kildetype er herefter vurderet ud fra forventet dosering, forventet behandlingshyppighed og forventet behandlet areal (procentvis andel af den potentielle kilde som reelt udgør en kilde). Samlet er der for byområdet beregnet en dosering inden for intervallet ca. 1,3-5,3 kg/år/km<sup>2</sup>, hvorimod landområderne må tildeles en mindre dosering i intervallet ca. 0,2-1 kg/år/km<sup>2</sup>. Den beregnede kildestyrke for land og by er opskaleret til det samlede forbrug på landsplan (den solgte

mængde på ca. 29 t/år) ud fra beregninger af det samlede areal af land og by i Danmark, og den beregnede kildestyrke for værkstedsområderne synes herved realistisk.

Med baggrund i ovenstående fornyede viden om dichlobenils og BAM's skæbne og kildestyrke er der i projektet opstillet massebalance for dichlobenil og BAM. Massebalancen er opstillet med henblik på at præcisere transportveje for BAM og kvantificere de forskellige massestrømme som grundlag for efterfølgende forbedrede estimater af fremskrivninger af BAM-forureningens varighed i grundvandet (ikke indeholdt i nærværende projekt). Den opstillede massebalance er udført i to trin. Dels ved en indledende konceptuel massebalance for dichlobenil og BAM baseret på typiske fundværdier på landsplan og dels ved en detaljeret massebalance for udvalgte værkstedsområder, som inkluderer modelsimuleringer.

Den indledende konceptuelle massebalance er opstillet med henblik på et groft skøn over de aktuelle mængder af dichlobenil og BAM i umættet og mættet zone samt de mængder af dichlobenil og BAM, der historisk har forladt grundvandet ved afstrømning og oppumpning. Massebalancen er opstillet med udgangspunkt i de kendte solgte mængder af dichlobenil i anvendelsesperioden samt tilgængelig litteratur vedrørende fund af stofferne i jord, grundvand og overfladevand på landsplan. Der er ikke inddraget nedbrydning af BAM i den konceptuelle massebalance. Den konceptuelle massebalancen viser, at den samlede skønnede mængde dichlobenil og BAM aktuelt tilstede i jord og grundvand samt historisk bortledt ved afstrømning/oppumpning udgør 8 – 51% (73 – 462 tons) af den solgte mængde dichlobenil. Der kan således kun redegøres for maksimalt 51% af den solgte mængde dichlobenil, hvilket indikerer, at der må være nogle betydelige fjernelsesprocesser for BAM og dichlobenil, som ikke er inddraget i den konceptuelle massebalance. Der vurderes at forekomme en betydelig mængde (op til godt 328 tons) dichlobenil og BAM i jord og vand over primært grundvand, svarende til mere end 95% af den aktuelt tilstedeværende masse. Til sammenligning vurderes der på nuværende tidspunkt kun at findes 1 – 17 tons BAM i primært grundvand.

Ud fra den indledende konceptuelle massebalance er der opstillet dels en konceptuel massebalance, og dels en detaljeret, modelbaseret massebalance for de samme tre værkstedsområder, hvor der er gennemført en detailkortlægning af kilder (Søndersø by, Søndersø landområde og Bedsted landområde). Til forskel fra beregningsprincippet i den konceptuelle massebalance bygger den modelbaserede massebalance ikke på målte dichlobenil- og BAM-koncentrationer i jord og grundvand. Jord og grundvandskoncentrationer beregnes i stedet alene ved modelsimuleringer, der kombinerer det kortlagte forbrugsmønster og belastningen med konsekvensberegninger af dichlobenils og BAMs spredning i jord og grundvand ud fra en dynamisk beskrivelse af nøgleprocesserne for stoffernes skæbne i tid og rum. I den modelsimulerede massebalance inddrages således projektets nye data vedrørende arealfordelt kildestyrke/spredningsmønster og nedbrydning af BAM. På dette grundlag vurderes, hvorvidt projektets nye data for BAM nedbrydning kan forklare underskuddet på massen af BAM i forhold til den doserede masse i den konceptuelle massebalanceberegning.

Sammenfattende viser massebalancerne for Søndersø og Bedsted værkstedsområder:

Uden hensyntagen til BAM-nedbrydning viser den konceptuelt estimerede og modelsimulerede massebalance samstemmende et betydeligt underskud af dichlobenil og BAM i jord og vand i forhold til den kortlagte behandling i værkstedsområderne. Underskuddet er mindre i den modelbaserede massebalance, fordi denne tager hensyn til den historisk højere koncentration i den overfladenære afstrømning, mens dette ikke er muligt i den konceptuelt estimerede massebalance, da der ikke findes historiske målinger for indholdet af dichlobenil og BAM (før 1995) i de enkelte dele af massebalancen.

Ved at inddrage BAM-nedbrydning viser den modelbaserede massebalance god overensstemmelse med det kortlagte forbrug af dichlobenil i værkstedsområderne. Det vil sige, at der ikke er massebalanceunderskud, når der i modelberegningerne tages hensyn til den viden om BAM-nedbrydning, som laboratorieforsøgene har bidraget med. Den modelberegnete nedbrydning af BAM redegør for stoffjernelse svarende til mellem 30-72% af den forbrugte mængde dichlobenil.

Ved at inddrage BAM-nedbrydning viser den modelbaserede massebalance for Sønder sø by og land (lerlokaliteterne) god overensstemmelse med de stofmængder i umættet zone, sekundært grundvand/dæklag og primært grundvand, der er beregnet ud fra monitoringsdata i jord og grundvand. Dette indikerer, at modellen giver en realistisk beskrivelse af BAM massestrømmene gennem jord og grundvand. Beregningerne viser, at der forekommer en betydelig mængde dichlobenil og BAM i lagene over det primære grundvand (14-18% af den anvendte mængde). Mængden i primært magasin udgør mindre end 3%. Dette resultat er endvidere i overensstemmelse med resultaterne fra den konceptuelt estimerede massebalance for landsplan.

For Bedsted værkstedsområde ses en noget anden fordeling af masserne. Størstedelen af nedsivningen i Bedsted værkstedsområde afstrømmer i henhold til modellen til vandløb, og den modelbaserede massebalance viser, at en væsentlig mængde BAM (60%) bortledes denne vej. Således kommer der i den modelbaserede massebalance til at restere en noget mindre stofmængde på 1% i umættet zone. Der er for Bedsted værkstedsområde mindre god overensstemmelse mellem den konceptuelt estimerede og modelsimulerede massebalance end for Sønder sø værkstedsområde. Afvigelserne vurderes dog at ligge inden for de usikkerheder, der må gælde for de anvendte koncentrationer i den konceptuelt estimerede massebalance og nøgleparametre i den modelsimulerede massebalance.

Der er udført en følsomhedsanalyse af den modelbaserede massebalance for at vurdere robustheden af massebalancen. Modelfølsomheden er vurderet, hvad angår mulige variationer i:

- Behandlingshyppighed med dichlobenil
- Deaktivering af dræn
- Nedbrydningsrate for BAM
- Tykkelse af den øvre reaktive zone
- Afstrømningsbidrag i byområdet (via kloak)
- Tykkelse af umættet zone for hedeslettelokaliteten

Følsomhedsanalysen viser, at der ved ændring af de udvalgte parametre inden for realistiske intervaller ses ændringer i massebalancen på generelt mellem en faktor 0,4 og 3 for de enkelte masser i massebalancen. Den mest følsomme parameter er som ventet nedbrydningsraten, og ved anvendelse af langsom-

mere nedbrydningsrater - svarende til observerede minimumsrater- reduceres den nedbrudte mængde BAM væsentligt til 2% af den beregnede masse. Tilsvarende viser følsomhedsanalysen, at såfremt det reaktive lag (fyldlagene) reduceres fra 1 m til kun 0,5 eller 0,25 m reduceres nedbrydningen med henholdsvis 30% og 60%. Dermed udvaskes der en større mængde BAM til dæklaget og videre i grundvandssystemet.

Når de generelle usikkerheder forbundet med beregningerne af både de konceptuelle og modelsimulerede massebalancer tages i betragtning, vurderes de kortlagte variationer i følsomhedsanalysen at være relativt små. Heraf følger, at de modelsimulerede massebalancer er relativt robuste ift. usikkerhederne forbundet med fastlæggelsen af de enkelte parametre, som indgår i beregningerne.

Generelt viser resultaterne fra den detaljerede massebalance, at der er god overensstemmelse mellem de modelbaserede massebalancer for de udvalgte værkstedsområder og de konceptuelle massebalancer beregnet ud fra monitoringsdata i jord og grundvand. Samlet viser resultaterne derfor, at projektets fornyede datagrundlag for dichlobenil og BAM's skæbne i jord og vand samt den anvendte modelopsætning giver et konsistent og brugbart udgangspunkt for at gennemføre en fremtidig egentlig validering af de fremskrivninger af udviklingen i koncentrationer og varigheder af BAM-forureninger, der er foretaget i det tidligere projekt "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002).

Sammenholdt med de forudsætninger og antagelser, der er gjort for de udførte varighedsanalyser i "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002) foreligger der med nærværende projekts resultater ny viden om fordampning, sorption, nedbrydning, overfladeafstrømning samt kildestyrke og herudfra mere præcist estimerede massestrømme. Herudover er den anvendte modelmetode forbedret, idet der tages hensyn til umættede forhold og benyttes arealfordelte data for vandbalance og lertykkelse, hvilket ikke var tilfældet for modelmetoden anvendt i "Pesticider og Vandværker". I "Pesticider og Vandværker" blev der ikke regnet med nedbrydning af BAM, og for at få massebalancen til at stemme blev forudsat, at 50% af den tilførte mængde dichlobenil er afskyllet fra terræn til kloak. Til sammenligning viser nærværende projekt ved den modellerede massebalance, at 40% (Bedsted; hedeslettemagasin) og 77-84% (Søndersø By og Land; lerområder) af den tilførte dichlobenil mængde er fjernet ved nedbrydning og overfladisk afstrømning. Men herudover viser beregninger for hedeslette området, at en meget stor del (61%) af den tilførte mængde dichlobenil afstrømmer til vandløb, hvilket ikke er inddraget i de tidligere udførte varighedsmodelleringer for sandområder. Med baggrund i de nye antagelser om nedbrydning og afstrømning kan der således både for ler og for sandområder forventes en kortere varighed og lavere koncentrationer i grundvandet sammenlignet med de tidligere vurderinger.

For vandforsyningerne indebærer de fornyede estimater af den modellerede massebalance med inddragelse af nedbrydning i umættet zone således, at varigheden af BAM-forureningen i primære magasiner vil være kortere end hidtil modelleret. Ved massebalancerne er det dog vist, at der stadig "hænger" en stor mængde stof (dichlobenil og BAM) i umættet zone – specielt på lerlokaliteter. Idet den hurtige nedbrydning (med halveringstider på typisk under 1 år) alene synes knyttet til den øverste del af umættet zone (indenfor den øverste meter), vil massen af BAM i den dybereliggende del af dæklagene – også qua den betydelige sorption i disse lag - kun meget langsomt fjernes eller ned-

sive til det underliggende grundvandsmagasin. Da der i nærværende projekt (og andre projekter) ikke er påvist nedbrydning af BAM i dybereliggende dæklag og forurenede grundvandsmagasiner, vil denne masse med stor sandsynlighed ikke blive fjernet ved nedbrydning. Den fremtidige koncentrationsudvikling vil således være et spørgsmål om den tilførte masse af BAM fra umættet zone vil være større eller mindre end den tilsvarende fjernelse af stof ved oppumpning eller afstrømning.



# Summary and Conclusions

The present project is a follow-up on the project "Pesticides and Waterworks" (Miljøstyrelsen, 2002). The purpose of the project is to provide further documentation regarding the fate of the metabolite BAM in soil and groundwater in order to evaluate the extent and duration of BAM contamination in aquifers and thereby the consequences for the waterworks. New knowledge regarding the fate of BAM (sorption and degradation) and the applied mass of the mother compound dichlobenil has therefore been obtained. Furthermore, the literature was reviewed, to evaluate the importance of evaporation for the removal of dichlobenil. The new data regarding sorption, degradation, evaporation and applied dichlobenil was included in mass balances to quantify the mass of dichlobenil and BAM in soils and waters.

One of the most important parameters for the duration of the BAM contamination is the degradation of BAM. Therefore the degradation of  $^{14}\text{C}$ -labeled BAM was investigated in both uncontaminated and in contaminated sediments, where microorganisms may have been adapted to BAM. The results show that BAM is microbially degraded in the upper meter below surface (mbs), whereas the degradation potential is limited below 1 mbs (average half-life 61 years). BAM is degraded much more easily in the contaminated sediments than in the uncontaminated sediments. Furthermore, in the upper meter below surface the degradation of BAM is faster in the investigated contaminated sandy sediments (average half-life 0.33 years) than in the contaminated clayey till sediments (average half-life 24 years).

Degradation experiments with different initial concentrations showed no ambiguous relation to degradation rates. In the contaminated clayey till sediments the degradation rates increase with increasing BAM concentrations, which indicates that the degradation of BAM is controlled by growth kinetics. High BAM concentrations may cause growth of specific BAM degraders, which thereby increases the degradation. This indicates that, due to differences in the applied mass and subsequent sediment concentrations at locations where dichlobenil has been applied, the degradation rate may have varied over time. In contrast, the degradation rate is independent of the initial concentration in the sediments from the contaminated sandy location (Eskærhøjvej). Growth kinetics has therefore not been observed in this sediment, maybe because the number of specific degraders was high already before the addition of BAM, due to a long historical duration of dichlobenil and BAM contamination.

The degradation experiments demonstrate that BAM is mineralised to  $\text{CO}_2$ , primarily in the upper meter of the unsaturated zone. The detection of 2,6-dichlorbenzoic acid in two out of three sediments shows that BAM is degraded to 2,6-dichlorbenzoic acid and further to  $\text{CO}_2$ . Detections of 2,6-dichlorbenzoic acid in the field may therefore indicate BAM degradation. Survey data of 2,6-dichlorbenzoic acid were reviewed, in order to get a general view over the distribution and frequency of detections in Denmark (and thereby the degradation of BAM) and possible correlation to geology and land use. The review shows that 2,6-dichlorbenzoic acid was detected at BAM-contaminated locations, and the detections can frequently be related to the



unsaturated zone, where also the degradation experiments in the laboratory have shown degradation of BAM. This does indeed indicate that detection of 2,6-dichlorbenzoic acid may be evidence of BAM degradation under field conditions. The survey data for 2,6-dichlorbenzoic acid were, however, too limited to correlate the detections to geology and land use.

Desorption of BAM has not been investigated before, and sorption and desorption were investigated in reduced clayey till sediments. The results demonstrate that BAM is relatively strongly adsorbed to the reduced sediments, because more than 40% of the adsorbed BAM did not desorb during the experiment. These results therefore illustrate that desorption of BAM only occurs very slowly. As a consequence, the transport of BAM through the clayey till layers covering the aquifers will be longer than predicted, because slow desorption or irreversible sorption are not yet incorporated in models.

Evaporation of dichlobenil has been proposed to be an important transport process, which will reduce the mass of BAM percolating to the ground water. In this project a review of evaporation of dichlobenil showed that the literature is old and insufficient, but the data do indicate that evaporation of dichlobenil is limited under Danish weather conditions. Although dichlobenil has a relatively high Henry's constant, which may indicate a risk of significant evaporation, a combination of the strong sorption to soil and the product being formulated as granulate, which is the dominant formulate used in Denmark, seems to reduce the evaporation. If dichlobenil evaporated significantly to the atmosphere it would be detectable in precipitation and/or air, because dichlobenil is photochemically stable and hardly degrade to BAM in precipitation and air. The detections of dichlobenil in precipitation is also very limited, which does indeed support the conclusion that the evaporation of dichlobenil is limited and without importance for the removal of dichlobenil under Danish conditions.

In order to determine the distribution pattern of applied dichlobenil, areas where dichlobenil possibly has been applied were mapped in detail at three sites: 1) The clayey site: the town of Sønderød, 2) the clayey site: non-urban areas of Sønderød (both Funen), and 3) the sandy site Bedsted which is a moorland plain located in the south of Jutland. The mapping is based on ortho photos from the period where dichlobenil was used (1967-1997). The applied mass of dichlobenil is subsequently evaluated from expected applied dose, expected frequency of application, and expected application area (percentage of the area where dichlobenil has possibly been applied, and which then actually constitutes a source). For the site the town of Sønderød the applied mass was calculated to be between 1.3 and 5.3 kg/year/km<sup>2</sup>, whereas the calculated mass at the two non-urban sites (Sønderød and Bedsted) was between 0.2 and 1 kg/year/km<sup>2</sup>. The calculated mass was scaled up to the total amount of dichlobenil applied in Denmark from calculations of the total treated area in Denmark, and this estimate was compared to the amount actually sold (29 t/year). From this comparison, the calculated applied mass at the sites seems realistic.

A mass balance was established based on the new data regarding the fate of BAM and dichlobenil and the calculated applied mass of dichlobenil, in order to elucidate the distribution patterns and the mass flows of dichlobenil and BAM in top layers, in the clayey till layers covering the aquifers, and in the aquifers. Another purpose of establishing the mass balance was to estimate the

duration of the BAM contamination in the aquifers (however, this is not part of the present project).

The mass balance was calculated using two different methods: 1) a conceptual mass balance, where the mass was calculated based on typical survey concentrations in soils and groundwater, and 2) a detailed mass balance, where the mass was calculated based on model simulations.

The conceptual mass balance is a rough estimate of the actual mass of dichlobenil and BAM in Denmark in the unsaturated and the saturated zone, as well as an estimate of the mass of dichlobenil and BAM which historically has been removed from the groundwater by run-off and pumping. The mass balance was calculated based on the total mass of dichlobenil sold in Denmark and Danish survey data regarding concentrations of dichlobenil and BAM in sediments, pore and groundwater, and surface water. Degradation of BAM was not considered in the conceptual mass balance. The conceptual mass balance estimated the actual mass of dichlobenil and BAM in soil and water and the historical mass removed by run-off and pumping to be between 8 and 51% (73 – 462 tons) of the total mass of dichlobenil sold. Therefore the conceptual mass balance indicates that not all removal processes for BAM and dichlobenil have been considered, since the mass balance maximum only accounts for 51% of the mass of dichlobenil sold. However, the conceptual mass balance shows that a significant mass of dichlobenil and BAM (up till 328 tons) is present in the layers above the aquifers, since more than 95% of the present mass is found in these layers. In comparison only 1-17 tons are in the aquifers at present.

On the basis of the conceptual mass balance for Denmark, both a conceptual mass balance and a model-based mass balance have been calculated for the three sites, where the distribution and mass of dichlobenil applied have been mapped (the town of Sønderød, non-urban areas of Sønderød and Bedsted). In contrast to the conceptual mass balance, the model-based mass balance does not use the actual concentrations of dichlobenil and BAM measured in sediments and waters. Instead the mass balance is solely based on model simulations, which combine the application of dichlobenil with a dynamic description of the transport of dichlobenil and BAM from the key processes regarding the fate of the compounds. The model-based mass balance includes new data regarding the application of dichlobenil distributed by area and the degradation of BAM. On this basis it is evaluated whether the new data on degradation of BAM can explain the mass deficit indicated in the conceptual mass balance.

In general, the conclusions from the mass balances for the three sites, the town of Sønderød, non-urban Sønderød and Bedsted are:

Disregarding BAM-degradation, the conceptual estimated and the model-based mass balance show concurrently that there is a significant mass deficit of dichlobenil and BAM in sediments and waters, compared to the mass applied at the three sites. The deficit is less in the model-based mass balance, because this mass balance includes calculation of the higher concentrations seen historically in surface run-off, whereas the conceptual mass balance is based on concentrations in run-off waters measured after the period where dichlobenil was used.

By including BAM-degradation, the model-based mass balance shows good agreement between the mass of dichlobenil applied at the three sites and masses calculated. When including the degradation rates from the degradation experiments, there is no mass deficit. The model-simulated degradation of BAM accounts for 30-72% of dichlobenil applied.

By including BAM-degradation, the masses in the unsaturated zone and the aquifer at the town of Søndersø and non-urban areas of Søndersø (clayey till locations) calculated on the basis of the model-based mass balance are in good agreement with the masses calculated on the basis of the conceptual mass balance based on survey data in sediments and waters. This indicates that the model-based mass balance gives a realistic description of the transport of masses in sediment and groundwater. The calculation shows that there is a significant mass of dichlobenil and BAM in the layers covering the aquifer (14-18% of the total amount of dichlobenil applied). The mass in the aquifer is less than 3% of the dichlobenil applied. The results are consistent with the conceptual mass balance for Denmark.

The distribution of the masses was different in the mass balance for the sandy site (Bedsted), where the major part of the applied mass is run-off to streams. According to the model-based mass balance 60% of the applied mass is drained this way. Consequently, the mass remaining in the unsaturated zone is only 1% according to the model-based mass balance. For the site Bedsted the model-based mass balance and the conceptual-based mass balance is less consistent than at the two other sites. However, the differences between the mass balances are estimated to be within the deviations of the concentrations used in the conceptual estimated mass balance and the key parameters used in the model based mass balance.

A sensitivity analysis of the model-based mass balance was performed to evaluate the deviation on the results. The sensitivity in the model is evaluated regarding variations in:

- Frequency in application of dichlobenil
- Draining
- Degradation rates for BAM
- Thickness of the upper reactive zone regarding degradation.
- Surface run-off (through sewer)
- Thickness of the unsaturated zone for the moor land location

The sensitivity analysis shows that changes in the selected parameters within a realistic interval cause deviations in the mass balance ranging between a factor 0.4 and 3. The most important parameter is, as expected, the degradation rate for BAM. By using slower degradation rates, corresponding to the observed minimum rates, the mass of BAM degraded reduces significantly to 2% of the calculated mass. Similarly, the sensitivity analysis shows that by reducing the thickness of the reactive zone from 1m to only 0.5 m or 0.25 m, the mass of BAM degraded is reduced 30 and 60%, respectively. In this case a larger mass of BAM is drained to the clayey till layers covering the aquifers and further transported to the groundwater system.

When the deviations on all the parameters in the calculation of both the conceptual mass balance and the model-based mass balance are taken into account, the variations in the model based on the sensitivity analysis seem to be

relatively limited. The model-based mass balance is therefore relatively robust due to the large deviations on the input parameters.

In general, the mass balances at the three sites show good agreement between the model-based mass balance and the conceptual-based mass balance calculated based on the survey data for sediment and groundwater in the areas. Therefore the results demonstrate that the simulated model used and the basis data for the fate of dichlobenil and BAM are consistent and useful for performing a validation and a calculation of the duration of the BAM contamination in the ground water, as performed in the previous project "Pesticides and Waterworks" (Miljøstyrelsen, 2002).

Compared to the assumptions made regarding the calculations of the duration of BAM contaminations in the project "Pesticides and Waterworks" (Miljøstyrelsen, 2002) this project contributes new knowledge regarding evaporation, sorption, degradation, surface run-off and the distribution pattern of applied dichlobenil and hence more accurate mass flow estimates. Further, the type of model applied has been improved with regard to unsaturated zone conditions and the use of data for the water balance and thickness of the clayey till layer distributed by area, which not was the case with respect to the model used in "Pesticides and Waterworks". In "Pesticides and Waterworks" degradation of BAM was not accounted for and to adjust the mass balance, it was assumed that 50% of the amount of dichlobenil applied ran off from terrain surface to sewer drain. In comparisons the model-based mass balance in this project shows that 40% (Bedsted, sandy site) and 77-84% (the town of Søndersø and non-urban areas of Søndersø, clay sites) of the amount of dichlobenil applied is removed by degradation and surface run-off. For the sandy site (Bedsted) baseflow also accounted for a large amount (61 %) of the dichlobenil applied. Baseflow was not included in the model calculations for sandy aquifers in "Pesticides and Waterworks". Compared to the previous calculations these new assumptions (degradation, run-off and baseflow) will probably result in lower groundwater concentrations and shorter duration of BAM contaminations for both clay and sandy sites.

With regard to the waterworks the renewed estimates of the modelled mass balance covering degradation in unsaturated zones imply that the duration of the BAM contamination in primary aquifers will be shorter than previously found by modelling. The results of the mass balance show that a significant mass of dichlobenil and BAM is present in the unsaturated zone – mainly on locations with clay. As the fast degradation (with a half-life less than one year) seems solely associated with the upper part of the unsaturated zone (within the top one meter), the mass of BAM located in the deeper part of the cover layers – also due to the substantial sorption in these layers – will only be removed very slowly or be transported to the underlying groundwater aquifer. Because this project (and other projects) have not identified degradation of BAM in the deeper cover layers and groundwater aquifers, it is not likely that this mass will be removed by degradation. Hence, the future development in concentrations of BAM is then a question of whether the mass of BAM applied from unsaturated zones is more or less than the corresponding removal of mass by pumping or run-off.

# 1 Indledning

## 1.1 Baggrund

Miljøstyrelsen har ved udbudsbekendtgørelse af 16. juni 2003 udbudt projektet – Undersøgelse af BAM's skæbne i grundvand.

Baggrunden for projektet er tidligere projekter om BAM udført i perioden 1999-2002, heriblandt "Pesticider og Vandværker" udført i perioden 1999 – 2002 (Miljøstyrelsen, 2002). Undersøgelser heri viste, at dichlobenil blev tilbageholdt i de øvre jordlag, hvorpå dichlobenil blev nedbrudt til BAM, der blev udvasket til grundvandszonen. I grundvandszonen kunne der ikke påvises nogen betydende nedbrydning af BAM, og der blev konstateret ingen eller langsom nedbrydning i den umættede zone.

Der blev endvidere i dette projekt gennemført modelberegninger af konsekvenserne for seks geologiske hovedtyper. Beregningerne viste, at BAM-forureningen kan udgøre et udbredt og langvarigt forureningsproblem for vandværkerne i Danmark, og at der i grundvandet vil kunne påvises koncentrationer over grænseværdien for drikkevand på 0,1 µg/l i store områder af landet de næste 20-100 år. Modelberegningerne blev gennemført under forudsætning af, at BAM ikke nedbrydes. Med den anvendte forudsætning tegnede beregningerne således det mest kritiske forløb af BAM-forureningens omfang og varighed.

Projektet "Pesticider og Vandværker" pegede imidlertid på en række områder, hvor der manglede tilstrækkelig viden om BAM's spredning og skæbne i jord- og grundvandsmiljøet.

## 1.2 Overordnet formål

Det overordnede formål med nærværende projekt er yderligere at undersøge BAM's skæbne i jord og grundvand, for med større sikkerhed at kunne vurdere konsekvenserne af BAM forureningen for grundvandet og den danske vandforsyning.

Projektet er bygget op omkring fokusområderne:

### 1. Nedbrydning og sorption af BAM.

Selv en meget langsom nedbrydning vil markant kunne reducere de negative konsekvenser for Danmarks vandforsyning af den tidligere benyttelse af dichlobenil. Enkelte tidligere undersøgelser har peget på, at der kan ske nedbrydning af BAM i umættet zone, og der er således behov for at gennemføre yderligere undersøgelser for at belyse dette forhold. Eventuel irreversibel sorption af BAM vil endvidere kunne mindske den andel af BAM, der udvaskes til grundvandet, hvorfor formålet er at undersøge, om sorptionen sker reversibelt.

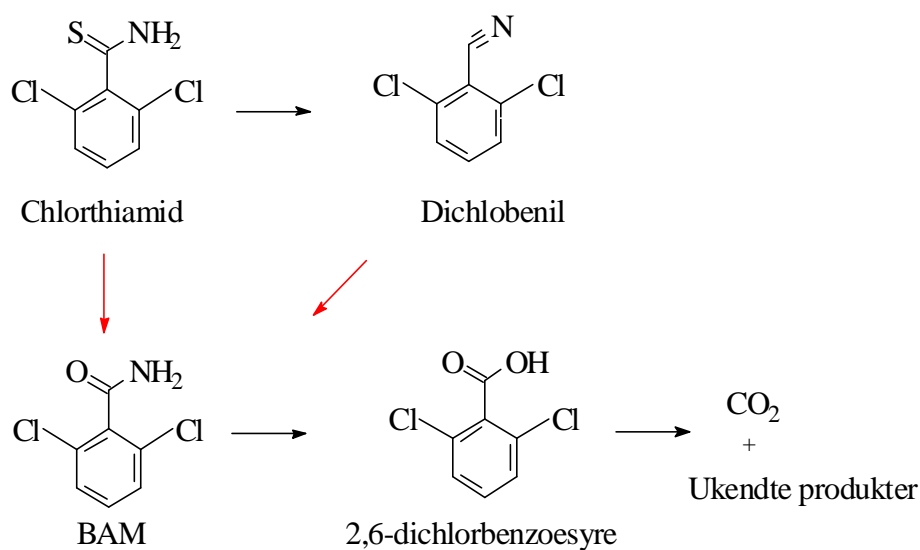
2. Massebalance for dichlobenil og BAM.  
Formålet hermed er at fastlægge de mulige transportveje for dichlobenil og BAM og at kvantificere de forskellige massestrømme. Det har været påpeget, at fordampning af dichlobenil kunne være en betydelig fjernelsesproces for dichlobenil, hvorfor viden om forekomst og størrelse af fordampningen belyses i projektet. Den opstillede massebalance kan bruges som grundlag for efterfølgende forbedrede estimater af fremskrivninger af BAM-forureningens varighed i grundvandet. Sådanne fremskrivninger er altså ikke en del af nærværende projekt.

## 2 Vidensgrundlag

### 2.1 Forbrug og anvendelse af totalukrudtsmidlerne Prefix og Casoron

BAM (2,6-dichlorbenzamid) er nedbrydningsprodukt fra moderstofferne dichlobenil og chlorthiamid (jf. figur 2.1).

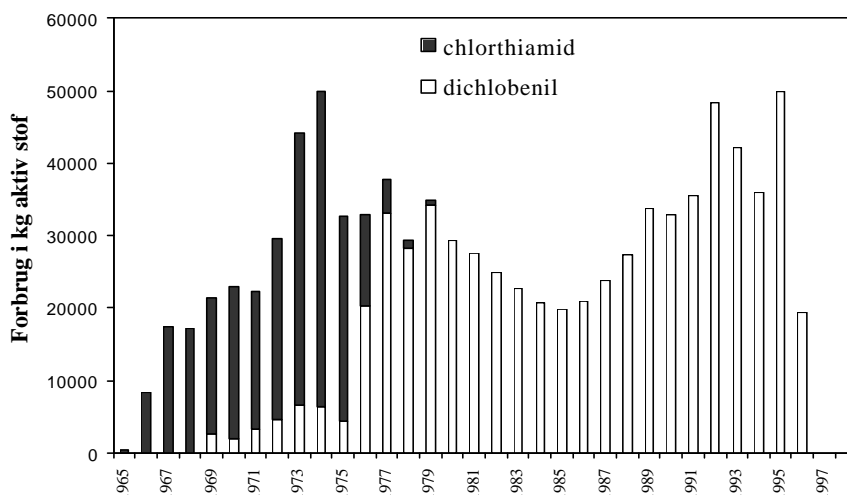
Figur 2.1 Nedbrydningsveje for chlorthiamid, dichlobenil og BAM



Moderstofferne blev introduceret som herbicider i henholdsvis 1960 og 1963 af firmaerne Philip-Duphar, Amsterdam og Shell Limited, London. Begge herbicider har været solgt til brug på udyrkede arealer, i frugtplantager og under prydræer og prydbuske. Chlorthiamid blev i Danmark solgt som Prefix i perioden 1965-1980, mens dichlobenil blev solgt i handelsprodukterne Casoron G, Prefix G og Prefix Garden i perioden 1970-1997 (Miljøstyrelsen, 1997a). Salg af dichlobenil blev forbudt i Danmark i 1997.

Det årlige salg af chlorthiamid og dichlobenil i Danmark i perioden 1965-1997 er vist på figur 2.2. Det gennemsnitlige forbrug af de to stoffer i denne periode var 29.000 kg per år.

Figur 2.2 Forbrug af chlorthiamid og dichlobenil opgjort på basis af salg i perioden 1965-1997.



Ifølge Miljøstyrelsen har doseringen af dichlobenil været mellem 4 og 30 kg aktivstof pr. ha., med en skønnet typisk dosering på ca. 20 kg aktivstof pr. ha (Miljøstyrelsen, 1997a). Doseringen af chlorthiamid har formentlig været af samme størrelsesorden.

### Om brugen af Casoron G og Prefix G:

- uddrag fra udgivelsen "Planteværn '93". De to stoffer blev forbudt i 1997

#### Casoron G:

Aktivstof: Dichlobenil: 6,75%

Skal bruges under frugttræer og frugtbuske efter frugtplukning og indtil første maj.

Virkning: Casoron G er et meget bredtvirkende ukrudtsmiddel i granulatform til udstrøning. Anvendelse: Udstrøes ved lav temperatur på fugtig jord før regn. Midlet flyder ikke i jorden og trænger ikke længere ned end 7 - 10 cm. Udyrkede arealer: Gårdspladser, industrianlæg, sportsanlæg, vejkanter, fortove og havegange. Frugt og bærkulturer: I æble- og pæreplantager samt ribs- og solbærbeplantninger kan der behandles med 80 - 100 kg Casoron G pr hektar i det tidlige forår. Små træer og prydbuske: 40 - 60 kg Casoron G pr. hektar.

#### Prefix G:

Aktivstof: Dichlobenil: 6,75%

Virkning: Bekæmper de mest almindelige ukrudtsarter. Spredes i granulatform. Bedst virkning ved udspreddning før regn. Bør ikke anvendes i eller omkring væksthuse. Anvendelse: Totalukrudtsbekæmpelse og ukrudtsbekæmpelse i æble, pære, frugtbuske, løvfældende træer og busketter.

Behandling: Prefix G trænger ikke længere end 7 - 10 cm ned i jorden og giver mulighed for udstrøelse under træer og buske med dybereliggende rødder.

Dosering: Udyrkede arealer: 100 - 200 kg/ha, æble- og pæretræer med mere: 60 - 80 kg/ha.

Statens Planteavlsvforsøg har fra 1991 og frem anbefalet en lavere dosering på udyrkede arealer i intervallet 6,75-13,5 kg aktiv stof pr. ha. (svarende til en dosering med de granulerede ukrudtsmidler på 100-200 kg/ha). I tekstboksen ovenfor er refereret vejledningen i brug af Casoron G og Prefix G fra "Planteværn '93". Som det fremgår, har begge ukrudtsmidler været på granulatform med anbefalet udstrøning før regn.



## 2.2 Fund af dichlobenil og BAM i jord og grundvand

Ved den tidligere udbredte anvendelse af totalukrudtsmidlerne Prefix og Casoron er moderstoffet dichlobenil blevet spredt på en række arealer indenfor land- og byområder. Prefix og Casoron har ikke været anvendt til decideret landbrugsdrift (ukrudtsbehandling på marker), men har været anvendt på gårdspladser/indkørsler til landbrugsbedrifterne. I landområder kan frugtplantager, gartnerier og planteskoler ligeledes udgøre kilder til BAM-forurening. I byområder er forbruget af Prefix og Casoron relateret til villa-kvarterer, boligforeninger, sportsanlæg, skoler, veje, stier, rekreative områder mm. (Miljøstyrelsen, 2002).

I Miljøstyrelsens projekt "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002) viste undersøgelser udført i perioden 2000-2001, at der fortsat kunne findes dichlobenil og BAM i jorden på arealer, hvor Prefix og Casoron har været anvendt. Gennemsnitskoncentrationen af dichlobenil inden for den øverste meter lå på ca. 55 µg/kg. I jordprøverne blev der ofte også detekteret BAM (om end i lavere koncentrationer end dichlobenil), hvilket viste, at dichlobenil blev omdannet til BAM i topjorden. Undersøgelser af udvalgte kilder på morænelokaliteter viste, at BAM kunne findes i porevand fra dybere jordlag (ned til 3-4 m u.t.) ligesom nedbrydningsproduktet fra BAM, 2,6-dichlorbenzoesyre oftest ligeledes kunne detekteres i porevandet. Der synes således fortsat at nedsive BAM fra kilderne. Undersøgelseserfaringer fra "Pesticider og Vandværker" samt datagennemgang af øvrige undersøgelsesresultater (som er sammenfattet i afsnit 8.3) viser, at BAM ligeledes kan findes i sekundære magasiner under dichlobenil behandlede arealer, og at BAM-koncentrationerne typisk ligger i intervallet 0,01-10 µg/l.

BAM har ligeledes i stort omfang at have nået de primære grundvandsmagasiner. Således viser "Grundvandsovervågningen 2003" (GEUS, 2004c), at i 20,5% af 5.681 analyserede vandværksboringer (i perioden frem til 2003) er der påvist indhold af BAM. I 5,6% af boringerne er der konstateret fund over grænseværdien på 0,1 µg/l. Dichlobenil er til sammenligning kun konstateret i 0,9% af 4.365 undersøgte boringer. Ovennævnte høje fundprocenter af BAM i vandværksboringer viser med al tydelighed, hvor stort et problem BAM-forureningen er for den danske vandforsyning.

## 2.3 Nedbrydning og sorption

For at vurdere transportveje og varighed af forureninger med BAM og moderstoffet dichlobenil er det nødvendigt at have kendskab til stoffernes omsætning og transport i jord og grundvand. I forbindelse med Miljøstyrelsens projekt "Pesticider og Vandværker" blev der derfor udført en række sorptions- og nedbrydningsforsøg, som detaljeret er beskrevet i Clausen et al. (2002). Endvidere blev der udført en række feltundersøgelser af aktuelle indhold af dichlobenil, BAM og 2,6-dichlorbenzoesyre (potentielt nedbrydningsprodukt fra BAM) i jord, porevand og grundvand ved forskellige dichlobenilbehandlede lokaliteter (Ludvigsen, 2002), så resultater fra laboratorieundersøgelserne kunne sammenholdes og tolkes i forhold til felldata.

Laboratorieundersøgelserne viste, at i den øverste meter under terræn omsættes dichlobenil relativt hurtigt (halveringstider mellem 0,4-0,6 år), og sammenholdt med de lave feltkoncentrationer af dichlobenil i topjorden ved kilderne (typisk under 100 µg/kg) må det konkluderes, at hovedparten af den udbredte mængde dichlobenil er omdannet til BAM. Laboratorieundersøgel-

serne viste, at dybere end 4 m u.t. var nedbrydningen af dichlobenil ubetydelig ( $DT_{50} > 40$  år), men idet dichlobenil sorberes kraftigt specielt til reducerede lerjorder, vurderes dichlobenil ikke i sig selv at udgøre en udbredt trussel for grundvandet. Sorptions- og nedbrydningsforsøgene viste endvidere, at BAM ikke tilbageholdes væsentligt i sandede og overfladenære sedimenter, hvilket stemmer overens med feltobservationer, hvor BAM kun sjældent påvises i overfladenære sedimenter.

De tidligere nedbrydningsforsøg med BAM viste, at potentialet for nedbrydning af BAM i grundvandsmagasiner er særdeles begrænset, idet der inden for en forsøgsperiode på 436 døgn ikke blev detekteret signifikant nedbrydning af BAM (Clausen et al., 2002). Imidlertid er de tidligere undersøgelser udført med grundvandssedimenter og grundvand, som ikke indeholdt BAM, og som sandsynligvis aldrig har været påvirket af hverken dichlobenil eller BAM. En effekt af en mulig mikrobiel adaptation er derfor ikke belyst ved de tidligere forsøg, selvom den mikrobielle adaptation kan være en forudsætning for nedbrydning af pesticider i grundvandssedimenter.

Nedbrydningsforsøgene (Clausen et al., 2002) påviste en signifikant nedbrydning af BAM i de øverste jordlag (0-0,75 m u.t.), idet der blev dannet  $^{14}CO_2$  fra den tilsatte  $^{14}C$ -mærkede BAM. De undersøgte sedimenter var udtaget fra lokaliteter, hvor der ikke havde været anvendt dichlobenil. Resultaterne viste derfor, at bakterier der normalt lever i den øverste meter under terræn er i stand til at nedbryde BAM. Hvis den mikrobielle nedbrydning af BAM er vækstbetinget, kan det forventes, at nedbrydningen vil forløbe langt hurtigere i sedimenter, som forudgående har været forurenet med BAM. Dette er for nyligt blevet bekræftet, idet der i topjorden fra en forurenet lokalitet i Hvidovre blev nedbrudt mere end 60% af den tilsatte mængde BAM inden for en periode på 35 dage, mens der ikke blev detekteret nedbrydning af BAM i sedimentprøver fra tre landbrugsjorde, der ikke tidligere havde været eksponeret for stoffet (Holtze et al., 2004). For at vurdere varigheden af BAM-forureningen er det derfor særdeles vigtigt, at effekten af en mikrobiel adaptation også i den dybere del af den umættede zone fastlægges.

Sorptionsforsøg har vist en signifikant høj sorption af BAM i reducerede lerjorder (Clausen et al., 2002). Der blev imidlertid ikke undersøgt for desorption, og det er derfor uvist, om sorptionen til reducerede lerjorde er fuldstændig reversibel, som antaget i de hidtil udførte modelleringer af pesticidudvaskning. En mulig irreversibel sorption af BAM fra reducerede lerjorder kan derfor også influere på varigheden af BAM-forureningen.

Omsætningsvejen for BAM til  $CO_2$  via 2,6-dichlorbenzoesyre har været diskuteret i litteraturen. Enkelte udenlandske studier har påvist små mængder af 2,6-dichlorbenzoesyre i forbindelse med nedbrydning af BAM (Nimmo og Verloop, 1975; Miyazaki et al., 1975; Heinonen-Tanski, 1981), hvorimod andre studier ikke har detekteret 2,6-dichlorbenzoesyre (Beynon og Wright, 1968; Briggs og Dawson, 1970). Det er dog den generelle opfattelse, at decarboxylering af 2,6-dichlorbenzoesyre er en forholdsvis hurtig proces, hvilket kan være årsag til den manglende (eller meget lille) detektion af stoffet ved laboratorieforsøg (udført i udlandet) og til en vis grad tillige ved feltundersøgelser. Feltundersøgelser påviste dog 2,6-dichlorbenzoesyre i porevand i umættet zone på en række BAM-forurenede lokaliteter (Ludvigsen, 2002), hvilket kan afspejle omsætning af BAM. Nogle grundvandsundersøgelser har fundet 2,6-dichlorbenzoesyre, hovedsagligt i sekundært grundvand, hvorimod andre undersøgelser ikke har fundet 2,6-dichlorbenzoesyre. I enkelte boringer fra

grundvandsovervågningen er der ligeledes fundet 2,6-dichlorbenzoesyre (GEUS, 2003). Der er således behov for yderligere at belyse, om feltindikationerne reelt afspejler en nedbrydning, som af en eller anden årsag ikke tilsvarende detekteres i laboratorieforsøg.

#### 2.4 Massebalance for dichlobenil og BAM

Projektet "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002) identificerede behov for yderligere at undersøge massebalancen for dichlobenil og BAM for at få præciseret andelen af BAM, som infiltrerer til grundvandet. Følsomhedsanalyser af massebalanceforholdene viste samlet, at massebalancen havde stor betydning for de resulterende koncentrationer i grundvandsmagasinet (Jørgensen og Kistrup, 2002).

Modelsimuleringerne i "Pesticider og Vandværker" var baseret på, at 50% af det BAM, som dannes ved omsætning af dichlobenil, ikke infiltrerer til grundvandet, men i stedet dræner til kloak eller via anden transportvej fjernes og derfor ikke nedsiver gennem jordlagene (Jørgensen og Kistrup, 2002). Andelen af BAM på 50%, som ikke nedsiver, blev fastsat efter kalibrering af modellen overfor målte data, men må vurderes at være meget usikkert bestemt. Uden indregning af 50% fjernelse af BAM i modelberegningerne ville de infiltrerende koncentrationer af BAM i grundvand ligge på mg/l niveau, hvilket ikke stemmer overens med de faktiske feltmålinger af porevand og grundvand, hvor der måles langt lavere koncentrationer på µg/l-niveau som nævnt i afsnit 2.2.

I forbindelse med modelberegningerne af konsekvenserne af BAM-forureningen (Jørgensen og Kistrup, 2002) blev der gjort en række antagelser om kildernes arealmæssige fordeling og kildestyrke. Er disse forudsætninger ikke realistiske, vil dette have betydning for de resulterende koncentrationer i grundvandsmagasinet. Der er således behov for en præciseret fastsættelse af kildernes fordeling og styrke.

De udførte modelsimuleringer og udførte følsomhedsanalyser (Jørgensen og Kistrup, 2002) pegede i retning af, at BAM's nedbrydning har stor betydning for den masse af BAM, som tilgår grundvandsmagasinet og dermed for varigheden af BAM-forureningen. En præcisering af nedbrydningen af BAM i umættet zone synes her essentiel for at kunne estimere andelen af BAM, der tilgår grundvandsmagasinet.

Fordampning af Prefix (og dermed dichlobenil) kunne være en mulig fjernelsesproces for dichlobenil (og dermed også BAM), selvom en vis andel af denne mængde i givet fald siden vil tilføres grundvandet via nedbør, men formentlig spredt ud over større områder i lavere koncentrationer. Såfremt fordampning af dichlobenil er en væsentlig proces, vil det betyde, at kildestyrken er mindre end antaget i de tidligere modelsimuleringer og varighedsanalyser (Jørgensen og Kistrup, 2002), og spredningsmønsteret vil være anderledes. Der blev imidlertid ikke på daværende tidspunkt indsamlet videnskabelig litteratur om fordampning af dichlobenil, hvorfor en gennemgang af eksisterende viden på området er nødvendig for at kvantificere fordampningens betydning for den samlede massebalance for BAM. Udover de nævnte parametre er der samlet et behov for at frembringe forbedrede data til brug for opstilling af en massebalance for BAM, som kan belyse fjernelsesprocesserne for dichlobenil og BAM fra det øjeblik, at dichlobenil er spredt på jordoverfladen som granulat (i form af Prefix eller Casoron).



# 3 Formål og undersøgelsesstrategi

Projektindholdet er opdelt i to delprojekter, henholdsvis delprojekt 1: Nedbrydning/sorption af BAM og delprojekt 2: Massebalance for BAM.

## 3.1 Delprojekt 1. Nedbrydning/sorption af BAM

Som opfølgning på "Pesticider og Vandværker". Delprojekt nr. 3. Nedbrydning og sorption af dichlobenil og BAM - Litteraturopsamling samt laboratorieforsøg" (Clausen et al., 2002) er formålet med delprojekt 1 at undersøge nedbrydning og sorption/desorption af BAM i umættet zone. Endvidere er der udført enkelte forsøg med mættede, forurenede grundvandssedimenter for at undersøge effekten af en mulig mikrobiel adaptation på nedbrydningen i et grundvandsmagasin. De specifikke formål er, at:

- bestemme nedbrydningsrater for BAM i prøver fra geologiske hovedtyper i umættet zone.
- undersøge om nedbrydningen af BAM er afhængig af initialkoncentrationen.
- undersøge, om der i umættet zone forekommer en mikrobiel adaptation af BAM-specifikke nedbrydere, og i givet fald kvantificere effekten.
- undersøge de faktorer der styrer nedbrydning af BAM i umættet zone ved at undersøge effekter af indhold af organisk stof og vandindhold.
- undersøge nedbrydningsveje for BAM (herunder specifikt at måle for dannelse af 2,6-dichlorbenzoesyre).
- undersøge, om BAM nedbrydes i aerobe forurenede grundvandssedimenter, hvor der har været mulighed for en mikrobiel adaptation, samt i givet fald at kvantificere nedbrydningen.
- undersøge om sorptionen af BAM til moræneler er irreversibel samt at kvantificere eventuelle desorptionsrater for BAM.

Strategien for at undersøge nedbrydning og sorption/desorption af BAM i umættet zone har været at udvælge lokaliteter i Danmark, som repræsenterer henholdsvis smeltevandssand og moræneler, hvorfra der i profiler er udtaget sedimentprøver og vand til nedbrydningsforsøg og sorptions-/desorptionsforsøg. For at belyse effekten af mikrobiel adaptation er der på to lokaliteter udtaget sediment fra to boreprofiler til 1-2 meter under grundvandsspejlet, hvor det ene boreprofil er udført i et kendt BAM forurenede område, og det andet boreprofil i et uforurenede område, men med en tilnærmelsesvis tilsvarende geologi.

Nedbrydningen af BAM i umættet zone er undersøgt ved at inkubere sediment med naturligt vandindhold og  $^{14}\text{C}$ -mærket BAM, hvorefter nedbrydningen er fulgt ved at måle den producerede mængde  $^{14}\text{CO}_2$  ved hjælp af en bafselde i hver enkelt inkubationsflaske. De målte nedbrydningsrater er korreleret til indhold af organisk stof, vandindhold og geologi, så effekter af variationer i indholdet heraf kan bestemmes. For at undersøge nedbrydningsraternes afhængighed af initialkoncentrationen er nedbrydningsforsøgene opsat med varierende BAM-koncentrationer. Nedbrydningsvejene for BAM er undersøgt ved at opsætte to parallelle forsøg, hvor en forsøgsrække tilsættes  $^{14}\text{C}$ -mærket

BAM, hvor mærkningen sidder i sidekæden, og den anden forsøgsrække til-sættes  $^{14}\text{C}$ -mærket BAM, hvor mærkningen sidder i ringstrukturen. Herved er det bestemt, om nedbrydningen af BAM er en total mineralisering, eller om det kun er sidekæden i BAM-molekylet, som nedbrydes.

Nedbrydningsforsøg med BAM fra øvre liggende grundvandsmagasiner er baseret på sediment udtaget fra tre BAM-forurenede områder, så en mulig adaptation inddrages i undersøgelserne. Nedbrydningsforsøgene er udført ved batch-inkubationer med sediment og grundvand, hvor der udover at måle koncentrationen af  $^{14}\text{C}$ -mærket BAM i vandfasen også er målt på den producerede mængde  $^{14}\text{CO}_2$ .

Desorptionen af BAM er undersøgt i reduceret moræneler udtaget fra fem lokaliteter. Desorptionen er kvantificeret ved hjælp af Freundlich parametre. Der er ikke tidligere udført desorptionsforsøg med BAM, og generelt mangler der viden om irreversibel sorption af pesticider i den internationale litteratur. Inden desorptionen kunne bestemmes, har det derfor været nødvendigt at udføre kinetikforsøg for at bestemme desorptionsligevægtstiden.

Udover at udføre laboratorieforsøg er feltindikationer på nedbrydning af BAM blevet vurderet, baseret på tidligere fundværdier af 2,6-dichlorbenzoesyre i grundvandsprøver. Der er udført en databasegennemgang for stoffet for at få et overblik over fordeling og hyppighed af fund i grundvandet i Danmark og fundenes sammenhæng til geologi og arealanvendelse.

### 3.2 Delprojekt 2: Opstilling af massebalance

Formålet med delprojekt 2 er at opstille en massebalance for at belyse spredningen af dichlobenil og BAM i luft, jord, overfladevand og grundvand. De specifikke formål hermed er, at:

- opgøre de aktuelt tilstedeværende masser af BAM i umættet og mættet zone.
- opgøre massen af stof, der historisk er fjernet via overfladisk afstrømning og vandløb samt ved oppumpning.
- gennemgå viden om fordampning af dichlobenil, og hvis denne har betydning for stoffjernelse inddrage denne viden i opstilling af massebalancen.
- anvende nye nedbrydningsdata fra delprojekt 1 og vurdere betydningen af denne nye viden.
- præcisere behandlingmønster og kildestyrke for land og by (i en kildestyrkemodel) og at anvende dette i massebalancen.
- vurdere om omfanget og kvaliteten af øvrige kendte data er tilstrækkelig til at opstille massebalancen.
- vurdere om de tidligere forudsætninger for modelsimuleringer udført i "Pesticider og Vandværker" holder, herunder forudsætninger om kildestyrke og nedbrydning.
- gennemføre en følsomhedsanalyse af massebalancen med henblik på at identificere, på hvilke parametre de største usikkerheder ligger.

Massebalancen opstilles for henholdsvis by- og landområder for at belyse stofspredningen under forskellige forhold, hvad angår kildefordeling, kildestyrke og afstrømningsforhold.

Strategien herfor er som følger:

1) Opstilling af simpel konceptuel massebalance.

Indledningsvis opstilles en konceptuel massebalance til opgørelse af den aktuelle masse i umættet zone og underliggende grundvandsmagasiner samt de aktuelle massestrømme mellem jordoverfladen, sekundære og primære magasiner. Denne opgørelse baseres på gennemsnitlige fundværdier af dichlobenil og BAM i en simpel 3-lags model for jord og grundvandsmiljøet. Herudover estimeres mængden af stof, der historisk har forladt grundvandsmagasinerne ved oppumpning og afstrømning.

Massebalancen opgøres i forhold til solgt mængde af dichlobenil. Ud fra massebalancen vurderes størrelsen af et eventuelt "tab" af dichlobenil og BAM, som kunne skyldes fjernelse af dichlobenil og BAM ved fx nedbrydning.

Den indledende konceptuelle massebalance danner basis for opstilling af en efterfølgende mere detaljeret modelbaseret massebalance.

2) Datagenerering

Der genereres data til brug for den detaljerede massebalance i værkstedsområder via:

- Litteraturgennemgang af viden om fordamning af dichlobenil for at vurdere fordampningens betydning for stoffjernelse samt eventuelle fordampningsrater.
- Indsamling af kendte måledata for indhold af dichlobenil og BAM i værkstedsområder.
- Opstilling af kildestyrkemodel for værkstedsområderne repræsenterende henholdsvis by og land, som beskriver kildefordeling og kildestyrke.

De indsamlede nedbrydningsdata (som beskrevet under afsnit 3.1) anvendes endvidere i den detaljerede modelbaserede massebalance, jf. punkt 3).

De beregnede desorptionsdata inddrages ikke i den detaljerede massebalance, da modelsimuleringerne i den detaljerede massebalance forudsætter reversibel udveksling af stof mellem vand og sediment. Der foretages i stedet en kvalitativ vurdering af desorptionens betydning for spredning af BAM.

3) Opstilling af detaljeret massebalance for værkstedsområder.

Den detaljerede massebalance opstilles for værkstedsområder ved to metoder: a) Konceptuel massebalance baseret på fundværdier i værkstedsområdet og b) Modelsimuleret massebalance ud fra beregnede koncentrationer og spredning af dichlobenil og BAM.

Formålet med den detaljerede massebalance er at få kvantificeret stofmængder og massestrømmene i jord og vandsystemet ud fra projektets

nye data fra delprojekt 1 vedrørende belastning/spredningsmønster og nedbrydning af BAM.

Den modelsimulerede massebalance opstilles med udgangspunkt i den i "Pesticider og Vandværker" videreudviklede transportmodel. Til forskel fra beregningsprincippet i den konceptuelt estimerede massebalance bygger den modelbaserede massebalance ikke på målte dichlobenil og BAM koncentrationer i jord og grundvand. I stedet beregnes jord og grundvandskoncentrationer alene ved modelsimuleringer, der kombinerer det kortlagte forbrugsmønster og belastningen med beregninger af dichlobenil's og BAM's spredning i jord og grundvand.

Massebalancen opstilles for to udvalgte geologiske hovedtyper i form af et sandmagasin med varierende dæklagstykkelser af ler og et Hedeslette-magasin.

Samlet forventes den detaljerede modelbaserede massebalance at kunne bruges til at vurdere, hvorvidt det nuværende foreliggende datagrundlag er tilstrækkeligt til at gennemføre en efterfølgende egentlig validering af de tidligere modelberegninger fra "Pesticider og Vandværker" vedrørende koncentration og varighed af BAM-forureningen (Miljøstyrelsen 2002). En egentlig validering ligger imidlertid ikke inden for rammerne af nærværende projekt.



## 4 Nedbrydning af BAM

Varigheden af BAM vil i særdeleshed afhænge af, om BAM kun nedbrydes i den øverste meter under terræn, som tidligere vist (Clausen et al., 2002; Holtze et al., 2004) eller om BAM også nedbrydes i den dybere del af den umættede zone og eventuelt også i mættet zone. Derfor er nedbrydningen af BAM undersøgt i en række laboratorieforsøg, dels som funktion af dybden i repræsentative jordlag (smeltevandssand og moræneler), dels for at belyse forskellige aspekter ved nedbrydningen af BAM.

Nedbrydningen af BAM er mikrobielt katalyseret, men hvorvidt der er tale om en metabolisk eller en co-metabolisk nedbrydning er ikke undersøgt. Hvis bakterier kan udnytte BAM som primærsubstrat (metabolisk), kan nedbrydningsraten afhænge af koncentrationen af BAM, idet høje koncentrationer kan medføre vækst. For at belyse dette aspekt er der udført nedbrydningsforsøg med varierende BAM-koncentrationer. Både forurene og uforurene sediment er inddraget i undersøgelsen for at belyse effekten af mikrobiel adaptation, hvor det ikke tidligere dichlobenileksponerede sediment tjener som sammenligningsgrundlag. Endvidere er nedbrydningsvejene belyst ved at opsætte ens forsøg (samme sediment og samme initialkoncentration) med henholdsvis  $^{14}\text{C}$ -ring- og  $^{14}\text{C}$ -sidekædemærket BAM for både ler- og sandlokaliteter. Dette for at belyse, om BAM mineraliseres totalt, eller om blot sidekæden i BAM-molekylet nedbrydes.

Endelig har det været formålet med undersøgelseerne at estimere nedbrydningsrater som input til opstillingen af modelberegnete massebalancer.

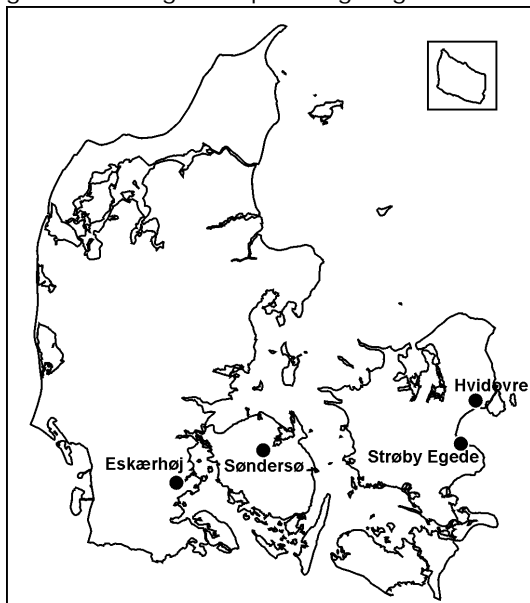
Hovedvægten i undersøgelsen har ligget på den umættede zone, men fra udvalgte lokaliteter er prøver fra grundvandszonen også inddraget.

### 4.1 Materialer og metoder

#### 4.1.1 Lokaliteter

Lokaliteterne er udvalgt på baggrund af tidligere kildeopsporinger (Ludvigsen, 2002; Fyns Amt, 2003a) for at sikre både forurene og uforurene lokaliteter. De udvalgte lokaliteter (figur 4.1) er Søndersø, nordvest for Odense, og Eskærhøj ved Haderslev, som repræsenterer henholdsvis moræneler og smeltevandssand, der er de mest almindelige danske jordlagstyper. Fra hver af disse lokaliteter er der udtaget både en foruren og en uforuren sedimentkerne, til maksimalt 8,5 m u.t.). Derudover er der udtaget kortere kerner fra tre andre forurene lokaliteter for at belyse variationer i nedbrydningsrater for BAM i tidligere foruren moræneler i dybden 0-1,5 m u.t. Disse lokaliteter er Strøby Egede og to steder i Hvidovre ved en boligforening og et gartneri.

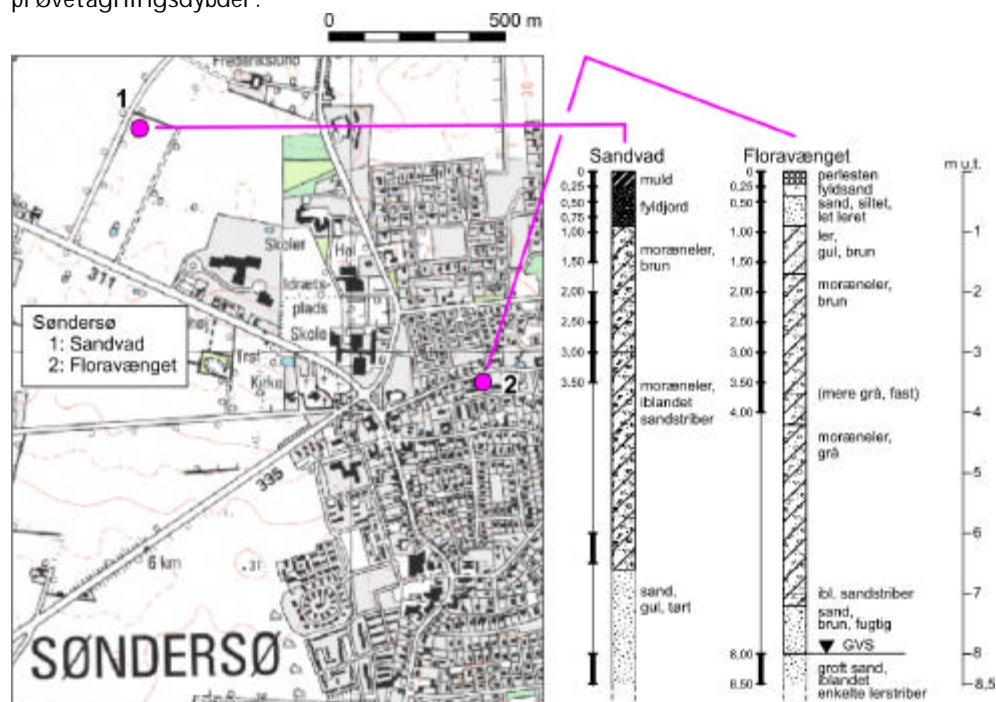
Figur 4.1 Oversigt over prøvetagningslokaliteter



#### 4.1.1.1 Søndersø

Ved en kildeopsporing i 2003 blev der konstateret dichlobenil (230 µg/kg) i perlestensbelagte vejrabatter på Floravænget i Søndersø, mens BAM var under detektionsgrænsen på 10 µg/kg (Fyns Amt, 2003a). Fra denne lokalitet er der derfor udtaget en sedimentkerne (boring 2, figur 4.2) fra terræn til under grundvandsspejlet (dybde 8,5 m u.t.). Vand til sorptions- og nedbrydningsforsøg er udtaget direkte i borehullet med vandhenter. En uforurennet sedimentkerne (boring 1, figur 4.2) er udtaget på en mark ved vejen Sandvad (ved boring DGU-nr. 136.1014).

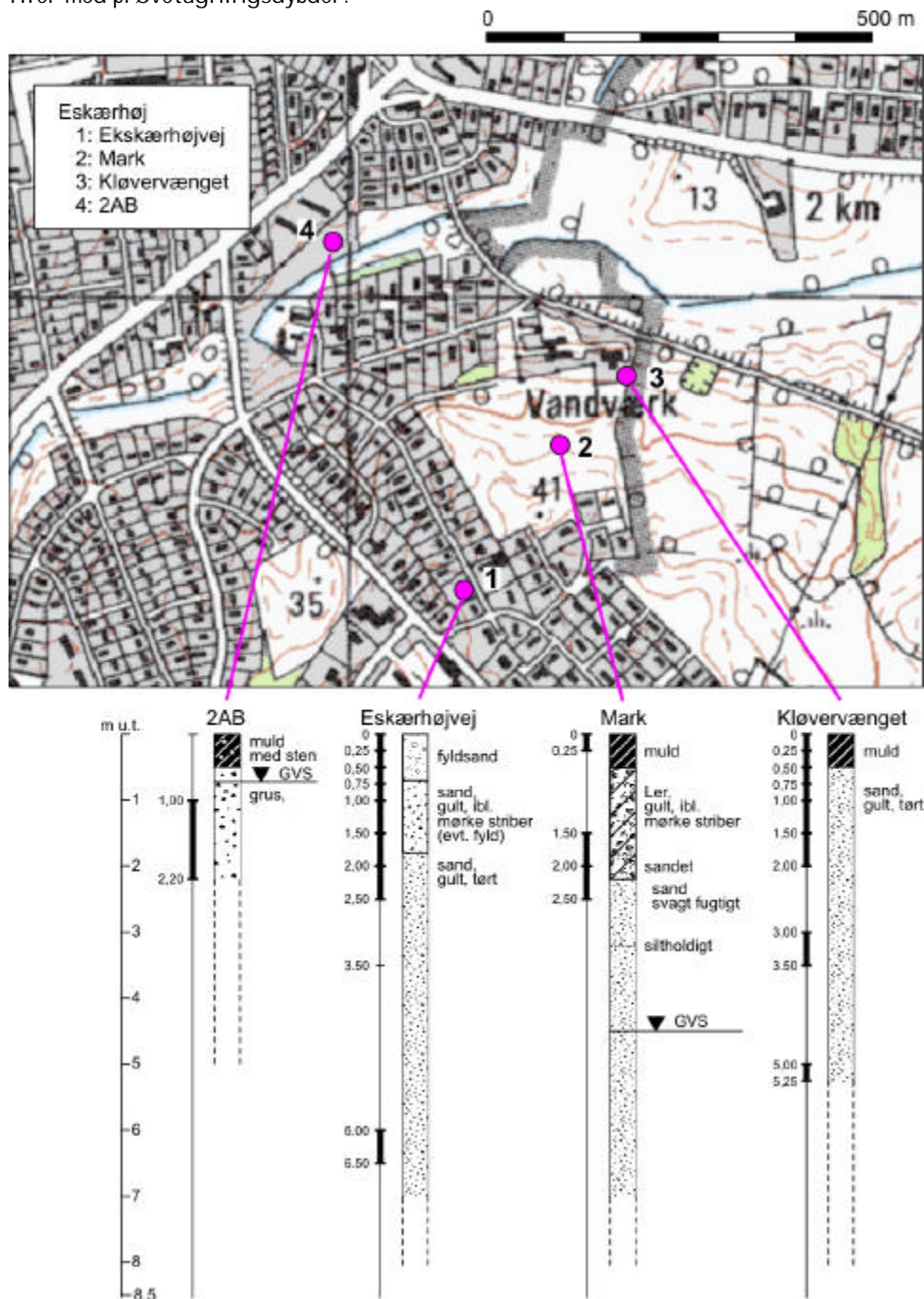
Figur 4.2 Placering af Prøvetagningslokaliteter i Søndersø samt boreprofiler med prøvetagningsdybder.



#### 4.1.1.2 Eskærhøj

En kildeopsporing udført i 2000 (Ludvigsen, 2002) viste dichlobenil- og BAM-forurening ned til 6,0 m u.t. under fortovet ved en kommunal vej, Eskærhøjvej. Der er fra denne lokalitet udtaget en sedimentkerne (boring 1, figur 4.3) fra terræn til 6,5 m u.t. Eftersom det primære grundvandsspejl her ligger dybt, var det nødvendigt at placere en boring i et overfladenært, forurenat grundvandsmagasin for at sikre forurenat grundvandssediment til nedbrydningsforsøgene.

Figur 4.3 Placering af Prøvetagningslokaliteter i Eskærhøj (Haderslev) samt boreprofiler med prøvetagningsdybder.



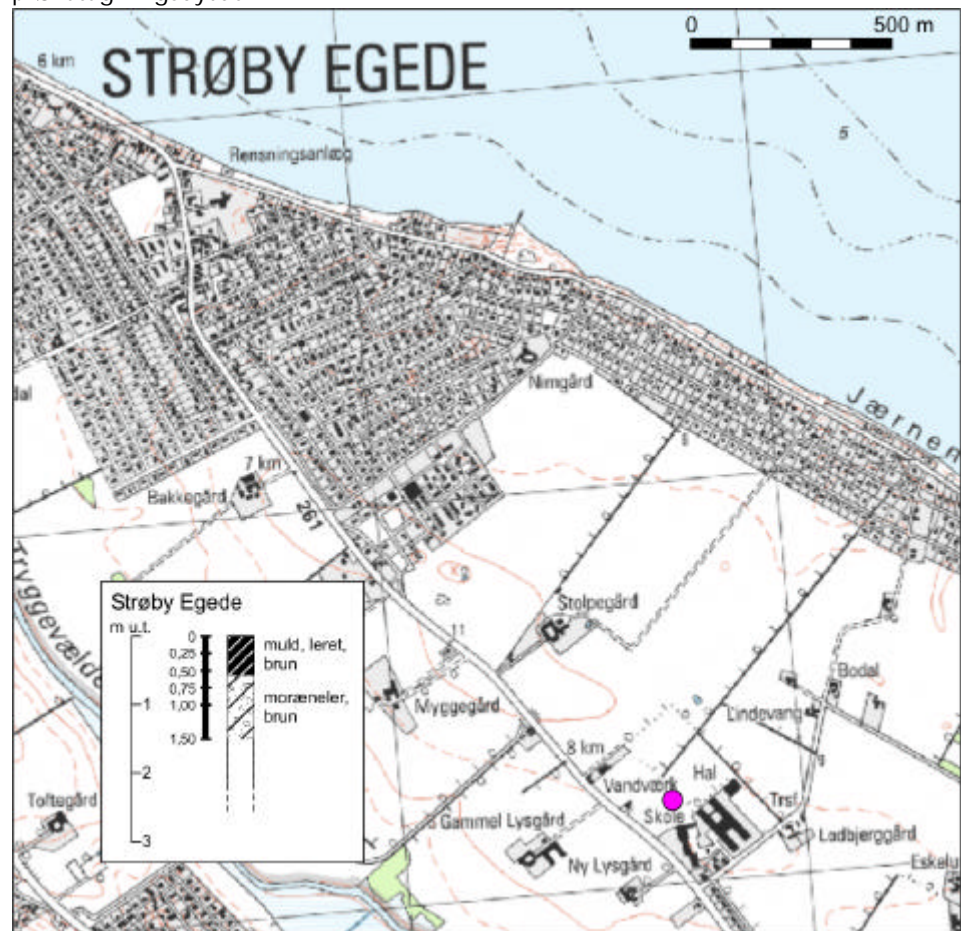
Der blev således udtaget grundvandssediment (boring 4, figur 4.3) tæt ved vandværkets monitoringsboring boring 2AB (DGU-nr. 152.349), idet der i denne boring er detekteret BAM i koncentrationer på 0,12-4,3  $\mu\text{g}/\text{l}$  i det øverste filter 2-3 m u.t. Vand til sorptions- og nedbrydningsforsøgene blev udtaget

med vandhenter fra det øverste filter i boring 2AB. Der er udtaget uforurende sedimentkerner fra to lokaliteter ved Eskærhøj (hvor der ikke er anvendt dichlobenil), henholdsvis på en græseng tilhørende vandværket (her kaldet Klørvænget, boring 3, figur 4.3) og på en mark (boring 2, figur 4.3).

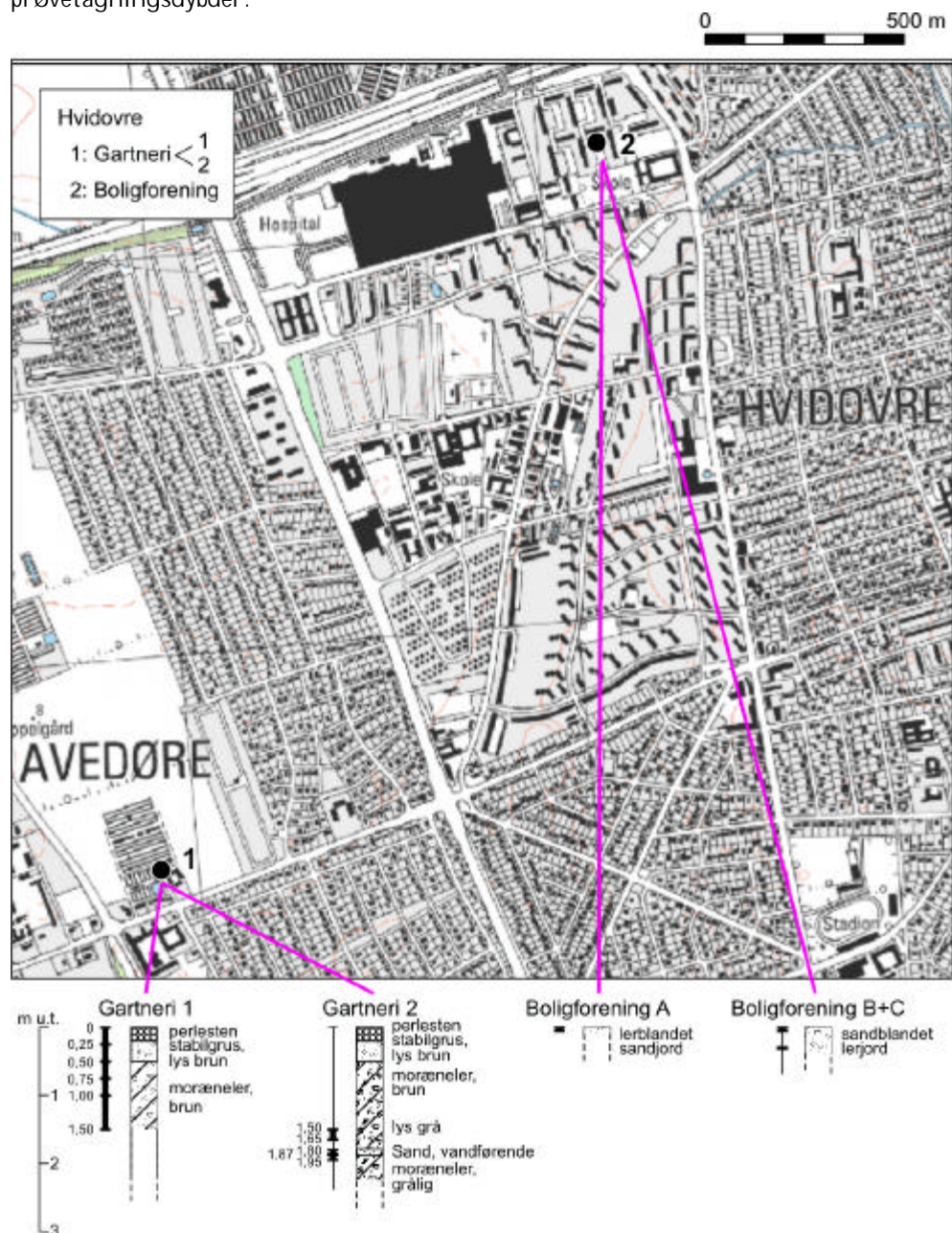
#### 4.1.1.3 Strøby Egede og Hvidovre

I Strøby Egede er der udtaget intakte kerner fra løbebanen tilhørende Strøby Egede skole. Boringen (figur 4.4) er placeret på løbebanen tæt ved den eksisterende vandværksboring (DGUnr. 213.505) og sugecelle S1 (Ludvigsen, 2002). I Hvidovre (figur 4.5) er et gartneri og en boligforening (kaldet boligforening 1 i Ludvigsen, 2002) udvalgt. På gartneriet er der desuden udført en dyb boring for at opnå et koncentrationsprofil over indholdet af dichlobenil og BAM i jord. Herudover er der udtaget en intakt sedimentkerne af et vandførende lag i dybden 1,80-1,87 m u.t. Fra Hvidovre boligforening er der to steder (prøve A og B), med ca. 20 meters afstand, udtaget prøver af overjord, og under det ene udtag (prøve B) er der yderligere prøvetaget fra 0,30 m u.t. (prøve C).

Figur 4.4 Placering af prøvetagningslokaliteter i Strøby Egede samt boreprofil med prøvetagningsdybder.



Figur 4.5 Placering af Prøvetagningslokaliteter i Hvidovre samt boreprofiler med prøvetagningsdybder.



#### 4.1.2 Sedimentprøvetagning

Sedimentprøverne er udtaget som intakte sedimentkerner med tre forskellige metoder. Dog blev sedimentprøverne fra Hvidovre (Boligforening) udtaget med skovl og opbevaret i miljøposer (fra P-B Miljø). For at forhindre mikrobiel forurening og for at bevare redoxforholdene er alle kerner straks efter udtagning forsvarligt lukket.

Sediment fra Eskærhøj (Eskærhøjvej) (0-1 m u.t.), Eskærhøj (Mark) (0-2,5 m u.t.), Søndersø (Floravænget) (0-8,5 m u.t.) og Søndersø (Sandvad) (0-8,5 m u.t.) er udtaget som intakte kerner i aluminiumsrør (A rør) i forede, 6" snegleboringer udført ved hjælp af borerig fra GEO.

Ved Strøby Egede (0-1,5 m u.t.), Hvidovre (Gartneri) (0-1,5 m u.t.), Eskærhøjvej (1-6,5 m u.t.) og Eskærhøj (Kløvervænget) (0-5,25 m u.t.) samt i

grundvandsmagasinet ved Eskærhøj (2AB) er intakte sedimentkerner udtaget i aluminiumsrør, som vibreres ned i jorden ved hjælp af en elektrisk slaghammer til den ønskede dybde.

Grundvandssediment fra Hvidovre (Gartneri) er udtaget af Geo- og Miljøboringer Aps borerig (foret, 6" snegleboring), hvor B-rør blev udtaget i det vandførende lag.

#### 4.1.3 Initialkoncentrationer

Det er vigtigt at vælge initialkoncentrationer til laboratorieforsøgene, der hverken er for høje eller for lave, og som er relevante for de nuværende niveauer og for niveauer, der fandtes, mens dichlobenil blev brugt. Beregninger viser, at BAM-koncentrationen kan have været helt op til 4.000 µg/kg i forbrugsperioden (bilag A), mens der i en kildeopsporing 5 år efter forbrugets ophør blev fundet BAM i en gennemsnitskoncentration på 10 µg/kg for den øverste meter (Ludvigsen, 2002; se også tabel 8.1). På baggrund af dette og for at dække koncentrationsspændet, er der undersøgt initialkoncentrationer på 1-5.000 µg BAM/kg. I BAM-forurenede sedimenter vil den absolutte koncentration være summen af den tilsatte initialkoncentration og sedimentets oprindelige koncentration. BAM- og dichlobenilkoncentrationen er derfor bestemt i udvalgte sedimentprøver.

BAM-opløsninger i de ønskede koncentrationer er fremstillet ud fra stamopløsninger med henholdsvis <sup>14</sup>C-mærket BAM og umærket BAM. Fortyndingsmediet er sterilfiltreret (0,20 µm Minisart®, Sartorius) milliQ vand, hvor filteret først er skyllet med 30 ml milliQ vand for at forhindre afsmitning med organiske stoffer.

Ifølge oplysninger fra leverandøren, Izotop, Institute of Isotopes CO., Ltd, Budapest har den sidekædemærkede BAM en radiokemisk renhed på >98%, mens den ringmærkede BAM har en radiokemisk renhed på >97%. Det vil sige, at op til henholdsvis 2 og 3 procent af den nedbrydning, der observeres, kan skyldes nedbrydning af urenheder og ikke af BAM.

#### 4.1.4 Opsætning af nedbrydningsforsøg med sediment fra umættet zone

Alt sediment er opbevaret mørkt ved 10°C indtil prøveforberedelsen. Kernerne er presset ud af metalrørene ved hjælp af en kerneudpresser, der foruden at presse kernen ud, også afskærer kernens yderste lag, som har været i berøring med metalrøret. Når det ikke kunne lade sig gøre at bruge kerneudpresser, er sedimentet forsigtigt gravet ud med en steril ske, uden at få det yderste lag af kernen med. Top og bund af hvert kernestykke er ligeledes skåret af og kasseret for at hindre forurening af prøverne. Prøverne er overført til syrevaskede og autoklaverede glas eller diffusionstætte prøvetagningsposer. Prøvehåndteringen er sket hurtigst muligt, så der maksimalt er gået 1-7 døgn fra prøverne er udtaget til forsøget er startet ved tilsætning af <sup>14</sup>C-BAM. Undtagelser er kerner fra Søndersø (14 døgn) og Eskærhøj (Eskærhøjvej) (0-1 m u.t.) og Eskærhøj (Mark) (12 døgn). Vandindholdet i sedimentet fra hvert dybdeinterval er bestemt ved tørring i 24 timer ved 105°C.

Håndteringen af prøver og det materiel, som prøverne kom i kontakt med, har været sterilt, ligesom opsætning og efterfølgende prøvetagning er foregået i sterilbænk.

35 g tørstof (TS) sediment med naturligt vandindhold er overført til 100 ml pyrexflasker (autoklaveret), hvorefter der er tilsat 0,50 ml af den ønskede  $^{14}\text{C}$ -mærkede BAM-opløsning, idet opløsningen er fordelt jævnt henover sedimentoverfladen. En  $\text{CO}_2$ -fælde i form af et glasrør med rund bund (U-rør, syreskyllet og autoklaveret) med 2 ml 0,5 M NaOH er placeret oven på sedimentet. Flaskerne er lukket med "redcap" låg med teflonindlæg og inkuberet i mørke ved  $10^\circ\text{C}$ . Kontrollerne er tilsat 0,100 ml chloroform for at hindre mikrobiel aktivitet, og der er tilsat yderligere chloroform (0,100 ml) ca. ved hver 5. prøvetagning eller efter behov. Ved prøvetagning er basen fra  $\text{CO}_2$ -fælden overført til 20 ml plastvials med 10 ml scintillationsvæske (OptiPhase "Hisafe" 3 (Wallac)) og rystet, hvorefter fælden er tilsat nye 2,00 ml 0,5 M NaOH. Prøvetagningsfrekvens og -periode har været afhængig af nedbrydningshastigheden, idet frekvensen var højest, når nedbrydningen var størst og prøvetagningen er derfor afsluttet, når der ikke længere er detekteret nedbrydning. Under forsøgene er der sikret aerobe forhold ved at tage proppen af ved prøvetagning.

$^{14}\text{CO}_2$  er målt ved væske-scintillationstælling (WinSpectral<sup>TM</sup>, 1414 Liquid Scintillation Counter). Der er desuden målt to blindprøver af 2,00 ml 2 M NaOH tilsat 10 ml scintillationsvæske for at korrigere for baggrundsstråling.

Udvalgte vand- og sedimentprøver er analyseret af Milana eller GEUS for indhold af dichlobenil og BAM. Ved afslutningen af forsøgene er udvalgte prøver analyseret for 2,6-dichlorbenzoesyre af Eurofins.

#### 4.1.5 Opsætning af nedbrydningsforsøg med sediment fra mættet zone

De mættede nedbrydningsforsøg er ligeledes opsat umiddelbart efter prøveforberedelsen, og opsætning såvel som prøvetagning er foregået i sterilbænk med flammesteriliserede redskaber.

70 g (TS) sediment med naturligt vandindhold og 80 ml sterilfiltreret grundvand fra lokaliteten er overført til en syreskyllet og autoklaveret 100 ml serumflaske lukket med butylgummiseptum med teflonindlæg. Kontrolflasker er autoklaveret (20 min., 1.1 bar,  $120^\circ\text{C}$ ) 3 gange med en dags mellemrum. 0,50 ml  $^{14}\text{C}$ -mærket BAM-opløsning er tilsat gennem septa ved hjælp af steril kanyle. Flaskerne er rystet let ca. 1 gang om ugen. Prøvetagning er udført i sterilbænk, idet septa og kanyle er flammesteriliseret, imens der er trukket 2 ml luft igennem kanylen og ind i sprøjten. Luften er injiceret i serumflasken, hvorefter der er udtaget 2 ml væske, som er filtreret (0,2  $\mu\text{m}$  teflonfilter (Frisenette, 13 mm HY-PTFE)) og overført til en afvejet 20 ml plastvial, der er vejet for at bestemme prøvens nøjagtige vægt. Prøven indeholder både BAM og dannet  $\text{CO}_2$ , der efterfølgende opfanges i en  $\text{CO}_2$ -fælde efter tilsætning af koncentreret HCl. Prøven i indervialen måler således dannet  $\text{CO}_2$ , mens prøven i ydervialen måler BAM- samt metabolitkoncentrationen i vandfasen.  $\text{CO}_2$ -fælden udgør en 6 ml vial med 1 ml 1 M NaOH sat ned i 20 ml vialen, hvorefter ydervialen er tilsat 0,100 ml 37% HCl og låget er sat på ydervialen. I tilsvarende blindprøver er ydervialen tilsat 2 ml milliQ-vand i stedet for prøve. Efter 48 timer er indervialen fjernet, og der er tilsat scintillationsvæske (OptiPhase "Hisafe" 3 (Wallac)): 5 ml til indervial og 10 ml til ydervial. Prøverne er målt ved væske-scintillationstælling (WinSpectral<sup>TM</sup>, 1414 Liquid Scintillation Counter).

Der er i alt opsat 280 nedbrydningsforsøg (bilag B)

#### 4.1.6 Databehandling, umættede forhold

Den akkumulerede, dannede  $^{14}\text{CO}_2$  fra mineraliseringen af  $^{14}\text{C}$ -BAM, afbildes som procent af den initialt tilsatte  $^{14}\text{C}$ -BAM.

Ved beregning af nedbrydningsrater af BAM antages, at den resterende  $^{14}\text{C}$  i flaskerne er BAM, og denne koncentration ( $C$ ) udtrykkes i forhold til den initiale  $^{14}\text{C}$ -BAM-koncentration som  $C/C_0$ .  $C/C_0$  er således en beregnet maksimal størrelse, idet en del af den tilbageblevne  $^{14}\text{C}$  i inkubationen kan være metabolitter eller indbygget i biomasse. Mineraliseringen af BAM følger tilnærmelsesvis en 1. ordens nedbrydning, og der er derfor beregnet en 1. ordens nedbrydningsratekonstant,  $k_1$ , som benyttes til at beregne halveringstiden,  $T_{1/2}$ :

$$\begin{aligned} \text{1.-orden: } C/C_0 &= e^{-k_1 t} \\ T_{1/2} &= \ln 2/k_1 \end{aligned}$$

Nedbrydningsratekonstanten beregnes efter mindste kvadraters metode, ved hjælp af programmet TableCurve. Standardafvigelsen for halveringstiden er beregnet ved hjælp af fejlpropagationsloven.

#### 4.1.7 Databehandling, mættede forhold

I de mættede inkubationer er der målt både dannet  $^{14}\text{CO}_2$  og summen af  $^{14}\text{C}$ -mærket BAM og metabolitter i vandfasen. Den  $^{14}\text{C}$ -mærkede koncentration er plottet som målingen i vandfasen normaliseret til initialkoncentrationen ( $C/C_0$ ). Den målte  $^{14}\text{CO}_2$ -koncentration i vandfasen er ligeledes normaliseret til initialkoncentrationen.

### 4.2 Resultater

Alle nedbrydningsdata fra umættet zone er præsenteret i bilag C.

#### 4.2.1 BAM- og dichlobenilkoncentrationer i sediment

Sediment fra udvalgte dybder fra de enkelte lokaliteter er analyseret for indhold af dichlobenil og BAM (figur 4.6). Detektionsgrænserne er  $5 \mu\text{g}/\text{kg}$  for BAM og  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$  for dichlobenil.

Sediment fra topjorden fra lokaliteterne Søndersø (Sandvad) og Eskærhøj (Kløvervænget), der var udvalgt med forventning om, at de var uforurenede, er analyseret, men der er ikke påvist hverken dichlobenil eller BAM. Eskærhøj (mark) er dog ikke analyseret, da der aldrig har været anvendt dichlobenil på denne lokalitet.

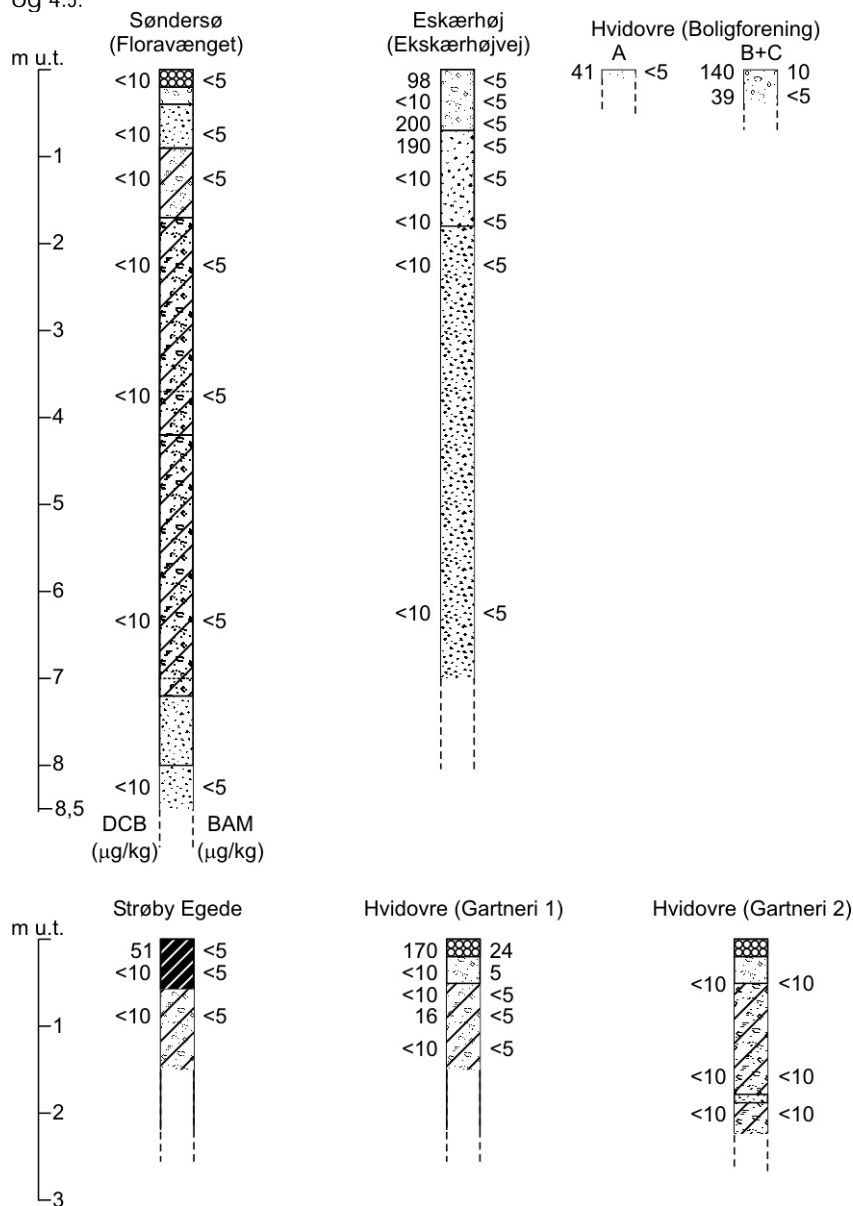
Der er ikke påvist dichlobenil eller BAM i sedimentet fra Søndersø (Flora-vænget), på trods af at der ved en kildeopsporing udført i 2002 (Fyns Amt, 2003a) blev påvist dichlobenil på denne lokalitet. Denne forskel kan skyldes, at den tidligere påviste forurening er blevet nedbrudt eller det forhold, at den tidligere undersøgte prøve udgjorde en blandeprøve, der integrerer en eventuel meget inhomogen fordelt forurening. Lokaliteten har således været behandlet med dichlobenil med mulighed for at tilstedeværende mikroorganismer er adapteret til at kunne nedbryde stofferne.



Analysen har vist, at sandlokaliteten Eskærhøj (Eskærhøjvej) fortsat er forurenet med dichlobenil i 0-1 m u.t., mens der i denne dybde ikke tilsvarende kunne detekteres BAM. Der kunne hverken påvises BAM eller dichlobenil i de dybere lag. I forbindelse med prøvetagningsarbejdet er det oplyst af en kommunalansat, at da fortovet, som er ubefæstet, blev etableret, blev dichlobenil blandet i fyldsandet. Dette forklarer, hvorfor koncentrationen af dichlobenil er næsten 200 µg/kg i dybden 0,50-1,0 m u.t.

Lerlokalteterne i Hvidovre (Gartneri og Boligforening) og Strøby Egede er alle forurenede med dichlobenil og BAM i forskellig grad. I Strøby Egede er kun topjorden forurenet med dichlobenil, mens der i sedimentet fra Hvidovre gartneri både er dichlobenil og BAM. Sedimentet fra Hvidovre (Boligforening) indeholder dichlobenil, mens kun overjord B indeholder BAM.

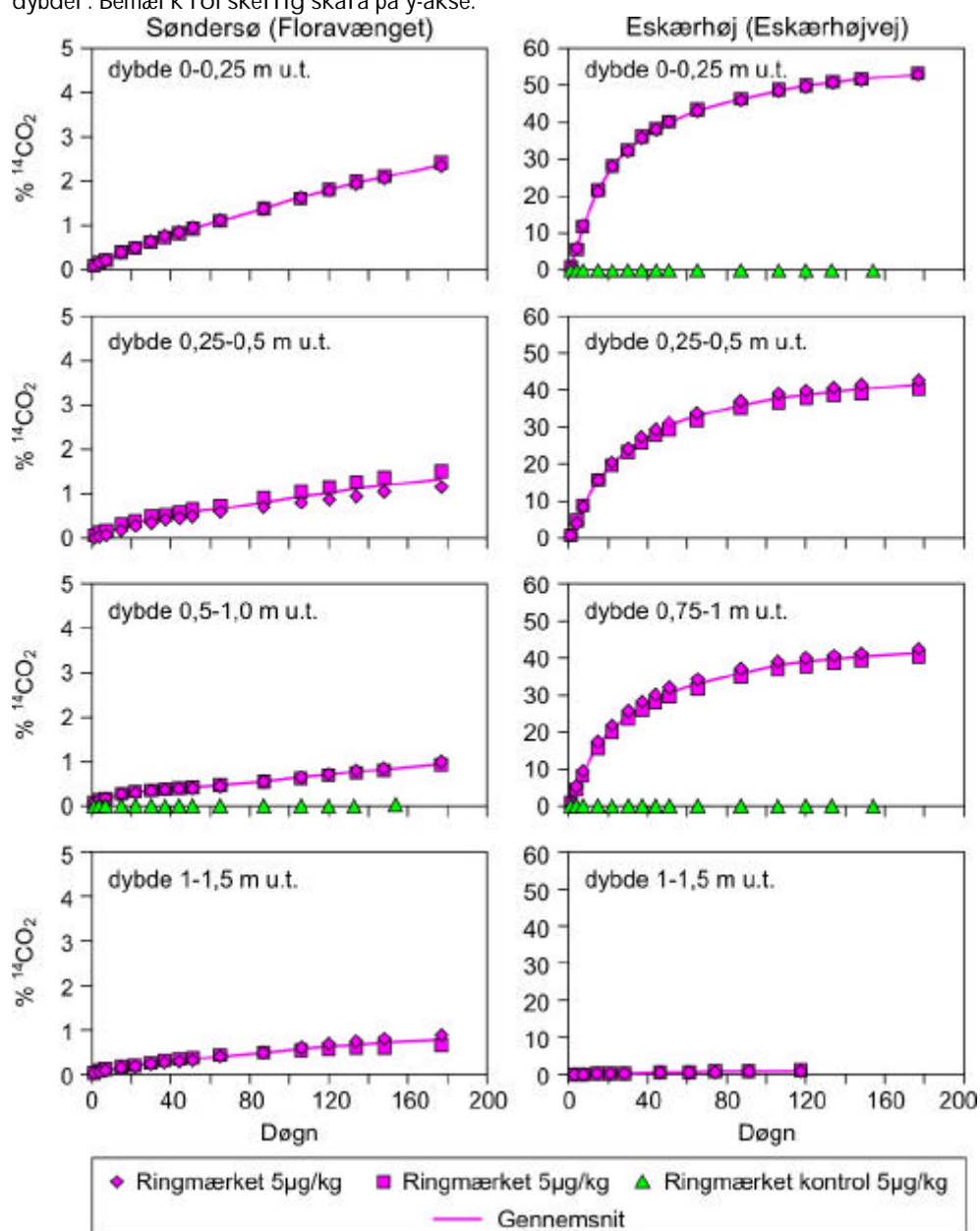
Figur 4.6 Boreprofil med tilhørende koncentrationer (µg/kg) af dichlobenil og BAM i forurenede sedimenter. Geologiske beskrivelser af jordlag fremgår af figur 4.2, 4.3, 4.4 og 4.5.



#### 4.2.2 Nedbrydning af BAM som funktion af dybden i forurenede, umættede sedimenter

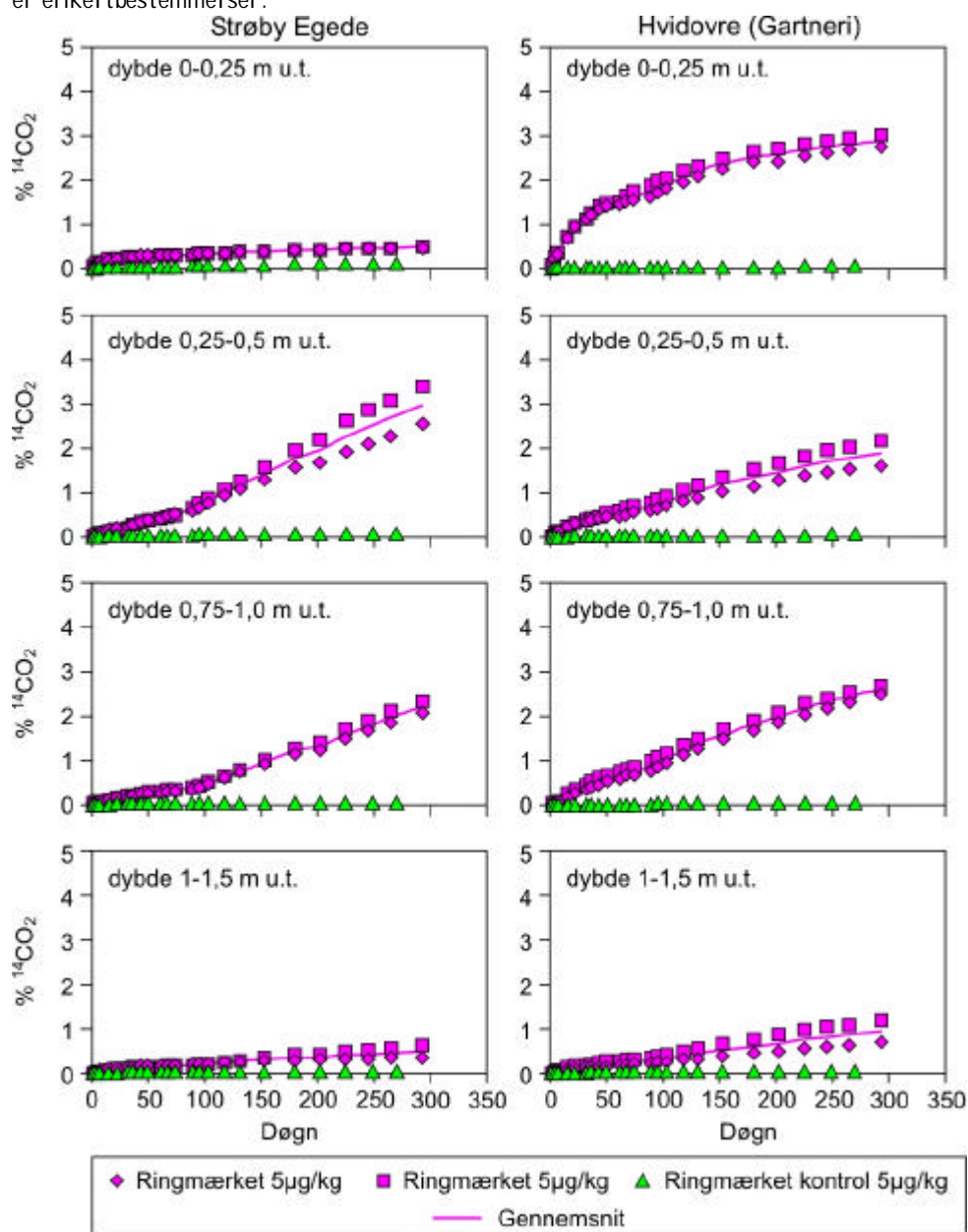
For at belyse nedbrydningen af BAM – også i den dybere del af den umættede zone - er der undersøgt 2 dybdeprofiler, fra hhv. en ler- og en sandlokalitet tilsat 5 og 100 µg/kg (ringmærket BAM).

Figur 4.7 Nedbrydning af BAM i forskellige dybder i moræner udtaget fra Sønder sø (Floravænget) og i sandaflejringer udtaget fra Eskærhøj (Eskærhøjvej). For hver dybde er der dobbeltbestemmelser, mens der kun er enkeltbestemte kontroller i udvalgte dybder. Bemærk forskellig skala på y-akse.



På sandlokaliteten Eskærhøjvej, som stadig er forurenet med dichlobenil og BAM (jf. afsnit 4.2.1), er mineraliseringen betydelig (figur 4.7, bemærk skala på y-aksen). I den øverste meter af sedimentet fra Eskærhøjvej er 17-68% af den tilsatte mængde BAM totalt mineraliseret i løbet af 177 døgn. I top-jorden og i sedimentet fra 0,5-0,75 m u.t. er nedbrydningen hurtigst med 50-70% mineraliseret, mens nedbrydningen i 0,25-0,5 m u.t. og 0,75-1,0 m u.t. er lidt langsommere med 20-40%. Nedbrydningen i sedimentet fra den øverste meter ved Eskærhøjvej falder således ikke med dybden, hvilket kan skyldes, at der ved etablering af fortovet på denne lokalitet er iblandet dichlobenil i hele den øverste meter (jf. afsnit 4.2.1).

Figur 4.8 Nedbrydning af BAM i forurenede, lerede sedimenter ved Strøby Egede og Hvidovre (Gartneri). For hver dybde er der dobbeltbestemmelser, mens kontrol Ierne er enkelbestemmelser.



I sediment udtaget dybere end 1 m u.t. og ned til 25 m u.t. ved Eskærhøjvej ses kun en meget langsom nedbrydning af BAM (<2% og dermed mindre end den radiokemiske renhed), og der sker således et markant skift i nedbrydningspotentialer omkring 1 m u.t.

I prøverne fra den tidligere forurenede lokalitet Sønderlø (Floravænget), der repræsenterer lerede lokaliteter, er  $^{14}\text{CO}_2$ -produktionen meget begrænset inden for måleperioden på 177 døgn (figur 4.7), og meget langsommere end på sandlokaliteten (bemærk anden skala på y-aksen). Nedbrydningen er hurtigst i topjorden, hvor ca. 2,5% af den tilsatte mængde BAM er totalt mineraliseret til  $^{14}\text{CO}_2$ . Herefter aftager nedbrydningen med dybden, idet der i sedimenter dybere end 0,5 m u.t. og ned til den dybeste prøve 4 m u.t. er omsat mindre end 1% af den tilsatte mængde BAM. I forhold til kontrollen (0,5-1,0 m u.t.) er der imidlertid tale om en tydelig  $^{14}\text{CO}_2$ -produktion, og kurverne viser ikke tendens til, at  $^{14}\text{CO}_2$ -produktion er ved at gå i stå, hvilket ville være forventet.

ligt, hvis der kun er tale om omsætning af en urenhed, som maksimalt udgør 3%. Selv om dette indikerer, at BAM mineraliseres i disse prøver, udvikles der i prøverne ikke mere  $^{14}\text{CO}_2$ , end hvad der kunne skyldes radiokemiske urenheder, og der er således ikke noget sikkert bevis for BAM-nedbrydning. Nedbrydningsrater estimeret fra disse kurver skal således betragtes som maksimale rater.

Ydermere skal resultaterne fra den øverste meter ses i lyset af, at der er tale om prøver udtaget i et fortov, der har været opgravet flere gange og som karakteriseres som fyldsand, og som derfor næppe er repræsentativ for egentlige morænelersaflejringer.

På de to andre morænelerlokalteter, Strøby Egede og Hvidovre (Gartneri), hvor der tidligere er påvist dichlobenil og/eller BAM, er nedbrydningen ligeledes langsom, men signifikant i flere dybder (figur 4.8). Der er mineraliseret mere end den radiokemiske urenhed på 3% i 0,25-0,5 m u.t. fra Strøby Egede og i 0-0,25 m u.t. fra Hvidovre (Gartneri). På en anden forurenede lokalitet i Hvidovre (Boligforening) mineraliseres BAM også i topjord og i 0,3 m u.t. Der er således tale om en klar nedbrydning af BAM i disse forurenede morænelersedimenter, om end den er langsom og forsvindende i dybder under 1 meter.

Sammenfattende viser disse undersøgelser tydeligt, at BAM kan nedbrydes mikrobiologisk i overjord og i den øverste meter af den umættede zone på lokaliteter, der har været forurenede med BAM. Undersøgelserne viser desuden, at der er tale om en fuldstændig nedbrydning af BAM, det vil sige  $^{14}\text{C}$ -ringmærket BAM mineraliseres til  $^{14}\text{CO}_2$ . Nedbrydningen er langt hurtigere på den forurenede sandlokalitet (Eskærhøj (Eskærhøjvej)) end på de forurenede lerlokalteter (Strøby Egede og Hvidovre (Gartneri)), men på alle lokaliteterne er nedbrydningen begrænset til den øverste meter. Den påviste hurtigere nedbrydning for sandlokaliteten kan skyldes den specielle permanente BAM-belastning forårsaget af den historiske opblanding af dichlobenil i sandet.

#### 4.2.3 Startkoncentrationens betydning for nedbrydningen

For at undersøge sammenhænge mellem koncentration og nedbrydning er der inkuberet sediment fra samme dybde med forskellige BAM-koncentrationer (1-5.000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

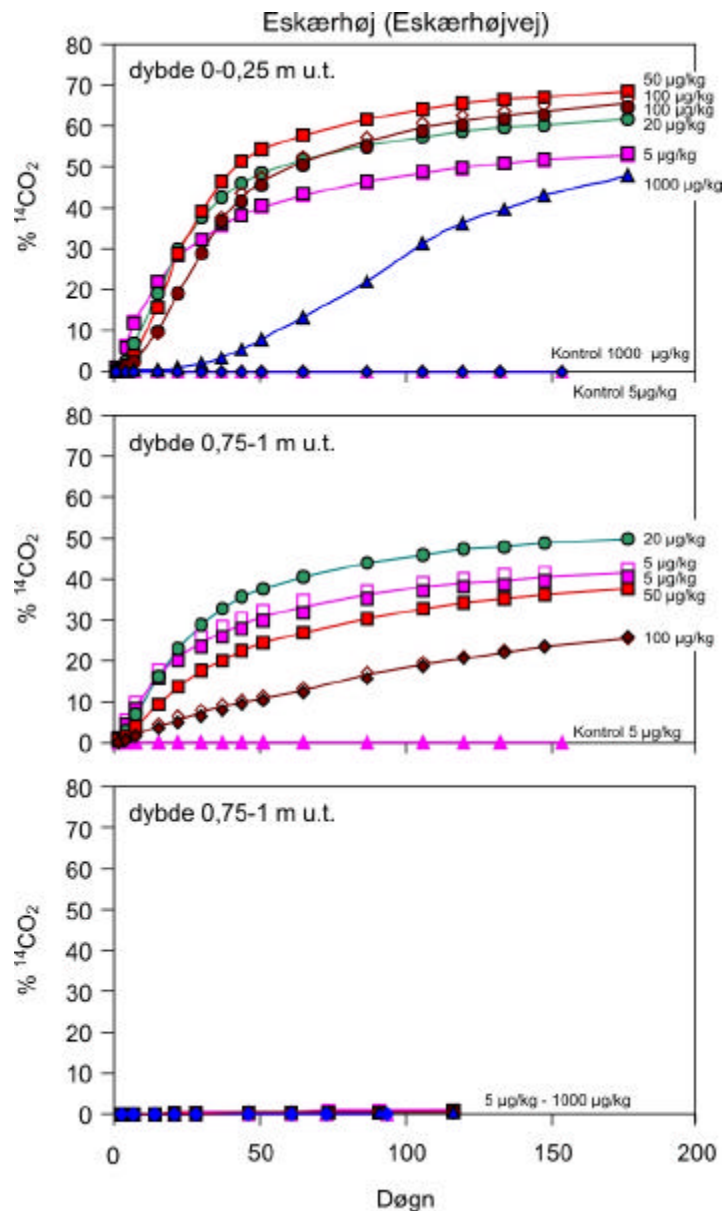
##### 4.2.3.1 Smeltevandssand

I det forurenede sandsediment fra Eskærhøjvej er nedbrydningen i topjorden (0-0,25 m u.t.) relativt hurtig: 48-68% i løbet af 177 døgn (figur 4.9), med varierende mineralisering af BAM ved forskellige koncentrationer. Ved 1.000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  er der mineraliseret 48%, ved 5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  53%, og ved 20-100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  62-68%. I et dybere lag (0,75-1,0 m u.t.) er der mineraliseret lidt mindre (25-50%) end i topjorden i løbet af de 177 døgn. Omkring 25% er mineraliseret ved 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , mens 38-42% er mineraliseret ved 5 og 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  og 50% ved 20  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Der ses således variation i BAM-nedbrydningen i forsøgene med forskellige BAM-koncentrationer, men der ses ingen klar sammenhæng mellem koncentration og procentuel nedbrydning (%  $^{14}\text{CO}_2$ ) i forurenede smeltevandssand fra Eskærhøj (Eskærhøjvej).

Betragtes derimod den absolutte nedbrydningshastighed (dvs.  $\text{mg}/\text{kg}/\text{døgn}$ ) er den generelt stigende med stigende initial koncentration (ikke vist). Dette gælder også den absolutte nedbrydningshastighed ved 1.000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , som var

højere end for mindre koncentrationer (selv om den procentuelle nedbrydning (%  $^{14}\text{CO}_2$ ) var lavere end ved de lavere koncentrationer, jf. figur 4.9). Desuden er nedbrydningsforløbet anderledes for denne koncentration end for de øvrige koncentrationer i begge dybder, idet der ses en tydelig lagfase inden mineraliseringen.

Figur 4.9 Nedbrydning af BAM ved forskellige initialkoncentrationer i forurenede, sandede sedimenter fra Eskærhøj (Eskærhøjvej). Der er opsat kontroller for 5 og 1.000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .



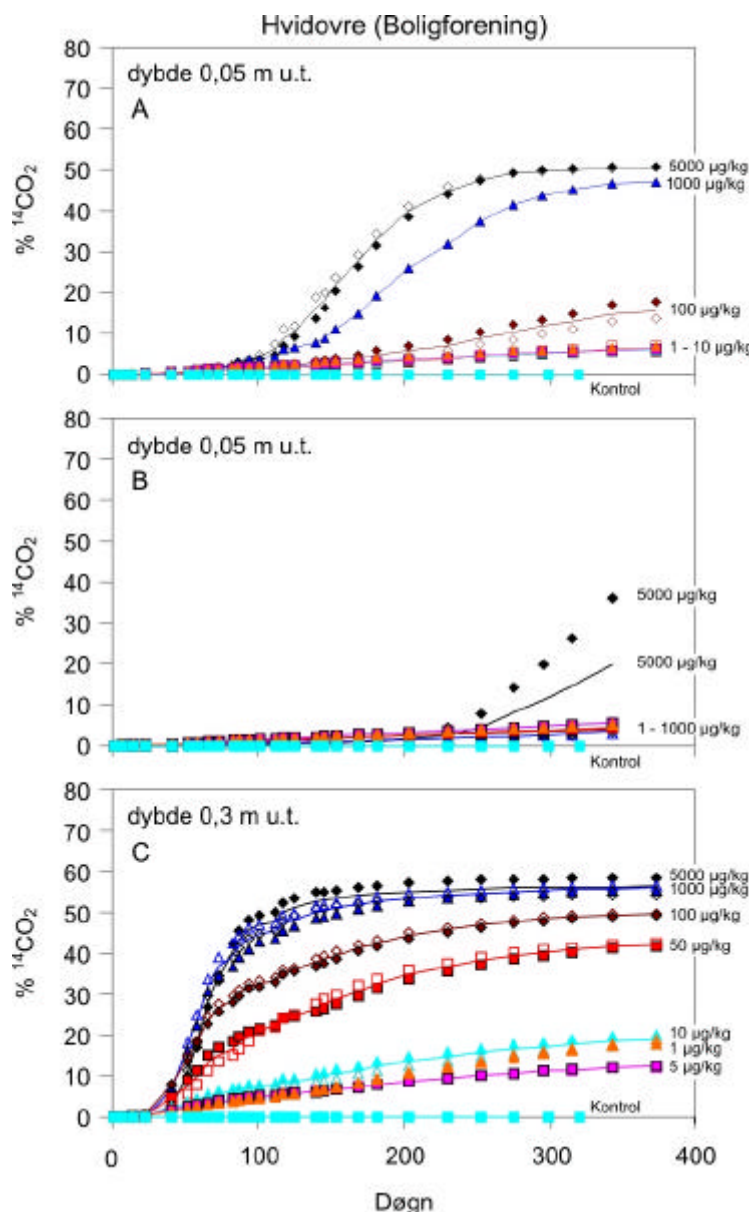
For de uforurenede, sandede lokaliteter (Eskærhøj (mark) og Eskærhøj (Klørvænget)) er den procentuelle mineralisering af BAM i topjorden hurtigere ved lave koncentrationer (5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) end ved høje (100-1.000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

I dybere lag (1,5-2,0 m u.t.) ses ingen signifikant mineralisering efter 117 døgn, uanset startkoncentration. Tilsætning af højere koncentrationer af BAM har således ikke stimuleret nedbrydning i disse dybder.

#### 4.2.3.2 Moræner

I prøver fra to forskellige forurenede lokaliteter (overjord A og B, samt underjord C (0,3 m u.t.)) udtaget i Hvidovre (Boligforening, se figur 4.10) (Koch et al., 2004), er der en signifikant mineralisering af BAM i alle inkubationer. Nedbrydningen i overjord A er signifikant hurtigere ved 1.000 og 5.000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , hvor henholdsvis 47% og 50-51% er mineraliseret efter 344 døgn, mens der ved 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  kun er mineraliseret 13-17%, og for de resterende koncentrationer kun 6-7%.

Figur 4.10 Nedbrydning af BAM ved forskellige koncentrationer i forurenede moræner udtaget fra Hvidovre (Boligforening). For alle koncentrationsniveauer er opsat dobbeltbestemmelser. Prøverne B og C er udtaget på samme lokalitet.



Overjord B indeholdt inden BAM-tilsætning 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  BAM, og 5,1-5,7% er nedbrudt ved tilsætning af 1, 5 og 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  og 4,1-4,5% ved 50, 100 og den ene inkubation med 1.000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , mens 2,9% er mineraliseret ved den anden inkubation ved 1.000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Nedbrydningen er meget langsommere i dette sediment end i overjord A, og selv om der ikke er væsentlig forskel i nedbrydningen mellem de forskellige koncentrationer, bør det bemærkes, at indholdet af BAM i den ene af dobbeltbestemmelserne ved 5.000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  efter en indle-

dende forsinkelsesfase er mineraliseret væsentligt hurtigere end for de øvrige koncentrationer.

For både overjord A og B er nedbrydningsforløbet anderledes for de høje koncentrationer på 1.000 og 5.000 µg/kg end for de øvrige, idet der er en initialperiode, hvor nedbrydningshastigheden svarer til inkubationerne med lavere koncentrationer, hvorefter nedbrydningen sker meget hurtigt.

I underjord C sker nedbrydningen tydeligvis hurtigere ved højere koncentrationer, idet 54-58% er mineraliseret ved 1.000 og 5.000 µg/kg, 49-50% ved 100 µg/kg, 41-42% ved 50 µg/kg og 12-20% ved 1, 5 og 10 µg/kg. Nedbrydningsforløbet er anderledes for koncentrationer højere end 50 µg/kg end for de lavere koncentrationer, idet der også her er en lagfase, hvor nedbrydningen sker langsomt, hvorefter hastigheden øges betydeligt.

#### 4.2.3.3 Delkonklusion

Det fremgår af præsentationen, at nedbrydningsforsøg med forskellige koncentrationer af BAM ikke giver entydige nedbrydningsrater.

I morænelersprøver øges nedbrydningsraten med stigende BAM-koncentration. Desuden er nedbrydningsforløbene anderledes ved højere koncentrationer end ved lave koncentrationer, og begge dele tyder på, at ved høje koncentrationer (fx 1.000 µg/kg) udnytter bakterierne BAM som substrat i et omfang, så bakterieantallet øges og dermed også nedbrydningshastigheden. Dette tyder på, at hastigheden af BAM-nedbrydning på lokaliteter, som er behandlet med dichlobenil, gennem tiden kan have været forskellig alt afhængig af den doserede mængde og jordkoncentration på lokaliteten. Et andet aspekt er, at det er problematisk at overføre nedbrydningshastigheder bestemt ved høje koncentrationer til prøver med lave koncentrationer.

På en forurenede sandlokalitet (Eskærhøjvej) ses ikke entydige sammenhænge mellem BAM-koncentration og nedbrydningsrate, idet BAM nedbrydes hurtigt uafhængigt af initialkoncentrationen. I dette sediment er der således ikke observeret en tydelig vækstkinetik. Dette kan skyldes, at der er forskel i biotilgængeligheden af BAM i ler- og sandsedimenter på grund af forskellig sorption, men kan også skyldes, at antallet af BAM-specifikke nedbrydere i forvejen var relativt høj i sandsedimentet på grund af dichlobenil- og BAM-forurening over en lang årrække, hvilket kunne tænkes at resultere i en hurtig nedbrydning af BAM, uafhængigt af initialkoncentrationen. En nærmere afklaring af styrende faktorer for BAM-nedbrydningen kræver dog mere detaljeret undersøgelser med hensyn til mikrobiologi end foretaget i nærværende projekt.

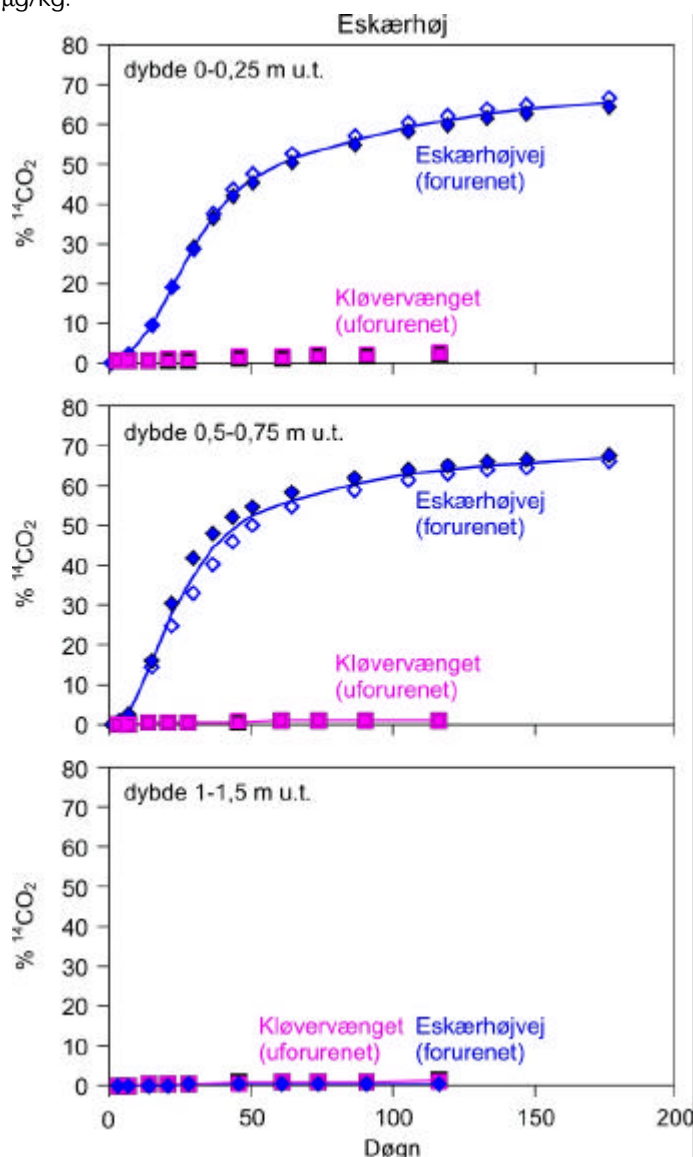
#### 4.2.4 Mikrobiel adaptation

Ved at sammenligne forurenede og uforurenede sedimenter fra samme lokalitet er det muligt at belyse den mikrobielle adaptation, det vil sige om længere tids eksponering for BAM giver en hurtigere omsætning, hvor det uforurenede sediment tjener som sammenligningsgrundlag. Eskærhøj er den eneste lokalitet, hvorfra der er udtaget prøver af både forurenede (Eskærhøjvej) og uforurenede (Kløvervænget) sediment, idet Søndersø-lokaliteterne begge viste sig at være uforurenede (figur 4.6). Søndersø-lokaliteterne kan imidlertid benyttes til at undersøge, om et eventuelt adaptationspotentiale kan bibeholdes i jorden over længere tid, idet Søndersø (Floravænget) sandsynligvis har været forurenede.



Figur 4.11 viser mineraliseringen ved et indhold af BAM på 100 µg/kg i sediment fra Eskærhøj udtaget i dybdeintervallet 0 til 1,5 m u.t. Der ses størst mineralisering i den øverste meter under terræn med en signifikant hurtigere mineralisering i det forurenede sediment end i det uforurenede sediment. 1,2-2,6% BAM mineraliseres i det uforurenede sediment (Kløvervænget) i 0-1,0 m u.t., mens 17-68% mineraliseres i det forurenede sediment (Eskærhøjvej) i samme dybde. Dybere end 1,0 m u.t. ses der ingen signifikant mineralisering (0,2-1,3%) uanset eksponeringsgrad. Der er således sket en klar mikrobiel adaptation i det forurenede sandsediment, men kun i 0-1,0 m u.t. og ikke de dybere uforurenede lag.

Figur 4.11 Nedbrydning af BAM i smeltevandssand fra Eskærhøj, hvor Eskærhøjvej (ES) er et forurenede sediment, mens Klørvænget (KV) er uforurenede. Initialkoncentrationen er 100 µg/kg.



I mange af prøverne foregår der muligvis en meget langsom mineralisering af BAM, uden at den er signifikant. I enkelte prøver fra de uforurenede sedimentkerner ses der også en lille, men signifikant nedbrydning ved 5 µg/kg, fx Søndersø (Sandvad) i topjorden og 0,75-1,0 m u.t. og i topjorden ved Eskærhøj (Klørvænget).

Selv om der ikke er gennemført tilsvarende sammenlignende laboratorieforsøg på lersedimenter fra samme forurenede og uforurenede lokalitet, er den samme tendens tydelig, når der sammenlignes resultater fra forurenede lersedimenter (Strøby Egede, Hvidovre (Gartneri og Boligforening); se figur 4.8 og figur 4.10) med resultater fra uforurenede lersedimenter (Søndersø (Floravænget og Sandvad); se figur 4.7).

En sådan sammenligning viser også, at såfremt det prøvetagede sediment ved Søndersø (Floravænget) oprindeligt indeholdt dichlobenil og BAM som følge af anvendelsen af dichlobenil ved lokaliteten (Fyns Amt, 2003a), er der ikke bevaret noget væsentligt nedbrydningspotentiale i sedimentet til i dag.

#### 4.2.5 Sammenligning af BAM-nedbrydning mellem lokaliteter med samme sedimenttype

En sammenligning af nedbrydningen af BAM i sedimenter fra forskellige lokaliteter med samme type sediment giver et udtryk for robustheden af observationerne for den enkelte sedimenttype.

Nedbrydningen af BAM i uforurenede smeltevandssand udtaget fra 0-0,25 m u.t. fra Eskærhøj (Mark) og Eskærhøj (Kløvervænget) viser tilnærmelsesvis ens nedbrydningsforløb for hver af de forskellige initialkoncentrationer (5, 20, 100 og 1.000 µg/kg), jf. figur C.11 i bilag C.

En sammenligning af BAM-nedbrydningen i tre forurenede, lerede sedimenter (Strøby Egede, Hvidovre (Gartneri og Boligforening); se figur 4.8 og figur 4.10) viser ligeledes nogenlunde samme billede for samme koncentrationer.

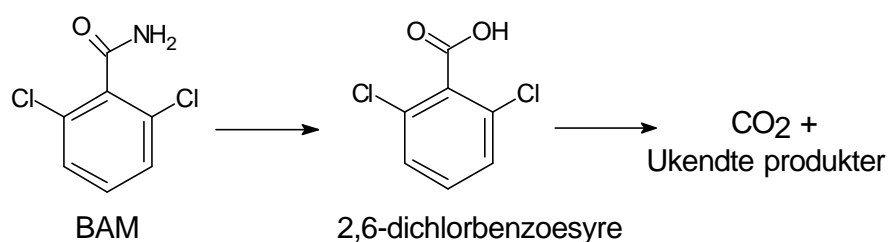
Endelig er der en sammenlignelig svag mineralisering (som dog i løbet af undersøgelsesperioden kun giver en mindre  $^{14}\text{CO}_2$ -udvikling end den radiokemiske urenhed) i en række af de uforurenede, lerede sedimenter (Søndersø (Sandvad og Floravænget)).

Dette tages til indtægt for, at nedbrydningsresultaterne for de forskellige sammenlignelige geologiske typer er pålidelige, og at resultaterne afspejler forventelige forskelle i nedbrydningsforholdene for BAM indenfor de undersøgte sedimenttyper.

#### 4.2.6 Nedbrydningsveje

Omsætningsvejene for BAM har været diskuteret i litteraturen, hvor den generelle opfattelse er, at nedbrydningen af BAM sker via 2,6-dichlorbenzoesyre, som via mineralisering af sidekæden (decarboxylering) giver  $\text{CO}_2$  (figur 4.12) (Nimmo and Verloop, 1975; Heinonen-Tanski, 1981). Imidlertid detekteres 2,6-dichlorbenzoesyre kun i meget små mængder (eller slet ikke) i laboratorieforsøg, så decarboxyleringen af 2,6-dichlorbenzoesyre menes at være en forholdsvis hurtig proces (Verloop, 1972; Heinonen-Tanski, 1981). Hvilke nedbrydningsprodukter, der forekommer efter decarboxyleringen af 2,6-dichlorbenzoesyre, er imidlertid ukendt.

Figur 4.12. Kemisk struktur og omsætningsveje for BAM (Heinonen-Tanski, 1981).



For at undersøge hvordan nedbrydningen af BAM foregår, er koncentrationen af 2,6-dichlorbenzoesyre målt i tre udvalgte inkubationer (tabel 4.1). Der er detekteret 2,6-dichlorbenzoesyre i to ud af de tre undersøgte sedimenter, men de målte koncentrationer svarer til, at der maksimalt er 1,2% af den initialt

tilsatte BAM, som kan genfindes som 2,6-dichlorbenzoesyre. Resultaterne bekræfter derfor, at BAM nedbrydes via 2,6-dichlorbenzoesyre, men at 2,6-dichlorbenzoesyre relativt hurtigt nedbrydes til CO<sub>2</sub>, så 2,6-dichlorbenzoesyre ikke ophobes og nedsliver i væsentlige mængder til grundvandsmagasinerne.

Tabel 4.1. Koncentration af CO<sub>2</sub> og 2,6-dichlorbenzoesyre i udvalgte inkubationer.

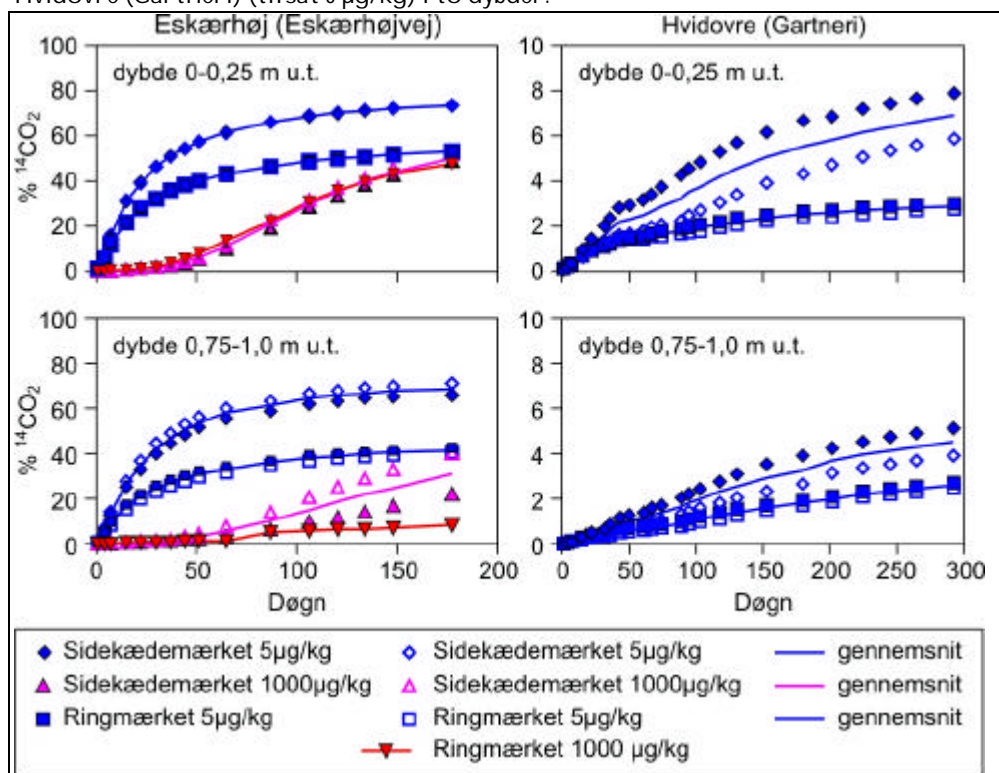
Prøve	Initial	CO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	2,6-dichlorbenzoesyre <sup>3</sup>	2,6-dichlorbenzoesyre
	koncentration <sup>1</sup>		µg/kg	
	µg/kg	%		%
Eskærhøj (Eskærhøjvej) 0-0,25 m u.t.	1.000	56,5	11,6	1,2
Hvidovre (Boligforening) Underjord C	5.000	54,3	1,13	0,02
Hvidovre (Boligforening) Underjord C	1.000	56,5	< 0,6	< 0,06

<sup>1</sup>Sidekædemærket BAM.  
<sup>2</sup>CO<sub>2</sub>-produktion målt efter henholdsvis 207 døgn for Eskærhøj (Eskærhøjvej) og 374 døgn for Hvidovre (Boligforening).  
<sup>3</sup>Koncentrationen af 2,6-dichlorbenzoesyre er målt ved at tilsætte ca. 87 ml vand til hver batch, hvorefter prøven er rystet i 7 døgn for at ekstrahere 2,6-dichlorbenzoesyre til vandfasen. Der er herefter udtaget ca. 67 ml vand, som er analyseret hos Eurofins. Koncentrationerne i tabellen er omregnet til µg/kg for at sammenligne med initialkoncentrationen. Detektionsgrænsen ved analysen er 0,2 µg/l, hvilket svarer til ca. 0,6 µg/kg.

For at undersøge den videre nedbrydning af BAM, er der opsat forsøg med både sidekædemærket <sup>14</sup>C-BAM og ringmærket <sup>14</sup>C-BAM (figur 4.13). I alle forsøg opsat med en initialkoncentration på 5 µg/kg er CO<sub>2</sub>-produktionen fra mineralisering af sidekæden i 2,6-dichlorbenzoesyre op til 20% større end CO<sub>2</sub> produktionen fra spaltning af ringstrukturen. Det betyder som forventet, at sidekæden i 2,6-dichlorbenzoesyre fraspaltes, inden ringstrukturen videre nedbrydes. Efter nedbrydning af 2,6-dichlorbenzoesyre kan der derfor eksistere op til 20% af ukendte nedbrydningsprodukter, men som forsøgene med ringmærket BAM viser, mineraliseres disse nedbrydningsprodukter i stort omfang videre til CO<sub>2</sub>, blot foregår den totale nedbrydning langsommere end nedbrydning af sidekæden i 2,6-dichlorbenzoesyre.

Imidlertid er der i forsøg med topjord fra Eskærhøj (Eskærhøjvej) ved 100 µg/kg ingen forskel på nedbrydningsforløbet mellem den sidekædemærkede og ringmærkede BAM, så her sker den totale mineralisering af BAM lige så hurtigt som nedbrydningen af sidekæden. Nedbrydningsforløbet for BAM er således kompliceret, men det kan konkluderes, at BAM totalt mineraliseres til CO<sub>2</sub>, men at der undervejs i nedbrydningsprocessen kan eksistere ukendte nedbrydningsprodukter.

Figur 4.13 Sammenligning af nedbrydning af ring- og sidekædemærket BAM i smeltevandssand fra Eskærhøj (Eskærhøjvej) (tilsat 5 µg/kg 1000µg/kg) og i moræneler fra Hvidovre (Gartneri) (tilsat 5 µg/kg) i to dybder.



#### 4.2.7 Nedbrydning af BAM i grundvandssedimenter

I tidligere undersøgelser af nedbrydningen af BAM i grundvandssedimenter er der ikke detekteret en signifikant nedbrydning (Tuxen et al., 2000; Pedersen, 2000; Albrechtsen et al., 2001; Broholm et al., 2001; Clausen et al., 2002). Disse undersøgelser er dog udført med sedimenter, som ikke tidligere har været forurenet med BAM, hvorfor en effekt af en mulig mikrobiel adaptation ikke er belyst. Der er derfor i dette projekt udtaget grundvandssediment og vand fra tre aerobe sekundære grundvandsmagasiner, som alle er forurenet med BAM (tabel 4.2).

Tabel 4.2. grundvandssedimenter og vand anvendt til nedbrydningsforsøg. Endvidere er angivet BAM-koncentrationer målt på vand udtaget fra lokaliteterne

Lokalitet	Udtaget sedimentkerne m u.t.	Filterdybde m u.t.	pH	Ilt mg/l	BAM µg/l
Hvidovre (Gartneri)	1,80-1,87	1,80-1,87	7,1	5,6	3,74
Søndersø (Floravænget)	8,0-8,5	ikke filtersat	6,8	4,1	1,17
Eskærhøj (2AB)	1,06-2,2	2-3	7,2	5,8	1,68

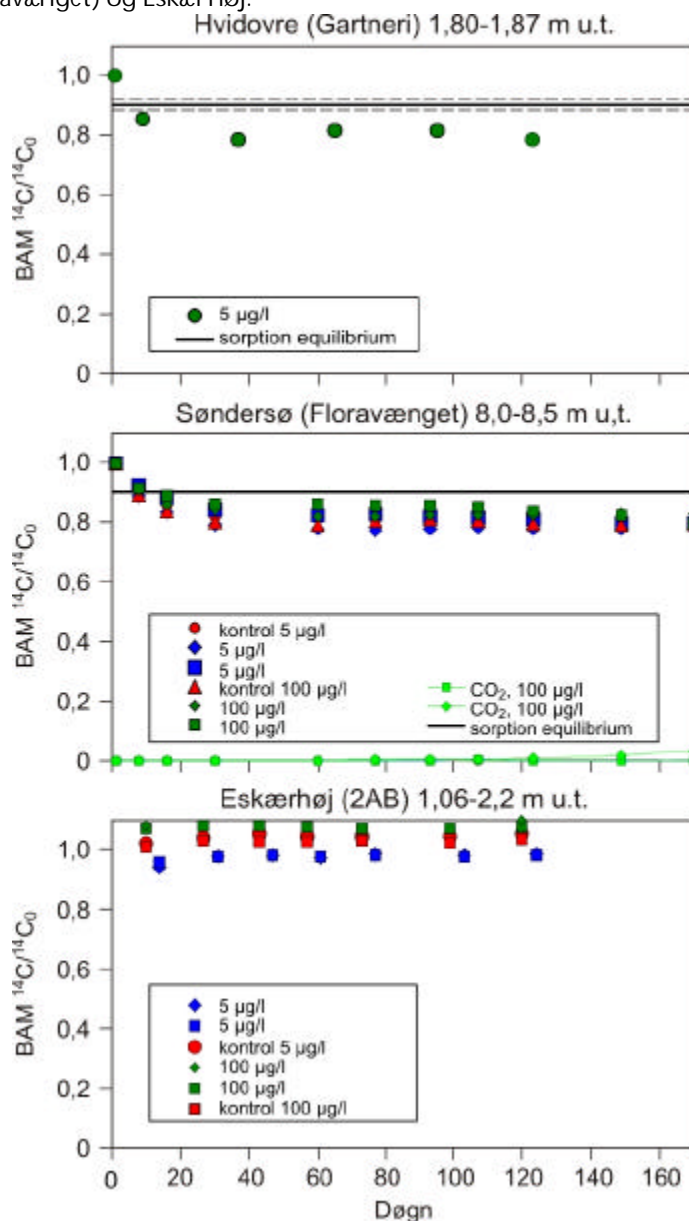
Resultaterne fra nedbrydningsforsøgene med grundvandssedimenter er udtrykt ved  $^{14}\text{C}$ -koncentrationen i væskefasen normaliseret med hensyn til initial-koncentrationen versus tid (figur 4.14). Efter en forsøgsperiode på 120 døgn var der endnu ikke tegn på nedbrydning i inkuberingerne fra Eskærhøj (2AB), idet den normaliserede BAM-koncentration ligger stabilt omkring 1, samtidig med at der ikke er målt en  $^{14}\text{CO}_2$ -produktion.

Data fra Hvidovre (Gartneri) og Søndersø (Floravænget) viser derimod, at koncentrationen af BAM falder til ca. 0,85 i løbet af de første 20 døgn, hvorefter koncentrationen stabiliseres. Dette fald i BAM-koncentrationen kan

imidlertid både skyldes sorption og nedbrydning, og for at skelne mellem de to processer er der derfor udført supplerende sorptionsforsøg med sediment fra de to lokaliteter. Resultaterne herfra viser, at der er relativ god overensstemmelse mellem den forventede sorption og den stabiliserede BAM-koncentration (figur 4.14), og en signifikant nedbrydning af BAM kan derfor ikke detekteres ud fra målingerne af BAM i vandfasen.

I sedimentet fra Hvidovre (Gartneri) med en initialkoncentration på 5 µg/l er der heller ingen tegn på nedbrydning af BAM ud fra  $^{14}\text{CO}_2$ -målingerne, idet der ved prøvetagningerne ikke er detekteret  $^{14}\text{CO}_2$ . Det er dog ikke undersøgt, om der er et nedbrydningspotentiale i grundvandssedimentet fra Hvidovre ved en højere initialkoncentration, idet boringen på grund af sandlagets begrænsede udbredelse kun gav tilstrækkeligt med sediment til at opsætte et enkelt forsøg.

Figur 4.14. Koncentration af BAM ( $^{14}\text{C}/^{14}\text{C}_0$ ) og  $^{14}\text{CO}_2$  i nedbrydningsforsøg med aerobe sekundære grundvandssedimenter udtaget fra henholdsvis Hvidovre (Gartneri), Sønder sø (Floravænget) og Eskærhøj.



I sedimentet fra Sønder sø (Floravænget), der er opsat med en initialkoncentration på 100 µg/l, er der i den ene inkubation efter en forsøgsperiode på 170

døgn en tendens til, at  $^{14}\text{CO}_2$  koncentrationen stiger, men yderligere målinger er nødvendig, for at afklare om der er tale om en signifikant  $^{14}\text{CO}_2$ -produktion, som skyldes nedbrydning af BAM.

Generelt viser nedbrydningsforsøgene med aerobe grundvandssedimenter fra BAM-påvirkede sekundære magasiner, at BAM i grundvandsmiljøer er særdeles svært nedbrydelig, idet der inden for en forsøgsperiode på 120 døgn ikke er detekteret nedbrydning. Det er specielt overraskende, at BAM ikke nedbrydes i sedimentet udtaget 1,06-2,2 m u.t. fra Eskærhøj (2AB), selv om der i den øverste meter af den umættede zone på lokaliteten (fx Eskærhøj (Eskærhøjvej)) er observeret et stort nedbrydningspotentiale. Også i sedimentet fra Hvidovre (Gartneri), hvor der er tale om et meget lokalt vandførende sandlag, nedbrydes BAM i den umættede zone (figur 4.8), mens nedbrydningspotentialet under mættede forhold er særdeles begrænset. På trods af, at der i umættet zone er påvist væsentligt større nedbrydningspotentiale for BAM i forurenede sedimenter end i uforurenede sedimenter peger de her udførte nedbrydningsforsøg med mættede sedimenter i retning af, at der ikke forekommer en mikrobiel adaptation til BAM i grundvandsmagasiner. Der er således til dato endnu ingen påvisninger af BAM-nedbrydning i grundvandsmagasiner, og i varighedsmodelleringer bør den tidligere anvendte forudsætning (Jørgensen og Kistrup, 2002) om, at BAM ikke nedbrydes i grundvandsmagasiner, derfor ikke ændres.

#### 4.2.8 Nedbrydningsrater og halveringstider

I forbindelse med opstilling af massebalancer er et væsentligt input beregninger af nedbrydningen og dermed af fjernelse af BAM. Derfor er der for hver inkubation med forurenede sediment beregnet nedbrydningsrater i form af 1. ordens nedbrydningsratekonstanten  $k_1$ , jf. kapitel 4.1.6. I inkubationer med kraftig nedbrydning er mineraliseringen af BAM stort set stoppet efter, at 50-70% af det tilsatte  $^{14}\text{C}$  er detekteret som  $^{14}\text{CO}_2$  (jf. figur 4.7 og figur 4.10). I disse tilfælde er ratekonstanten kun beregnet for nedbrydningsperioden. I denne forbindelse bør det også nævnes, at disse beregninger - baseret på  $^{14}\text{CO}_2$ -produktion - er relativt konservative, da de er udtryk for en fuldstændig mineralisering til  $\text{CO}_2$ . En del af  $^{14}\text{C}$ -BAM kan godt være blevet nedbrudt til metabolitter eller indbygget i mikroorganismene, uden at det resulterer i  $^{14}\text{CO}_2$ -produktion.

For en del inkubationer med 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  eller derover ses der indledningsvist en lagfase, hvor der ikke sker nedbrydning. Denne forsinkelsesperiode varierer fra omkring 14 døgn op til 200 døgn (figur 4.10). Ved markante lagfaser er disse perioder ikke medtaget i beregningen af nedbrydningsratekonstanten for ikke at underestimere nedbrydningen. Nedbrydningsratekonstanten beregnes da ved at benytte fri skæring, hvilket giver følgende ligning:

$$1. \text{ orden med fri skæring: } C/C_0 = a \cdot e^{-k_1 t}$$

I bilag D er beregningsgrundlag og de beregnede rater for hver inkubation vist for den forurenede sandlokalitet Eskærhøj (Eskærhøjvej) og for de forurenede lerlokaliteter Hvidovre (Bolidforening og Gartneri) samt Strøby Egede.

##### 4.2.8.1 Halveringstider til detaljeret massebalance

I den detaljerede massebalance (kapitel 9) benyttes halveringstider for BAM bestemt på baggrund af nedbrydningsforsøg med BAM-forurenede sediment.

Der er imidlertid behov for at foretage en række forsimplinger og datareduktioner af dette materiale, for at den anvendte model kan håndtere disse data. Fx er dichlobenil (moderstoffet til BAM) i stort omfang anvendt på befæstede arealer, hvor der derfor ofte vil være et fyldlag øverst, som det fremgår af flere af boreprofilerne (figur 4.2-4.5). Dette fyldlag vil være uafhængigt af geologien under fyldlaget. BAM nedbrydes hurtigst i den øverste meter, og der er beregnet én gennemsnitlig halveringstid for 0-1,0 m u.t., hvilket antages at svare til fyldlagets dybde. Fyldlaget vil oftest være mere sandet end leret og for ikke at underestimere nedbrydningen, er der benyttet halveringstider for sand, beregnet som et gennemsnit af inkubationer fra den forurenede sandlokalitet Eskærhøj (Eskærhøjvej) 0-1,0 m u.t. Inkubationer med 1.000 µg/kg er ikke medtaget, da de har et andet nedbrydningsforløb (kapitel 4.2.3). I forsøg opsat som dobbeltbestemmelse er gennemsnitsværdien anvendt. De benyttede data er i tabel 4.3 fremhævet med fed rød skrift, og gennemsnittet af disse værdier, 0,33 år, benyttes i den detaljerede massebalance, uanset geologi.

Under 1 m u.t. er der ikke observeret nogen signifikant nedbrydning og dermed ingen dybdeafhængighed, og der er derfor beregnet én halveringstid for hele dybden. Fx er halveringstiden 20-111 år i forurenede sandsediment, 1,0-6,5 m u.t. ved en tilsat koncentration på 5 µg/kg. Den gennemsnitlige halveringstid på 45 år er beregnet efter samme princip som halveringstiden for 0-1,0 m u.t. Den gennemsnitlige halveringstid, 45 år, er baseret på inkubationstider, hvor mineraliseringen endnu ikke har oversteget 2% (det vil sige mindre end den radiokemiske urenhed), og må derfor betragtes som det hurtigste estimat af nedbrydningen. Var halveringstiden for 1-6,5 m u.t. beregnet for en længere inkubationsperiode som i bilag D, ville den gennemsnitlige halveringstid i stedet have været 50 år.

Tabel 4.3 Benyttede halveringstider (markeret med rød, fed skrift) benyttet til beregning af gennemsnitlig halveringstid for dybden 0-1,0 m u.t. Halveringstiderne er fra den forurenede sandlokalitet Eskærhøj (Eskærhøjvej).

Dybde	Mærkning	Batch	Konc. tilsat µg/kg	Afskæringstid døgn	T <sub>½</sub> år	Std.afv. år
0-0,25	Ring	1 og 2	5	51	<b>0,16</b>	11
		1	20	44	<b>0,13</b>	3
		1	50	65	<b>0,13</b>	5
		1 og 2	100	51	<b>0,17</b>	13
		1	1000	37-148	0,38	13
	Side	1 og 2	5	51	<b>0,10</b>	3
0,25-0,50	Ring	1 og 2	5	51	<b>0,23</b>	20
		1 og 2	100	148	<b>1,62</b>	49
0,50-0,75	Ring	1	5	51	<b>0,19</b>	11
		1 og 2	100	51	<b>0,13</b>	6
0,75-1,0	Ring	1 og 2	5	51	<b>0,22</b>	23
		1	20	51	<b>0,18</b>	5
		1	50	51	<b>0,32</b>	9
		1 og 2	100	148	<b>0,97</b>	74
		1	1000		mangler	
	Side	1 og 2	5	51	<b>0,11</b>	2
		1	1000	37-148	1,25	630
	2	1000	37-148	0,56	65	

Der er kun inkubationer ned til 1,5 m u.t. for forurenede lersedimenter, da den dybe kerne fra Sønder sø (Floravænget, kapitel 4.3.1) viste sig at være uforurenede. De to forurenede lerlokaliteter er Hvidovre (Gartneri) og Strøby



Egede, hvor sedimentet er tilsat 5 µg/kg. Den gennemsnitlige halveringstid på 77 år for jordlag dybere end 1,0 m u.t. er således baseret på en undersøgelsesperiode på 245 døgn for de to lokaliteter for sediment fra 1-1,5 m u.t. Estimeret ud fra en længere undersøgelsesperiode, som ligger til grund for beregningerne i bilag D, ville halveringstiden i stedet være 107 år. Der er således tale om meget usikre beregninger, men under alle omstændigheder meget lange halveringstider.

Halveringstiderne, der er benyttet som input til den modelbaserede detaljerede massebalance (kapitel 9), er sammenfattet i tabel 4.4, hvor halveringstiden i dybden 0-1,0 m u.t. antages at være ens for de to geologityper (fyldlag, baseret på data fra sand). I dybden under 1,0 m u.t. er der derimod næsten en faktor to til forskel på halveringstiderne for de to geologityper.

Tabel 4.4 Halveringstider som benyttes i den modelbaserede detaljerede massebalance.

Dybde m u.t.	Sandlokalitet $T_{1/2}$ ; år	Lerlokalitet $T_{1/2}$ ; år
0-1,0	0,33	0,33
1,0-	45	77

#### 4.2.8.2 Input til følsomhedsanalyse

I forbindelse med den detaljerede massebalance udføres også en følsomhedsanalyse (kapitel 9.5), og i den forbindelse fastlægges ydergrænserne for bl.a. nedbrydningshastigheden.

Den langsomste, men dog signifikante nedbrydning (det vil sige større  $^{14}\text{CO}_2$ -produktion end den radiokemiske urenhed) der er observeret i forurenede lersediment, har en halveringstid på 31 år for 0-1,0 m u.t. (Strøby Egede). Dybere end 1 m u.t. er der som før nævnt kun udført nedbrydningsforsøg med sediment fra 1-1,5 m u.t. fra forurenede lersediment. Her er nedbrydningen imidlertid ikke signifikant, og den længste halveringstid er 221 år.

I følsomhedsanalysen varierer desuden fyldlagets tykkelse på lerlokaliteter, og der kommer derfor et overgangslag mellem fyldlaget og sedimentet under 1 m u.t., hvor nedbrydningen er minimal. Da der ikke er inkubationer med varierende koncentrationer for forurenede lersediment 0,25-1,0 m u.t. er halveringstiden for overgangslaget beregnet som et gennemsnit af samtlige halveringstider for Hvidovre (Boligforening). Halveringstiden for overgangslaget bliver da 7 år.

### 4.3 Samlet vurdering af BAM's nedbrydning

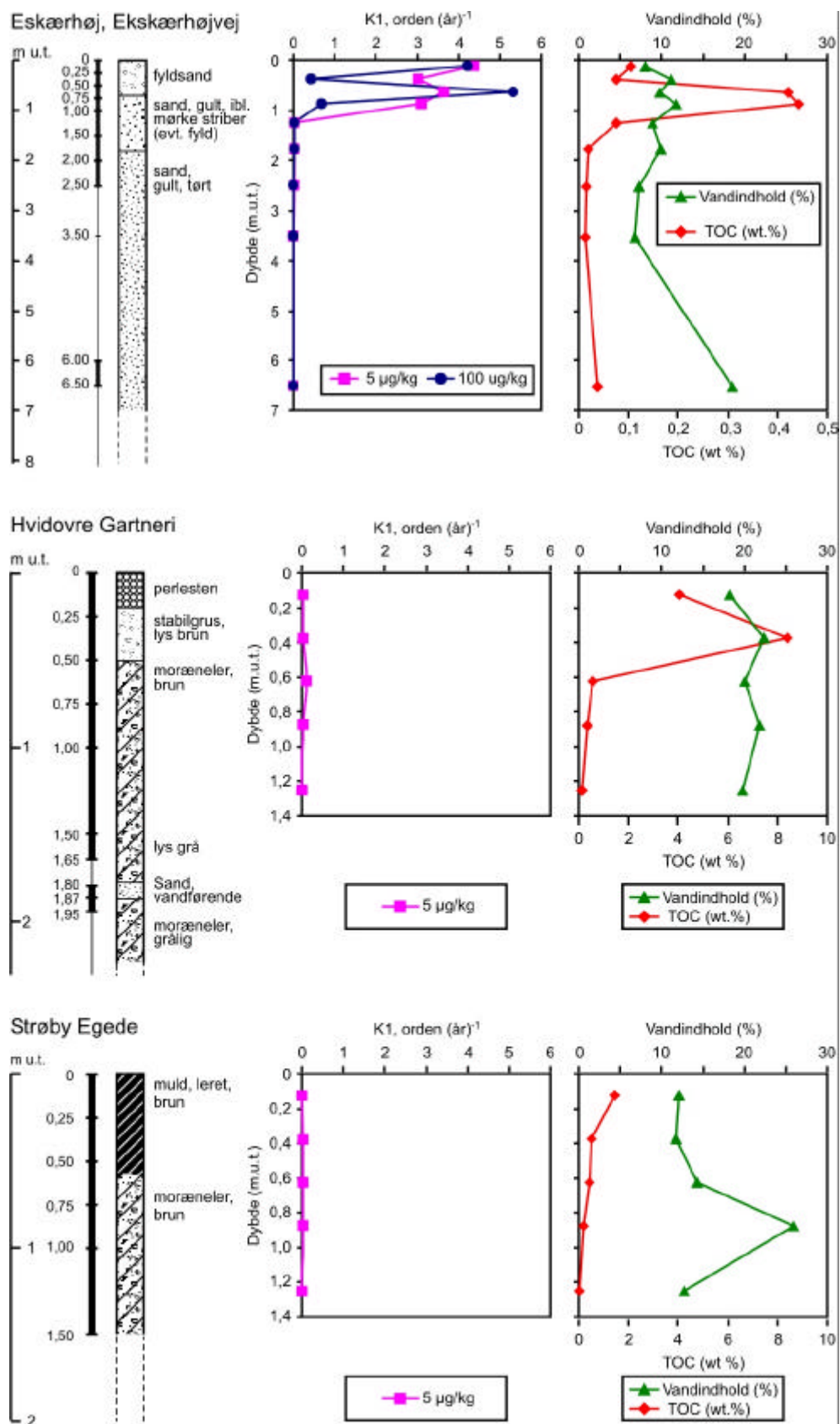
Der er udført nedbrydningsforsøg med BAM i i alt 280 inkubationer for at bestemme størrelsen af nedbrydningen af BAM i forskellige sedimenttyper - forudgående forurenede eller uforurenede.

Sammenfattende viser de udførte aerobe undersøgelser tydeligt, at BAM kan nedbrydes mikrobielt i overjord og i den øverste meter af den umættede zone, på lokaliteter der har tidligere er/har været forurenede med BAM. Undersøgelserne viser desuden, at der er tale om en fuldstændig nedbrydning af BAM, det vil sige  $^{14}\text{C}$ -ringmærket BAM mineraliseres til  $^{14}\text{CO}_2$ .

I mange af prøverne foregår der muligvis en meget langsom mineralisering af BAM uden at den er signifikant, og i enkelte prøver fra de uforurenede kerner er der en lille, men signifikant nedbrydning.

Figur 4.15 viser fordelingen af 1. ordens ratekonstanten over dybden på de lokaliteter, hvor der var størst nedbrydning.

Figur 4.15. Dybdeprofil for 1. ordens ratekonstant ( $K_1$ ) for forurenede lokaliteter med sand: Eskærhøj (Eskærhøjvej) og Ler: Hvidovre (Gartneri) og Strøby Egede. Desuden er Vandindhold og indhold af totalt organisk carbon (TOC) vist som funktion af dybden. Bemærk y-aksens forskellige intervaller.



Nedbrydningen er langt hurtigere på den forurenede sandlokalitet (Eskærhøj (Eskærhøjvej)) end på de forurenede lerlokaliteter (Strøby Egede og Hvidovre (Gartneri)), men på alle lokaliteterne er nedbrydningen begrænset til den øverste meter. Vandindholdet synes ikke at have større betydning for nedbrydningen, men indholdet af organisk kulstof (TOC) i sandsedimentet er relativt højere i nogle af de mest aktive lag, hvilket antageligt afspejler omfanget af sammenblanding af sedimenter i forbindelse med opgravninger af fyldsandet.

En sammenligning af forurenede og uforurenede sediment fra Eskærhøj viser en signifikant hurtigere mineralisering i det forurenede sediment end i det uforurenede sediment. Der er således sket en klar mikrobiel adaptation i det forurenede sandsediment, men kun i dybden 0-1,0 m u.t. og ikke i de dybere uforurenede lag. Der sker altså tilsyneladende ingen væsentlig vertikal transport af nedbrydende mikroorganismer. Selv om der ikke er tilsvarende sammenligninger mellem forurenede og uforurenede sedimenter fra samme lokalitet for leraflejringer, er den samme tendens tydelig, når der sammenlignes forurenede lersedimenter med uforurenede, lerede sedimenter.

Forsøg med forskellige startkoncentrationer af BAM viser ikke entydige resultater. I morænelersprøver øges nedbrydningsraten med stigende BAM-koncentration. Desuden er nedbrydningsforløbene anderledes ved højere koncentrationer end ved lave koncentrationer, og begge dele tyder på, at ved høje koncentrationer (fx 1.000 µg/kg) udnytter bakterierne BAM som substrat i et omfang, så bakterieantallet øges og dermed også nedbrydningshastigheden. Dette tyder på, at hastigheden for BAM-nedbrydning på lokaliteter, som er behandlet med dichlobenil, gennem tiden kan have været forskellig alt afhængig af den doserede mængde og jordkoncentration på lokaliteten. Et andet aspekt er, at det er problematisk at overføre nedbrydningshastigheder bestemt ved høje koncentrationer til prøver med lave koncentrationer.

Imidlertid er der på en forurenede sandlokalitet (Eskærhøjvej) ikke entydige sammenhænge mellem BAM-koncentration og nedbrydningsrate, idet BAM nedbrydes hurtigt uafhængigt af initialkoncentrationen. I dette sediment er der således ikke observeret en tydelig vækstkinetik. Dette kan skyldes, at der er forskel i biotilgængeligheden af BAM i ler- og sandsedimenter på grund af forskelle i sorption, men kan også skyldes, at antallet af BAM-specifikke nedbrydere i forvejen var relativt høj i sandsedimentet på grund af dichlobenil- og BAM-forurening over en lang årrække, hvilket resulterer i en hurtig nedbrydning af BAM uafhængigt af initialkoncentrationen. En nærmere afklaring af styrende faktorer for BAM-nedbrydningen kræver dog mere detaljerede undersøgelser med hensyn til mikrobiologi end foretaget i nærværende projekt.

En sammenligning af nedbrydningen af BAM i sedimenter fra forskellige lokaliteter med samme type geologi giver et udtryk for, at resultaterne fra den enkelte lokalitet er rimelig robuste. Således er der god overensstemmelse mellem resultaterne fra to lokaliteter med uforurenede smeltevandssand, mellem resultaterne fra tre forurenede, lerede lokaliteter og endelig mellem resultaterne af nedbrydningsforsøgene på sedimenter fra to uforurenede, lerede lokaliteter.

Selv om nedbrydningsforsøgene viser, at BAM mineraliseres fuldstændigt til CO<sub>2</sub> er det imidlertid sandsynligt, at BAM nedbrydes via dannelsen af 2,6-dichlorbenzoesyre, som så videre nedbrydes til CO<sub>2</sub>. I udvalgte inkubationer er der derfor analyseret for 2,6-dichlorbenzoesyre, og stoffet er påvist i to ud

af de tre undersøgte sedimenter. Selv om de målte koncentrationer er lave i forhold til den tilsatte BAM-koncentration, bekræfter resultaterne, at fund af 2,6-dichlorbenzoesyre i sekundære og primære magasiner kan være feltindikationer på nedbrydning af BAM.

Ud fra nedbrydningsforsøgene er der beregnet 1. ordens nedbrydningskonstanter til brug for den detaljerede massebalance. Disse beregninger giver halveringstider på ca. 0,3 år for den øverste meter i de mest nedbrydningsaktive (forurenede og sandede) sedimenter. I tilsvarende dybder i forurenede ler-sedimenter beregnes halveringstider på 0,5-30 år. For lag dybere end 1 m u.t. er halveringstiden 20-100 år for sandede sedimenter og 45-221 år for lerede sedimenter.

Generelt viser nedbrydningsforsøgene med aerobe grundvandssedimenter fra BAM-påvirkede sekundære magasiner, at BAM i grundvandsmiljøer er særdeles svært nedbrydelig, idet der inden for en forsøgsperiode på 120 døgn ikke er målt nedbrydning. På trods af, at der i umættet zone er påvist væsentligt større nedbrydningspotentiale for BAM i forurenede sedimenter end i uforurenede sedimenter, peger de her udførte nedbrydningsforsøg med mættede sedimenter i retning af, at der ikke forekommer en mikrobiel adaptation til BAM i grundvandsmagasiner. Der er således til dato endnu ingen påvisninger af BAM-nedbrydning i grundvandsmagasiner, og i varighedsmodelleringer bør den tidligere anvendte forudsætning (Jørgensen og Kistrup, 2002) om, at BAM ikke nedbrydes i grundvandsmagasiner derfor ikke ændres.

De foreliggende resultater viser sammenfattende, at potentialet for nedbrydning af BAM er størst i den øverste meter af sandede, forurenede sedimenter. Resultaterne viser endvidere, at der er et vist nedbrydningspotentiale i den øverste meter af lerede, forurenede sedimenter. Selv om der er stærke indikationer af nedbrydning også i dybere umættede jordlag, er halveringstiderne meget lange. Endelig er der ikke påvist nogen BAM-nedbrydning i grundvandssediment.

## 5 Feltindikationer af nedbrydning

Det foregående kapitel beskriver, hvorledes nedbrydningsforsøg viser, at BAM mineraliseres til  $\text{CO}_2$ . Påvisning af 2,6-dichlorbenzoesyre i to ud af tre undersøgte sedimenter viser endvidere, at der ved nedbrydningen af BAM kan dannes 2,6-dichlorbenzoesyre, som så formentlig nedbrydes videre til  $\text{CO}_2$ . Disse forsøg indikerer således, at fund af 2,6-dichlorbenzoesyre kan være en indikator for nedbrydning af BAM.

I nærværende kapitel er det nærmere vurderet, om fund af 2,6-dichlorbenzoesyre i sekundære og primære magasiner kan betragtes som sikre feltindikationer på nedbrydning af BAM. Dette forudsætter imidlertid, at fund af 2,6-dichlorbenzoesyre ikke kan skyldes den oprindelige udspreddning af produkterne Prefix eller Casoron, hvori 2,6-dichlorbenzoesyre kunne være en urenhed. Denne mulighed er indledningsvist vurderet. Herudover er der udført en databasegennemgang for indhold af 2,6-dichlorbenzoesyre i jord- og grundvandsprøver i Danmark, for at få et overblik over fordeling og hyppighed af fund i Danmark og fundenes sammenhæng til geologi og arealanvendelse.

### 5.1 Spredning af 2,6-dichlorbenzoesyre via moderprodukterne Prefix og Casoron

For at afklare om 2,6-dichlorbenzoesyre kunne være tilført jorden som en urenhed i de udstrøede granulatprodukter Prefix eller Casoron, blev midlet Prefix (producent Shell) analyseret for indhold af 2,6-dichlorbenzoesyre (Miljøstyrelsen, 2002). Analysen viste indhold af 2,6-dichlorbenzoesyre på sporniveau svarende til ca. 2  $\mu\text{g/g}$  granulat, som vægtmæssigt udgør ca. 0,0002% af granulatet. Til sammenligning udgør aktivstoffet dichlobenil 6,75% af granulatet.

Efter en anbefalet doseringsmængde på op til maksimalt ca. 200 kg granulat pr. ha vil der således være spredt i størrelsesorden 400 mg 2,6-dichlorbenzoesyre pr. ha. (0,0002%) svarende til 0,04 mg pr.  $\text{m}^2$ . Antages stoffet fordelt indenfor de øverste 10 cm umiddelbart efter udstrøning svarer dette til en koncentration i jorden på ca. 0,2  $\mu\text{g/kg}$ , som ligger under detektionsgrænserne for analyse af stoffet i jord.

Det har ikke været muligt i litteraturen at finde en  $K_d$ -værdi for 2,6-dichlorbenzoesyre, som kan bruges til teoretiske vurderinger af de tilsvarende porevandskoncentrationer umiddelbart efter udstrøning forårsaget af 2,6-dichlorbenzoesyren i granulatet. Antages det, at stoffet sorberer relativt lidt til jordfasen med lave  $K_d$ -værdier til følge, kan det ikke afvises, at man oprindeligt umiddelbart efter udstrøning ville have kunnet måle 2,6-dichlorbenzoesyre i porevand udtaget fra topjorden forårsaget af urenheden i Prefix. Samlet set vurderes det dog ikke som sandsynligt, at en kildestyrke på 0,2  $\mu\text{g/kg}$  2,6-dichlorbenzoesyre i topjorden fortsat - efter flere års ophør med brug af granulatet - vil kunne påvises i porevand og sekundære grundvandsmagasiner på større dybder på grund af den fortynding, sorption og nedbrydning af stoffet, der vil ske undervejs gennem jordlagene.

På den baggrund vurderes det, at påvisningen af 2,6-dichlorbenzoesyre i porvand og sekundære magasiner - flere år efter ophør af brugen af Prefix - ikke alene kan tilskrives "urenheden" i produktet Prefix, og at fund af 2,6-dichlorbenzoesyre derfor kan bruges som feltindikation på nedbrydning af BAM.

## 5.2 Fund af 2,6-dichlorbenzoesyre

Nærværende gennemgang af fund af 2,6-dichlorbenzoesyre beror på undersøgelser og analyser af henholdsvis jord og grundvand. Gennemgangen har vist, at analyser for indhold af 2,6-dichlorbenzoesyre hidtil kun er udført i begrænset omfang. Stoffet indgår dog nu pr. 1. januar 2004 i NOVANA-programmet for overvågning af grundvand, hvorfor der de kommende år kan forventes mere viden om fund af stoffet i grundvand og dermed tegn på nedbrydning af BAM i miljøet.

Analyse af fundhyppigheden i primære grundvandsmagasiner tager udgangspunkt i GEUS database Jupiter over analyser af stoffet i borer til og med år 2002.

Gennemgang af fund i jord og sekundært grundvand tager udgangspunkt i undersøgelser (primært registreringsundersøgelser) indberettet i forbindelse med erfaringsopsamling på undersøgelser af punktkilder udført for Amternes Videntcenter for Jordforurening (2002). Herudover er inddraget data indsamlet i "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002) samt øvrige senere undersøgelser/erfaringer. Af ressourcemæssige årsager er der dog ikke foretaget en systematisk indsamling af data hos amterne for eventuelle senere undersøgelser end 2002.

### 5.2.1 Primære grundvandsmagasiner

Gennemgang af data fra grundvandsovervågningen (GEUS, 2004a) viser, at der kun er påvist 2,6-dichlorbenzoesyre (i koncentrationer over detektionsgrænsen på 0,01 µg/l) i 2 ud af 225 analyserede borer til og med 2002. Der er dog heller ikke konstateret indhold af BAM i mere end halvdelen af de analyserede borer uden fund af 2,6-dichlorbenzoesyre.

I tabel 5.1 er vist de påviste koncentrationer af 2,6-dichlorbenzoesyre i de to GRUMO-borer (begge fra Fyn) ved analyser udført i 1998 og 1999. Der foreligger ikke data for den efterfølgende periode. Som det fremgår, er der ligeledes påvist BAM i filtre med påvist 2,6-dichlorbenzoesyre.

Tabel 5.1. Påviste koncentrationer af 2,6-dichlorbenzoesyre i de 2 ud af 225 analyserede borer med fund af 2,6-dichlorbenzoesyre (GEUS, 2004a).

Boring DGU-nr.	Filter-interval m u.t.	Geologisk lag	Konc. af 2,6-dichlorbenzoesyre; µg/l		Max konc. af BAM; µg/l 1995-1999
			1998	1999	
135.1103	6,2-6,7	Grus	-	-	-
	11,2-11,7	Sand	-	-	-
	20,2-20,7	Sand	-	0,02	0,36
	55-55,5	Sand	ikke målt	ikke målt	-
	88,2-88,7	Sand	ikke målt	ikke målt	0,06
164.935	18,5-19	Ler	0,02	0,09	0,94
	34,6-35,1	Sand	-	0,02	0,03
	46-46,5	Sand	-	-	0,24
- : ikke påvist					

2,6-dichlorbenzoesyre er påvist i både det øvre og mellemste filter i boring 164.935. Påvisning af stoffet i denne boring i det mellemste magasin ca. 35 m u.t. kan skyldes nedsivning af stoffet fra det ovenliggende lerlag (hvor det øverste filter er placeret og en relativ høj koncentration på 0,09 µg/l er påvist) eller alternativt fra nedbrydning af BAM i selve sandmagasinet. Sidstnævnte er imidlertid mindre sandsynligt i lyset af nedbrydningsforsøgene udført i nærværende undersøgelse (kapitel 4).

Derimod synes forureningsmønstret i boring 135.1103 at pege i retning af, at det påviste 2,6-dichlorbenzoesyre i det mellemste filter ca. 20 m u.t. ikke stammer fra nedbrydning af BAM i de ovenliggende sandmagasiner eller lerlag, idet BAM og 2,6-dichlorbenzoesyre ikke er påvist her. Det observerede indhold af 2,6-dichlorbenzoesyre i det mellemste filter kan derfor skyldes nedbrydning af BAM i selve magasinet eller - mere sandsynligt (jf. kapitel 4) - opstrøms dannet 2,6-dichlorbenzoesyre, som er transporteret til boringen.

Såfremt udgangskoncentrationen i grundvandsmagasinet af BAM skulle have afgørende betydning for potentialet for nedbrydning, skulle man have forventet, at der for grundvandsmagasiner med BAM i høje koncentrationer over en længere periode, kunne påvises 2,6-dichlorbenzoesyre hvis BAM nedbrydes. Med baggrund i data fra GEUS' kemidatabase er der udover de ovenstående 2 boringer imidlertid ikke påvist 2,6-dichlorbenzoesyre i en række BAM-forurenede boringer til trods for, at boringerne har været påvirket af BAM i en længere årrække og eventuelt tilmed i en relativ høj koncentration (større end 1 µg/l).

Betydningen af udgangskoncentrationen af BAM i grundvandsmagasinet for nedbrydning i magasinet og dannelse af 2,6-dichlorbenzoesyre blev undersøgt i projektet "Pesticider og Vandværker", idet der blev udtaget analyser fra grundvandsmagasinet ved Klausensskov Vandværk på Ærø, hvor BAM-koncentrationerne i en længere periode har ligget på et niveau op til 7 µg/l. Analyserne viste dog, at 2,6-dichlorbenzoesyre ikke kunne detekteres i grundvandet (Ludvigsen, 2002).

Sammenfattende må på dette grundlag konkluderes, at til trods for at 2,6-dichlorbenzoesyre er analyseret i langt færre boringer, end hvor der er analyseret for BAM, er der en samlet lav fundprocent af 2,6-dichlorbenzoesyre i de analyserede boringer. Dette peger i retning af, at der ikke foregår betydende nedbrydning af BAM i de primære grundvandsmagasiner (eller - såfremt der sker en vis nedbrydning - ikke akkumuleres 2,6-dichlorbenzoesyre i detekterbare koncentrationer). Feltindikationerne støtter således de udførte nedbrydningsforsøg (afsnit 4.1.7) der tilsvarende peger i retning af, at BAM ikke nedbrydes i grundvand.

#### 5.2.2 Jord, porevand og sekundære magasiner

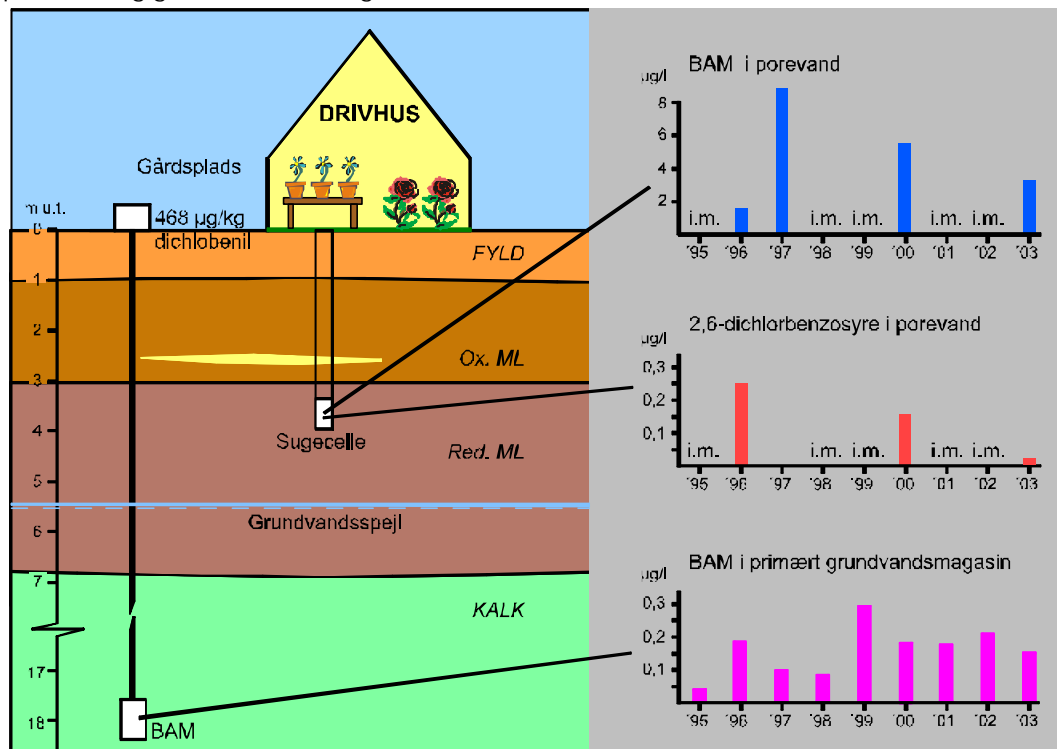
Baseret på en række undersøgelseserfaringer fra pesticidbelastede lokaliteter og punktkilder (Amternes Videncenter for Jordforurening, 2002) må det konkluderes, at 2,6-dichlorbenzoesyre kun sjældent indgår i de anvendte analyseprogrammer af jord og grundvand. For de undersøgelser, hvor der er målt for 2,6-dichlorbenzoesyre, må det konkluderes, at stoffet ikke påvises i jord (baseret på 2 undersøgelser med 26 jordprøver) og kun sjældent (fundprocent på 11,8) påvises i grundvand (baseret på 6 undersøgelser med 17 analyserede vandprøver) (Amternes Videncenter for Jordforurening, 2002). Stoffet er således konstateret i to vandprøver i koncentrationer på 1 µg/l (ved planteskole) og 7,3 µg/l (ved skovplanteskole).



De indhentede undersøgelseserfaringer er samlet i tabel 5.2, hvad angår fund af 2,6-dichlorbenzoesyre i jord, porevand og sekundært grundvand.

I løbende undersøgelser af udvaskningen af BAM og 2,6-dichlorbenzoesyre fra en gartneriejendom, som har anvendt Prefix i en årrække på gårdspladsen, er der konsekvent påvist både BAM og 2,6-dichlorbenzoesyre i porevandet udtaget ca. 3 m u.t. ved lokaliteten, jf. figur 5.1 (Hvidovre Kommune, 2004).

Figur 5.1. Koncentration af BAM og 2,6-dichlorbenzoesyre ved løbende monitoring af porevand og grundvand ved et gartneri i Hvidovre.



Tilsvarende er stoffet påvist i porevand under BAM-kilder i andre undersøgelser udført i "Pesticider og Vandværker" (jf. Ludvigsen, 2002). Således er der konstateret indhold af 2,6-dichlorbenzoesyre i porevand i 5 ud af 14 installerede sugeceller. BAM er påvist i 6 af disse 14 sugeceller. Disse undersøgelser viser, at 2,6-dichlorbenzoesyre kan optræde i målelige koncentrationer i umættet zone under dichlobenil/BAM-forurened lokaliteter formentlig forårsaget af nedbrydning af dichlobenil/BAM i jorden. På disse lokaliteter (i Hvidovre) med fund af 2,6-dichlorbenzoesyre er der tillige konstateret potentiale for nedbrydning af BAM i de øvre jordlag, jf. kapitel 4.

I undersøgelser af 25 gartnerier i Københavns Amt (Københavns Amt, 2001) er der på 17 af lokaliteterne konstateret sekundære magasiner, hvoraf hovedparten indeholdt BAM. I 30 ud af 33 undersøgte borerer filtersat indenfor de øverste 5 m u.t. er der således påvist BAM i koncentrationer fra 0,02-8,5 µg/l. I 3 ud af 33 borerer er der samtidig med BAM påvist indhold af 2,6-dichlorbenzoesyre.

I to borerer filtersat i sekundære magasiner (indenfor de øverste 10 m u.t.) ved Københavns Energis kildepladser III og VI ved Ejby i Glostrup er der ligeledes eksempler på, at 2,6-dichlorbenzoesyre konstateres (i koncentrationer på henholdsvis 0,085 og 0,13 µg/l) i forbindelse med samtidig BAM-forurening (BAM-koncentrationer på henholdsvis 0,90 µg/l og 17,32 µg/l).

Tabel 5.2. Fund af 2,6-dichlorbenzoesyre i jord, porevand og sekundære magasiner og fundenes relation til arealanvendelsen

Undersøgelse	Jordprøver		Porevand		Sekundært grundvand		Arealanvendelse med fund
	Antal analyserede jordprøver	Antal fund	Antal analyserede sugeceller	Antal fund	Antal analyserede filtre	Antal fund	
AVJ, 2002 Undersøgelser af pesticidpunktkilder	26	0	-	-	17	2	skovplanteskole (1 fund), planteskole (1 fund)
Miljøstyrelsen, 2002 "Pesticider og Vandværker" Undersøgelser af indvindingsoplande til vandværker	24	2	14	5	-	-	boligforening (1 fund), boligforening (1 fund), gartneri (1 fund), gartneri (2 fund)
Kbh's Amt, 2001 V2-undersøgelser af 25 gartnerier	-	-	-	-	33	3	gartneri (2 fund), gartneri (1 fund)
Københavns Energi, 2004. Undersøgelser af indvindingsopland til Kilde III og VI, Ejby, Gløstrup	-	-	-	-	3	2	legeplads (1 fund), nyttehave (1 fund)
Hvidovre Kommune, 2004. Undersøgelse af gårdsplads til gartneri	-	-	-	-	1	0	

De få undersøgelseserfaringer viser, at 2,6-dichlorbenzoesyre kan findes i målelige koncentrationer i umættet zone under BAM-kilder. Fundene synes meget sandsynligt relateret til nedbrydning af BAM i umættet zone, idet fundene stort set altid kan relateres til samtidige forureninger med BAM i jord eller porevand. Stoffet kan ligeledes påvises i sekundære magasiner – igen typisk samtidig med en konstateret BAM-forurening – men fundene er noget sjældnere, hvilket måske skyldes, at BAM - til sammenligning med umættet zone – ikke nedbrydes så let, eller alternativt at 2,6-dichlorbenzoesyren nedbrydes hurtigere under mættede vandforhold.

### 5.2.3 Fundenes relation til arealanvendelse, geografi og geologi

Som det fremgår af tabel 5.2 eksisterer der for få undersøgelser og data vedrørende 2,6-dichlorbenzoesyre til statistisk at konkludere, om der er sammenhænge mellem fund og arealanvendelse. Således er fundene knyttet til forskellige typer af arealanvendelser, men indenfor samme type arealanvendelse (som fx gartneri) kan der optræde BAM-forureninger uden nødvendigvis altid fund af 2,6-dichlorbenzoesyre.

Tilsvarende er der for få fund til statistisk at konkludere, om der er geografiske mønstre for fundene.

De i tabel 5.2 sammenfattede undersøgelsesresultater relaterer sig primært til undersøgelser af lerede lokaliteter. Betydning af sandede umættede forhold for nedbrydning af BAM og fund af 2,6-dichlorbenzoesyre er således ikke belyst ved disse undersøgelser. Fundenes relation til geologiske forhold, såsom sandgeologi, kan derfor ikke vurderes. Samlet må det således konkluderes, at nærværende gennemgang af fund af 2,6-dichlorbenzoesyre peger i retning af, at

der sker nedbrydning af BAM under feltforhold - specielt i umættet zone - men at fundenes antal ikke giver mulighed for detaljerede tolkninger af relationer til arealanvendelse, geografiske og geologiske forhold.

# 6 Sorption af BAM

Tidligere undersøgelser har vist, at der er en signifikant højere sorption af BAM i reduceret moræneler end i topjorde og i oxideret moræneler (Clausen et al., 2002). Der kan derfor sidde en betydelig pulje af BAM i reducerede morænelersdæklag, som over tid kan frigives til grundvandsmagasiner. Imidlertid er desorptionen af BAM fra lerjorde aldrig blevet undersøgt, og det er derfor muligt, at en del af den mængde BAM, der sidder sorberet, enten ikke frigives (irreversibel sorption) eller kun meget langsomt frigives igen. En eventuel irreversibel sorption af BAM vil have betydning for varigheden af BAM-forureningen, idet mængden af BAM, som nedsiver til grundvandsmagasiner, mindskes. Desorption af BAM fra moræneler er derfor undersøgt i nærværende projekt.

## 6.1 Materialer og Metoder

### 6.1.1 Lokalteter

Adsorptions- og desorptionsforsøg er udført med moræneler udtaget fra 5 lokaliteter: Hvidovre (Gartneri), Hvidovre (mark), Sønderlø (Floravænget), Havdrup og Strøby Egede (se tabel 6.1). Udtagning af sedimentkerner fra Sønderlø (Floravænget) og Hvidovre (Gartneri) er tidligere beskrevet i afsnit 4.1. Sediment fra Havdrup og Strøby Egede er udtaget med håndboreudstyr, mens sedimentet fra Hvidovre (mark) er udtaget ved snegleboring med bore-rig.

### 6.1.2 Forsøgssetup

Adsorption og desorption af BAM er undersøgt i batchforsøg efter en modifikation af OECD guideline 106 (1993). Sedimenterne er frysetørret, hvorefter fraktionen større end 2 mm er sigtet fra. Til hver batch er afvejet  $5,000 \pm 0,001$  g sediment, hvorefter 4 ml sterilfiltreret grundvand fra den pågældende lokalitet er tilsat. Sediment og vand roteres herefter i 24 timer, hvorpå 1 ml sterilfiltreret opløsning af  $^{14}\text{C}$ -mærket BAM tilsættes. Det anvendte  $^{14}\text{C}$ -mærkede BAM har en radiokemisk renhed på  $> 98\%$  samt en specifik aktivitet på 127 mCi/g og er produceret af Izotop Institute of Isotopes Co., Ltd., Ungarn. Initialkoncentrationen i batchforsøgene varierer mellem ca. 1  $\mu\text{g/l}$  og 200  $\mu\text{g/l}$  i forsøg med sediment fra Havdrup, Sønderlø (Floravænget) og Strøby Egede, mens adsorptionen og desorptionen i sedimenter fra Hvidovre (Gartneri) og Hvidovre (mark) også er undersøgt ved meget høje koncentrationer (op til 47,4 mg/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, da tidligere forsøg har vist, at der ikke sker sorption til disse materialer (Clausen et al., 2002).

På udvalgte sedimenter er der udført indledende adsorptions- og desorptionskinetikforsøg (se tabel 6.1) for at afgøre, hvor længe sediment og pesticidopløsning er om at opnå ligevægt. Adsorptionskinetikforsøget viste, at 90-94% er sorberet efter 7 døgn, hvorfor 7 døgn blev valgt som adsorptionsligevægtstid. Efter 7 døgn blev prøverne centrifugeret, og fra væskefasen blev der

udtaget 1 ml prøve til analyse på scintillationstæller (Liquid Scintillation Analyser 1600TR, Packard). Til 1 ml prøve blev der tilsat 10 ml scintillationsvæske (OptiPhase "HiSafe" 3 Wallac). For hvert forsøg er der opsat tre identiske testprøver og tre identiske referenceprøver (uden sediment, men ellers håndteret som testprøverne), hvorefter middelværdien på trippelbestemmelserne fra scintillationtællingen på henholdsvis test- og referenceprøver omsættes til en koncentration ud fra det  $^{14}\text{C}$ -mærkede BAMs specifikke aktivitet.

Efter 1 ml prøve var udtaget til at bestemme adsorptionen, blev den resterende væske fjernet, og det samlede volumen erstattet af sterilfiltreret grundvand fra lokaliteten. Desorptionskinetikforsøg viste, at der efter 3 døgn var opnået ligevægt i systemet, hvorfor 3 døgn blev valgt som desorptionsligevægstid. Efter 3 døgn blev prøverne derfor centrifugeret og væskefasen udtaget til analyse på scintillationstæller. Til hver prøve blev anvendt 10 ml scintillationsvæske (OptiPhase "HiSafe" 3 Wallac). Det samlede volumen blev igen erstattet af sterilfiltreret grundvand fra lokaliteten. Denne procedure blev gentaget yderligere 5-8 gange.

Tabel 6.1 Oversigt over sedimenter og deres anvendelse. Hvorvidt et sediment er oxideret eller reduceret er afgjort på baggrund af sedimentets farve, idet rødlig sediment er oxiderede mens grålige er reducerede.

Lokalitet	Dybde m u.t.	Sediment	sorptions- og desorptionskinetik	sorptions- og desorptionsisotermer
Hvidovre (Gartneri)	1,5-2,01	oxideret		+
	5,0	reduceret		+
Hvidovre (mark)	1,5-1,75	oxideret	+	+
	7,60-	reduceret	+	+
Søndersø (Floravænget)	6,0-6,5	reduceret		+
Havdrup	3,3-3,75	reduceret		+
Strøby Egede	4,6-5,2	reduceret		+

## 6.2 Databehandling

### 6.2.1 Adsorption

Ud fra initialkoncentrationen i referenceprøverne og den målte koncentration i væskefasen ved ligevægt,  $C_v$  ( $\mu\text{g/l}$ ), kan mængden af sorberet BAM,  $C_s$  ( $\mu\text{g/kg}$ ), beregnes.

Stoffers sorptionsegenskaber i jord- og grundvandsmiljøer beskrives ofte ved den lineære fordelingskoefficient  $K_d$  ( $\text{l/kg}$ ):

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

Den procentvise adsorption beregnes ud fra målingerne på referenceprøver og testprøver, hvorpå  $K_d$  kan beregnes på følgende måde:

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

hvor A er den procentvise adsorption (%),  $V_0$  er initialvolumenet af vand (l) og m er massen af sediment (kg). Standardafvigelsen på  $K_d$  beregnes ud fra fejlpropagationsloven.

I isothermforsøgene, hvor initialkoncentrationen varieres, undersøges det hvorvidt antagelsen om en lineær adsorptionsisoterm er korrekt. Derudover undersøges det også, om der opnås en bedre beskrivelse af adsorptionsisoterm ved brug af Freundlich isotermerne:

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

hvor  $K_F$  er Freundlich konstanten ( $[\mu\text{g}/\text{kg}] \cdot [\mu\text{g}/\text{l}]^{-n}$ ), og n (dimensionsløs) er et udtryk for krumningen af kurven.

### 6.2.2 Desorption

Ud fra mængden af sorberet BAM beregnet ved adsorptionens afslutning og den målte koncentration i væskefasen,  $C_v$  ( $\mu\text{g}/\text{l}$ ) ved desorptionens afslutning beregnes den procentvise desorption (D) for hvert desorptionsstep (n) via følgende ligning:

$$D_n = \frac{m_d \cdot 100}{m_s^e} \%$$

hvor  $m_d$  er den desorberede masse ved ligevægt, og  $m_s^e$  er den sorberede masse ved adsorptionens afslutning.

Ved hjælp af den procentvise desorption (D) kan  $C_v$  ( $\mu\text{g}/\text{l}$ ) og  $C_s$  ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) beregnes efter følgende ligninger:

$$C_{v,n} = \frac{V_0 - V_n}{V_0} \cdot C_{v,n-1} + \frac{D_n}{100} \cdot C_{s,0} \cdot \frac{m}{V_0}$$

$$C_{s,n} = \frac{(100 - \sum_{i=1}^n D)}{100} \cdot C_{s,0}$$

hvor ovenstående parametre er defineret som følger:

- $C_v$  = koncentrationen af BAM i vandfasen efter desorptionsstep n
- $C_{v,n-1}$  = koncentrationen af BAM i vandfasen efter desorptionsstep n-1
- $C_{s,0}$  = koncentrationen af BAM på sedimentet ved endt sorption
- $C_{s,n}$  = koncentrationen af BAM på sedimentet efter desorptionsstep n-1
- $V_0$  = total volumen af vand
- $V_n$  = volumen af vand udskiftet ved desorptionsstep n's start
- $D_n$  = den procentvise desorption i desorptionsstep n

I isothermforsøgene undersøges det, hvorvidt desorptionen følger samme isoterm som adsorptionen. På baggrund heraf kan det afgøres, om adsorptionen er fuldstændig reversibel, eller om der sker hysteresis.

## 6.3 Resultater af sorptionsforsøg

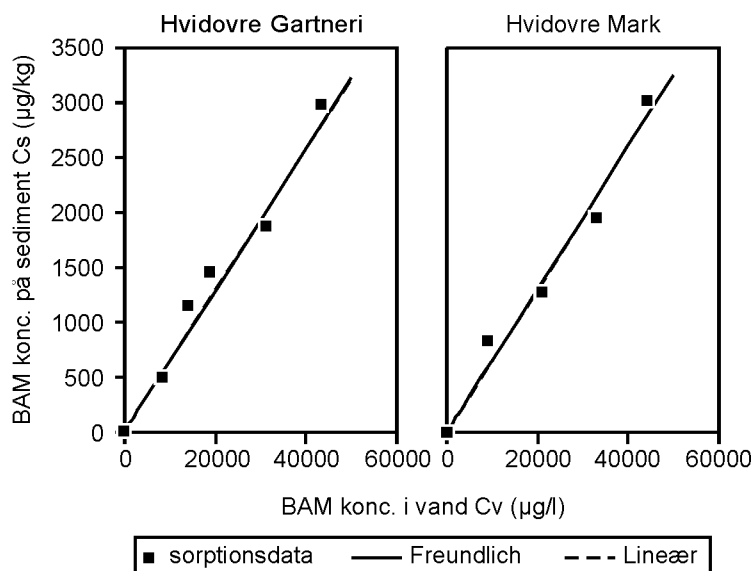
### 6.3.1 Adsorptionsforsøg

Der er udført isothermforsøg med reduceret moræner fra samtlige lokaliteter, samt med oxideret moræner fra Hvidovre (Gartneri) og Hvidovre (mark) lokaliteterne.

#### 6.3.1.1 Oxideret moræner

Adsorptionsisotermerne for de oxiderede sedimenter fra Hvidovre (Gartneri) og Hvidovre (mark) er tilnærmelsesvis lineære i hele det undersøgte koncentrationsinterval (1 µg/l - 47,4 mg/l) (figur 6.1), da krumningen af isotermerne ikke er signifikant forskellig fra 1 (tabel 6.2). Dette betyder, at det er rimeligt at antage en lineær fordelingskoefficient ( $K_d$ ) for de oxiderede sedimenter i hele det undersøgte koncentrationsinterval (1 µg/l-47,4 mg/l).

Figur 6.1 Adsorptionsisotermer for BAM på oxideret sediment fra Hvidovre (Gartneri) 1,5-1,65 m u.t. og Hvidovre (mark) 1,5-1,75 m u.t. Data for Freundlich isotermer og lineære isotermer ses i tabel 6.2.



Tabel 6.2 Freundlich isotherm og lineær isotherm for BAM bestemt ud fra isothermforsøg med oxiderede sedimenter.  $K_F$  er opgivet i enheden  $(\mu\text{g}/\text{kg})/(\mu\text{g}/\text{l})^n$ . Det lineære  $C_v$  interval er bestemt ud fra følgende kriterier: 1) Krumningen ( $n$ ) af isotermerne er ikke signifikant forskellig fra 1 i et 95% konfidensinterval 2) Residualerne er normalfordelte omkring 0.

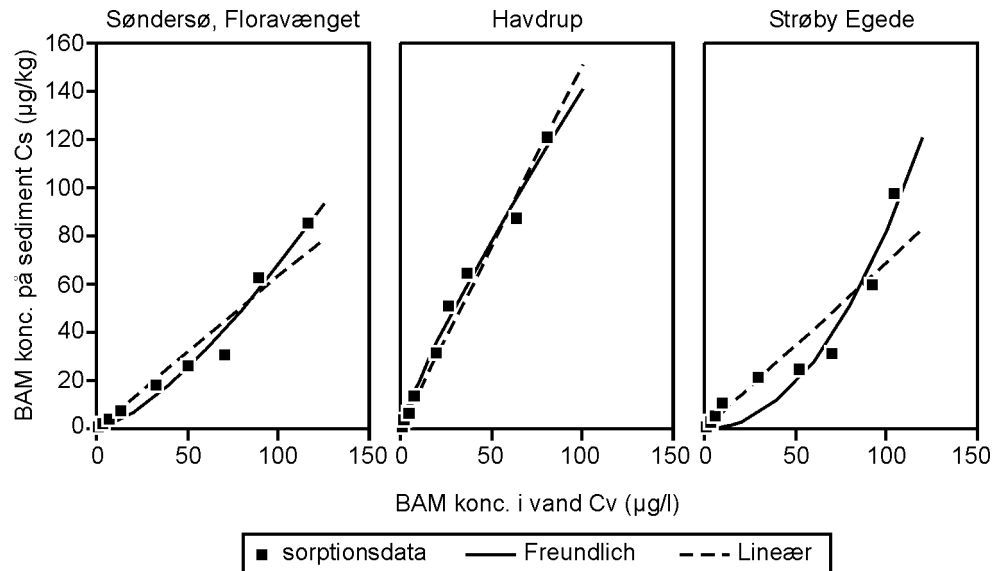
Sediment	Freundlich isotherm			Lineær isotherm		
	$K_F$	$n$	$R^2$	$K_{d, \text{isot}}$ (l/kg)	$R^2$	$C_v$ interval mg/l
Hvidovre (Gartneri)	0,07±0,07	0,99±0,09	0,98	0,11±0,02	0,98	0-47,4
Hvidovre (mark)	0,07±0,08	0,99±0,11	0,99	0,20±0,01	0,97	0-47,4

#### 6.3.1.2 Reduceret moræner

Adsorptionsisotermerne for de reducerede sedimenter fra Sønderø (Floravænget), Havdrup og Strøby Egede, som er undersøgt i koncentrationsintervallet 1-200 µg/l, ses på figur 6.2. For alle tre sedimenter beskrives adsorptionsisotermerne bedst med Freundlich parametre, dog er isotermerne for Sønderø (Floravænget) og Havdrup tilnærmelsesvis lineære i hele det undersøgte

koncentrationsinterval. Adsorptionsisotermerne for Strøby Egede har et S-formet kurveforløb, og det er derfor ikke korrekt, at antage lineær sammenhæng mellem koncentrationen i vandfasen og koncentration på sedimentet, for hele koncentrationsintervallet. Det er dog muligt at definere et interval (1-40  $\mu\text{g/l}$ ) i hvilket adsorptionsisotermerne for Strøby Egede er lineære, og hvor adsorptionen derfor kan beskrives med en  $K_d$ -værdi. Dette betyder, at det er rimeligt at antage en lineær fordelingskoefficient ( $K_d$ ) ved normale fundkoncentrationer i grundvand (jf. afsnit 5.1).

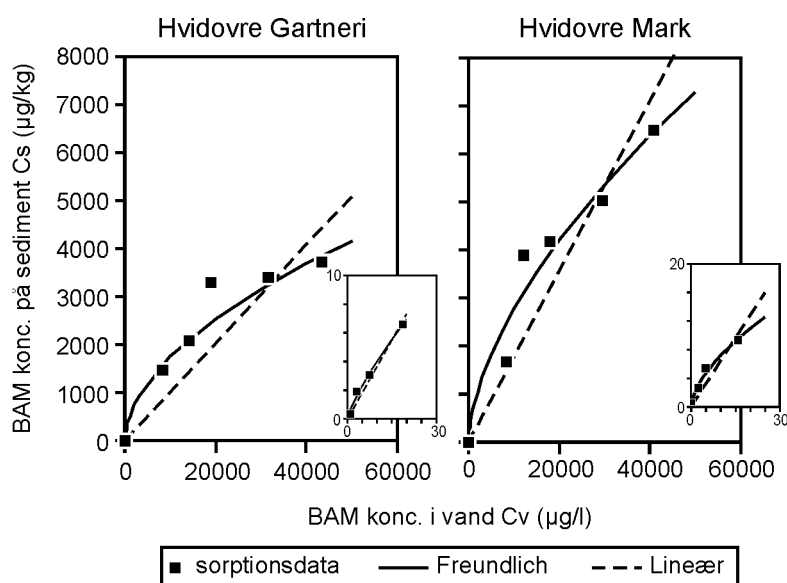
Figur 6.2 Adsorptionsisotermer for BAM på reduceret sediment fra Søndersø (Floravænget) 6,0-6,5 mut, Havdrup 3,3-3,75 mut og Strøby Egede 4,6-5,2 m u.t. Data for lineære isotermer og Freundlich isotermer ses i tabel 6.4 og 6.5.



Adsorptionsisotermerne for de reducerede sedimenter fra Hvidovre (Gartneri) og Hvidovre (mark) er undersøgt i et markant større koncentrationsinterval. Deres adsorptionsisotermer er signifikant krumme og beskrives derfor bedst med Freundlich isotermer i hele det undersøgte koncentrationsinterval (1  $\mu\text{g/l}$  – 47,4  $\text{mg/l}$ ) (se figur 6.3 og tabel 6.3). Adsorptionsisotermerne for de to reducerede sedimenter fra Hvidovre er imidlertid tilnærmelsesvist lineære, når ligevægtskoncentration ( $C_v$ ) er mindre end henholdsvis 19 og 16  $\mu\text{g/l}$  (tabel 6.3), hvilket betyder, at en antagelse om en lineær fordelingskoefficient også for disse sedimenter er rimelig ved grundvandsrelevante koncentrationer (afsnit 5.1).



Figur 6.3 Adsorptionsisotermer for BAM på sediment fra Hvidovre (Gartneri) 5,0 mut og Hvidovre (mark) 7,60-7,80 m u.t. Data for lineære isotermer og Freundlich isotermer ses i Tabel 6.3.



Tabel 6.3 Freundlich isoterm og lineær isoterm for BAM bestemt ud fra isotermforsøg med reducerede sedimenter.  $K_F$  er opgivet i enheden ( $[\mu\text{g}/\text{kg}]/[\mu\text{g}/\text{l}]^n$ ) Det lineære  $C_v$  interval er bestemt ud fra følgende kriterier: 1 Krumningen ( $n$ ) af isotermeren er ikke signifikant forskellig fra 1 i et 95% konfidensinterval 2 Residualerne er normalfordelte omkring 0.

Sediment	Freundlich isoterm			Lineær isoterm		
	$K_F$	$n$	$R^2$	$K_{d, \text{isote}}$ (l/kg)	$R^2$	$C_v$ interval $\mu\text{g}/\text{l}$
Hvidovre (Gartneri)	$22,1 \pm 19,6$	$0,49 \pm 0,09$	0,97	$0,37 \pm 0,02$	0,97	0-19
Hvidovre (mark)	$10,9 \pm 9,8$	$0,60 \pm 0,09$	0,97	$0,64 \pm 0,09$	0,83	0-16
Søndersø (Floravænget)	$0,01 \pm 0,01$	$2,13 \pm 0,45$	0,93	$0,64 \pm 0,04$	0,94	0-116
Havdrup	$2,7 \pm 0,7$	$0,86 \pm 0,06$	0,99	$1,51 \pm 0,05$	0,98	0-81
Strøby Egede	$0,1 \pm 0,06$	$1,44 \pm 0,16$	0,98	$1,01 \pm 0,05$	0,98	0-30

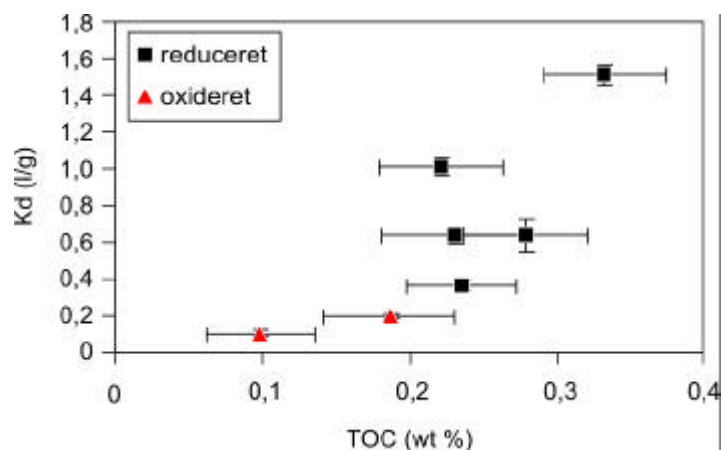
### 6.3.1.3 $K_d$ -værdier

Generelt er  $K_d$ -værdierne præsenteret i tabel 6.2 og 6.3 i god overensstemmelse med  $K_d$ -værdier fundet i projektet "Pesticider og Vandværker" (Clausen et al., 2002). De fundne  $K_d$ -værdier (tabel 6.2 og 6.3) viser, at sorptionen af BAM er lavere i oxiderede sedimenter end i reducerede sedimenter, hvilket også rapporteres i "Pesticider og Vandværker" (Clausen et al., 2002). For de undersøgte sedimenter kan den lavere sorption af BAM til oxideret sediment delvist forklares ved forskelle i indhold af organisk stof (TOC), men kan sandsynligvis også skyldes, at karakteren af det organiske stof er væsentlig forskellig mellem oxiderede og reducerede morænelærer (Clausen et al., 2004).

Der er stor forskel i  $K_d$ -værdier bestemt for de to oxiderede sedimenter fra Hvidovre (tabel 6.2), hvilket skyldes forskelle i sedimentets indhold af organisk stof (figur 6.4). For de reducerede sedimenter er der også betydelig variation i sorption af BAM (tabel 6.3). Denne variation kan ikke umiddelbart forklares ud fra sedimenternes indhold af organisk stof (figur 6.4), da der ikke er en tydelig sammenhæng mellem  $K_d$  og TOC. Sorptionsvariationerne kan

heller ikke forklares ved forskelle i lerindhold og overfladeareal, da disse kun har begrænset betydning for sorptionen af BAM (Clausen et al., 2004). Det vil derfor være nødvendigt at foretage en yderligere karakterisering af det organiske stof for at klarlægge, hvilke funktionelle grupper på det organiske stof, som er af betydning for sorptionen i reducerede sedimenter. En vigtig observation er dog, at der for de fire lokaliteter Hvidovre (Gartneri), Hvidovre (mark), Strøby Egede og Havdrup, som geografisk set ligger tæt på hinanden, ses betydelige variationer i sorptionen af BAM. Dette bør man derfor være opmærksom på, når det skal vurderes, hvor stor en trussel BAM udgør for grundvandet.

Figur 6.4 Fordelingskoefficienten  $K_d$  som funktion af indholdet af totalt organisk carbon (TOC)



### 6.3.2 Desorptionsforsøg

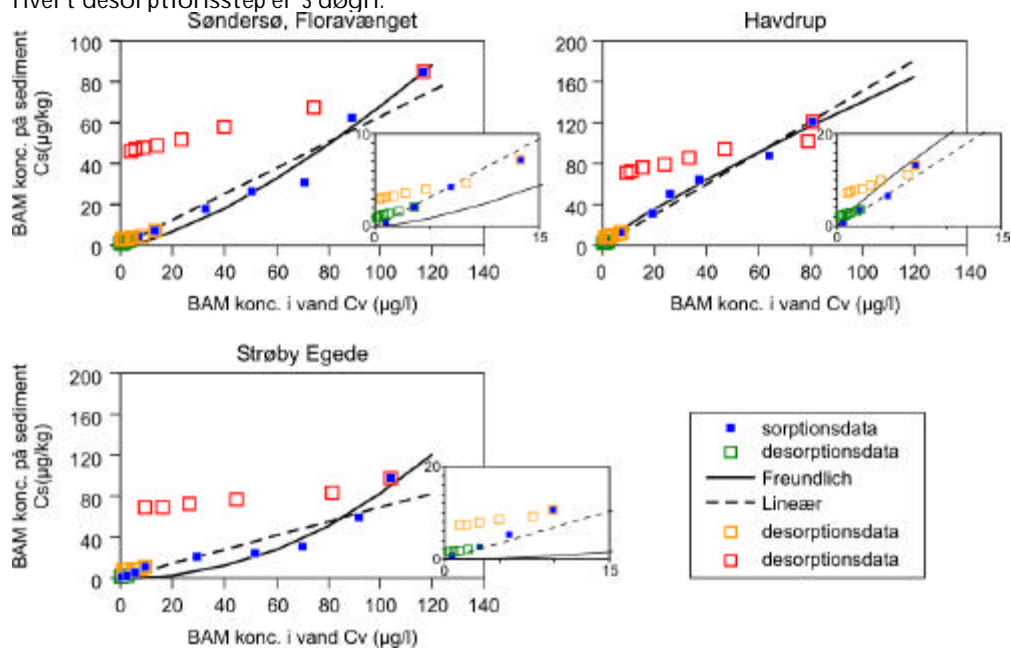
#### 6.3.2.1 Oxideret moræner

Som følge af den lave adsorption af BAM til det oxiderede sediment (5-15% af den tilsatte mængde BAM) frigives der kun en begrænset mængde BAM ved hvert desorptionsstep, hvilket betyder, at koncentrationsændringen ikke er signifikant på grund af måleusikkerheder. På grundlag af de udførte desorptionsforsøg med oxideret sediment er det derfor ikke muligt at afgøre, om der sker desorption af BAM eller ej. Idet kun en relativ lille mængde BAM sidder adsorberet på oxideret moræner vurderes det, at en eventuel irreversibel sorption ikke vil have afgørende betydning for varigheden af BAM forureningen, og fokus i dette projekt er derfor rettet mod de reducerede sedimenter.

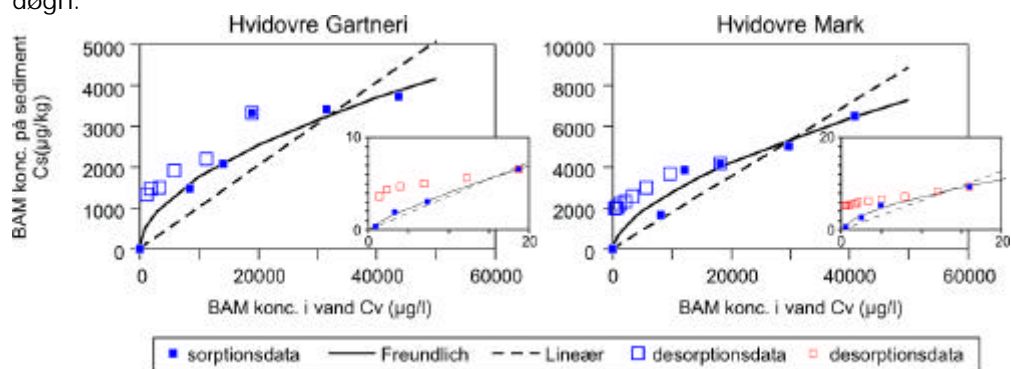
#### 6.3.2.2 Reduceret moræner

Desorptions- og adsorptionsisotermene er for ingen af de undersøgte sedimenter sammenfaldende (figur 6.5 og 6.6). Generelt er kurven for desorptionen mere flad end kurven for adsorptionen, og der observeres derfor en hysteresis-effekt. Desorptionsisotermen viser, at større mængder af BAM kan sidde sorberet ved en given ligevægtskoncentration i vandfasen ( $C_e$ ), end hvad man ville formode på baggrund af adsorptionsisotermen og dermed fordelingskoefficienten  $K_d$ .

Figur 6.5 Desorptionsisotermer for BAM på anaerobt sediment fra Sønder sø Floravænget) 6,0-6,5 mut, Havdrup 3,3-3,75 mut og Strøby Egede 4,6-5,2 m u.t. Varigheden af hvert desorptionsstep er 3 døgn.

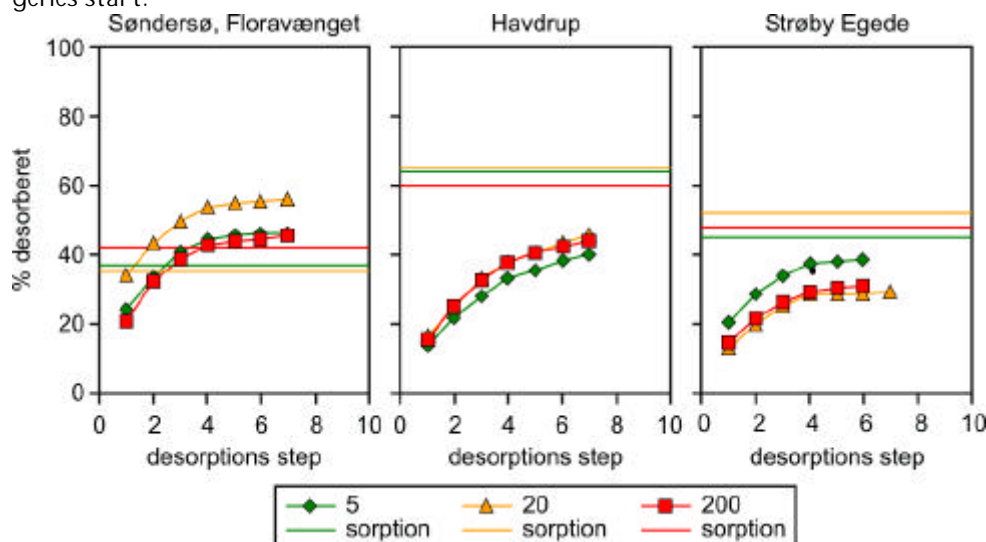


Figur 6.6 Desorptionsisotermer for BAM på anaerobt sediment fra Hvidovre (Gartneri) 5,0 mut og Hvidovre (mark) 7,6-7,80 m u.t. Varigheden af hvert desorptionsstep er 3 døgn.

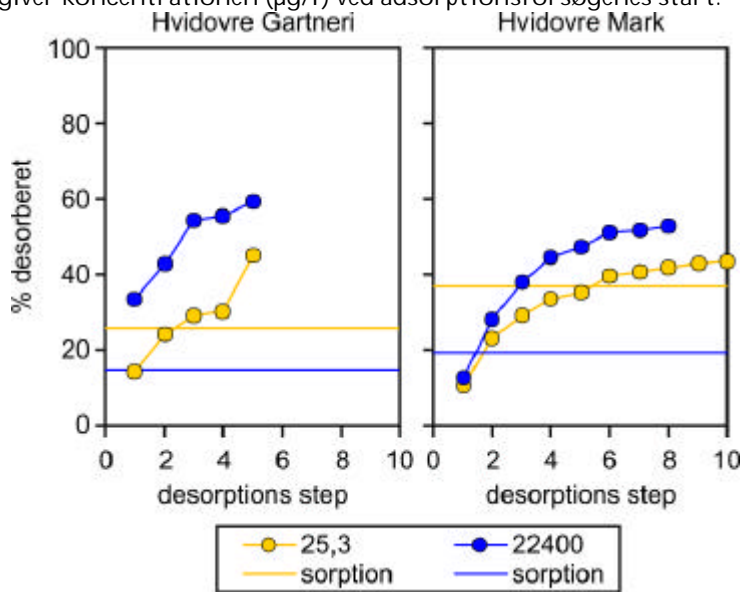


For alle de undersøgte sedimenter aftager den procentvise desorption af BAM med antallet af desorptionssteps (figur 6.7 og 6.8), og kurverne flader derfor ud. Efter 5-8 desorptionssteps flader kurverne for fire af sedimenterne næsten helt ud, og kurverne ser ud til at gå asymptotisk mod en desorption på 30-60% af det adsorbere BAM. For et af sedimenterne (Hvidovre (Gartneri)) ses en så lille koncentrationsændring, at det på grund af målesikkerhederne ikke kan afgøres, om der overhovedet sker en desorption. Det er ikke muligt på baggrund af de udførte desorptionsforsøg at afgøre, hvorvidt der sker en fuldstændig desorption af den sorberede BAM, men desorptionskurvernes facon tyder på, at dette ikke er tilfældet. Desorptionsforsøgene viser imidlertid tydeligt, at en fuldstændig desorption - så vidt den finder sted - vil ske særdeles langsomt, idet det i de udførte desorptionsforsøg kun har været muligt at desorbere 30-60% af den sorberede BAM.

Figur 6.7 Den kumulerede procentvise desorption som funktion af desorptionsstep samt den procentvise adsorption ved desorptionens start for anaerobe sedimenter fra Søndersø (Floravænget) 6,0-6,5 mut, Havdrup 3,3-3,75 mut og Strøby Egede 4,6-5,2 m u.t. Værdierne i figurens signatur angiver koncentrationen ( $\mu\text{g/l}$ ) ved adsorptionsforsøgenes start.



Figur 6.8 Den kumulerede procentvise desorption som funktion af desorptionsstep samt den procentvise adsorption ved desorptionens start for anaerobe sedimenter fra Hvidovre (Gartneri) 5,0 mut og Hvidovre (mark) 7,6-7,8 m u.t. Værdierne i figurens signatur angiver koncentrationen ( $\mu\text{g/l}$ ) ved adsorptionsforsøgenes start.



Den totale procentvise desorption af BAM er lavest i sediment fra Havdrup (38-43%) og Strøby Egede (28-38%), hvor den største mængde BAM sidder bundet efter endt adsorption (tabel 6.3). Den største procentvise desorption ses i sedimentet fra Hvidovre (Gartneri; 45-60%), hvor mængden af sorberet BAM var lavest. Dette tyder således på, at de sedimenter hvortil en stor mængde BAM sidder bundet, også er de sedimenter, hvorfra desorptionen er lavest. Det vil altså sige, at jo større adsorptionen af BAM er, jo mindre vil desorptionen være, og at det sorberede BAM derfor sidder stærkere bundet til de sedimenter, hvor sorptionen er stor. Undersøgelserne indikerer derfor, at ikke blot findes der noget meget reaktivt organisk stof med hensyn til sorption af BAM i reducerede morænelærer, men at samme organiske stof er i stand til at binde BAM stærkere, således at desorptionen kun sker meget langsomt og muligvis slet ikke.

#### 6.4 Samlet vurdering af BAM's mobilitet

Sorptionen af BAM til sandede sedimenter og til oxiderede morænelerssedimenter vil generelt være begrænset, hvorfor mobiliteten af BAM vil være stor (Clausen et al., 2002). Imidlertid peger resultaterne fra dette projekt og fra det tidligere projekt (Clausen et al., 2002) i retning af, at der kan forventes en betydende sorption af BAM i reducerede morænelere. Den gennemsnitlige målte  $K_d$ -værdi for de fem reducerede morænelerssedimenter undersøgt i dette projekt er  $0,83 \pm 0,44$  l/kg, hvilket svarer til en gennemsnitlig retardationsfaktor på 7,5 ( $\rho_b = 1,95$  g/cm<sup>3</sup>,  $\varepsilon = 0,25$ ).

Desorptionsforsøgene udført i dette projekt viser, at desorption- og sorptionsisotermerne ikke er sammenfaldende, og at der på reduceret moræneler kan være sorberet en større mængde BAM ved en given ligevægtskoncentration i vandfasen ( $C_v$ ), end hvad man ville formode på baggrund af en simpel ligevægtsbetragtning ( $K_d$ -værdi). Desorptionsforsøgene viser endvidere, at BAM sidder relativt stærkt bundet til de reducerede sedimenter, idet der ved gentagne desorptionsstep maksimalt er desorberet 60%, det vil sige, at mindst 40% af den sorberede mængde BAM ikke umiddelbart desorberes igen. Det er selvfølgelig vanskeligt i relative korte laboratorieforsøg at simulere, hvorledes desorptionen af BAM vil foregå i naturlige miljøer over en årrække, og det er derfor vanskeligt at påvise, om en del af den sorberede mængde BAM er irreversibelt bundet selv efter en længere årrække. Selv om desorptionsforsøgene således ikke kan bevise, at sorptionen af BAM er irreversibel, viser resultaterne tydeligt, at desorptionen af BAM kun foregår langsomt.

Kompleksiteten i sorptionsprocessen kan indtil videre ikke modelleres med relevante strømningmodeller, idet modeller kun kan beskrive sorptionen ved en simpel ligevægtsbetragtning. Det betyder, at en modelleret transport af BAM gennem dæklag i virkeligheden måske vil foregå over en længere periode end forudsagt i den model, der er anvendt i dette projekt (kapitel 9). Konsekvensen vil være lavere grundvandskoncentrationer end modelleret, men længere varighed end forudsagt. Hvis en del af den sorberede mængde BAM ikke frigives igen som resultaterne indikerer, vil det betyde at mængden af BAM, som nedsiver til grundvandet, vil være mindre end modelleret. Den modellerede transport af BAM udfra reversible sorptionsforhold vil derfor være en "worst case" betragtning.

# 7 Fordampning af dichlobenil

Der er udført et litteraturstudie af dichlobenils fordampning (se bilag E) for at belyse, om der sker en væsentlig fordampning af dichlobenil, og i givet fald om det ud fra litteraturen er muligt at estimere rater for fordampningen. Følgende forhold gør det relevant at undersøge dichlobenilfordampningen:

- Såfremt fordampningen af dichlobenil er en væsentlig fjernelsesproces, er overjordens kildestyrke i forhold til nedsivning mindre end hidtil antaget, hvilket har betydning for massebalancen.
- Fordampning af dichlobenil kan føre til en spredning af dichlobenil, idet dichlobenil kan udvaskes med nedbøren og efterfølgende nedbrydes til BAM og dermed udgøre en fladeforurening.

Strategien bag litteraturstudiet af fordampning af dichlobenil har været at gennemgå dels den tilgængelige videnskabelige litteratur, dels Miljøstyrelsens data der ligger til grund for ansøgningen om miljøgodkendelse af dichlobenil. Derudover er der taget kontakt til kemikalieproducenterne, som producerer eller har produceret dichlobenilholdige herbicider (Bayer CropScience AG og Crompton (tidligere Uniroyal)), men det har ikke været muligt at få data herfra.

Da en del af den videnskabelige litteratur er mangelfuld, refereres der i det følgende kun til litteratur, der er baseret på forsøg, hvor der måles direkte på fordampningen, eller hvor der er opstillet massebalancer for dichlobenil og metabolitter heraf. Se bilag E for flere detaljer om forsøgene.

## 7.1 Fordampning

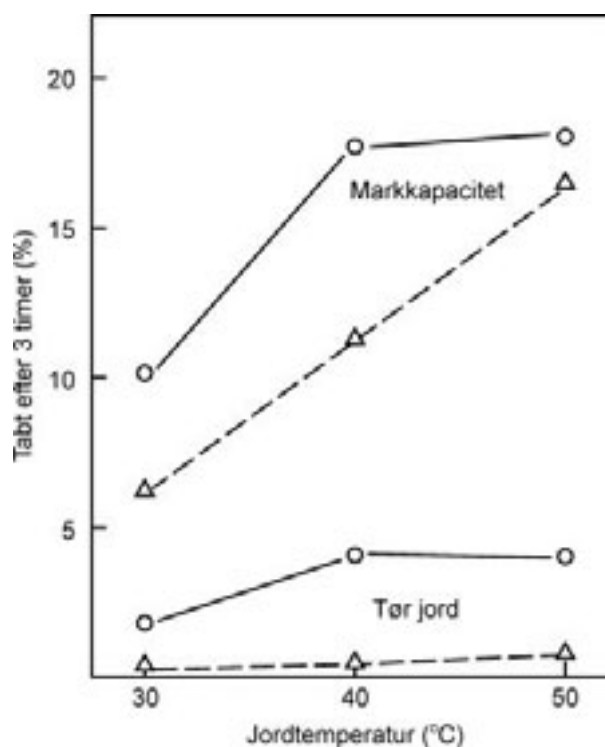
Dichlobenil har som rent stof en relativt høj Henrys konstant  $K_H$  (1,10 Pa·m<sup>3</sup>/mol) og et relativt højt damptryk (88 mPa ved 20 °C) (Tomlin, 1997). Dichlobenil har hovedsageligt været solgt som granulatprodukt. Da fordampningen fra fast fase (sublimering) synes at være begrænset, har produktets formulering stor betydning for dichlobenils fordampning, der først og fremmest forekommer, når stoffet er opløst i vand. Der er to fordampningsmekanismer, der bidrager til pesticidfordampning: én der er afhængig af fordampningen af vand (kaldet wick evaporation) og én, der kun kræver at vand er til stede (Hartley, 1969).

### 7.1.1 Fordampning fra jord

Både formulering (granulat eller pulver til opløsning i vand) af dichlobenil, temperatur og jordens fugtighed har betydning for fordampningen. Dette ses af figur 7.1, der viser resultaterne af et tre timers forsøg udført med tørt og fugtigt (markkapacitet) sand i fordampningskammer med luftgennemstrømning ved temperaturerne 30, 40 og 50 °C (Parochetti et al., 1971). Der er en tilnærmelsesvis lineær sammenhæng mellem fordampning fra granulat (4% aktivt stof) og temperatur efter tre timer, omend fordampningen fra den tørre jord var yderst begrænset (<1%). Der er ikke samme tydelige linearitet for opløst pulver (50% aktivt stof), men fordampningen herfra er omkring 1-2

gange hurtigere for den fugtige jord, og ca. 4-10 gange hurtigere for den tørre jord end granulatet. Desværre er fordampningen ikke undersøgt ved lavere temperaturer, som umiddelbart er mere relevante for danske forhold. Resultaterne tyder på, at den primære fordampning sker i perioder, hvor det er varmt, og hvor jorden er fugtig. På en tør dansk sommerdag vil der således ikke ske en væsentlig fordampning af dichlobenil fra granulat spredt på befæstede arealer. Ud fra denne undersøgelse forventes lavere temperaturer end de undersøgte at give tilsvarende lav fordampning, så granulat ikke fordamper om efteråret og vinteren i Danmark. Den større fordampning fra fugtig jord i forhold til tør jord kan forklares ud fra de tidligere omtalte fordampningsmekanismer, hvor fordampningen fra fugtig jord i modsætning til tør jord også skyldes wick evaporation (stoffordampning via fordampning af vand).

Figur 7.1 Dichlobenil fordampet, fra henholdsvis granulat og opløst pulver udspredd på sand, i løbet af 3 timer ved tre temperaturer og ved forskellig vandindhold (Parochetti et al., 1971) Stiplet linje: granulat, fuld optrukken linje: opløst pulver.



Et andet forsøg med fordampningskammer med luftgennemstrømning på fugtig, sandet humus jord viste efter 61 døgn, at fordampningen af ren  $^{14}\text{C}$ -dichlobenil var negligibel, idet kun 0,115% af oprindelig tilsat mængde stof blev genfundet som fordampet dichlobenil og metabolitter (Chowdhury et al., 1981). Tabel 7.1 viser fordelingen 61 dage efter tilførelsen af dichlobenil. Desværre er forsøgstemperaturen ikke opgivet, så resultatet kan ikke sammenlignes direkte med Parochetti et al. (1971). Var forsøget udført med dichlobenil som granulat, kunne der sandsynligvis forventes endnu lavere fordampning, jf. resultaterne opnået af Parochetti et al. (1971). Chowdhury et al. (1981) forklarer den lave fordampning fra den fugtige jord med, at dichlobenil har en høj vandopløselighed, og adsorptionskoefficienten til humusrige jorde er høj, hvilket gør, at fordampningen bliver lav.

Tabel 7.1. Fordeling af dichlobenil (dichlobenil) og metabolitter 61 dage efter tilførelse af ren dichlobenil i forsøg udført i fordampningskammer med opsamlng af gasflow (Chowdhury et al., 1981).

	Fordampet		Jordfraktion		Totalt SUM
	CO <sub>2</sub>	dichlobenil og metabolitter	Opløst	Uekstraherbart	
% af tilsat dichlobenil	0,283	0,115	94	11	105,4

Et forsøg udført i mørke ved 20 °C over 6 måneder med vandmættet steriliseret sandjord tilsat ren <sup>14</sup>C-dichlobenil (det vil sige ikke et formuleret produkt) viste ingen registrerbar fordampning ved opstilling af massebalance for jorden (tabel 7.2) (Verloop & Nimmo, 1970). Ved forsøgets afslutning kunne 89% af den totale radioaktivitet genfindes som dichlobenil i jorden, mens metabolitter og restmængden i jorden tilsammen udgjorde 9%. Det vil sige, at massebalancen kun mangler 2%, der muligvis er fordampet eller skyldes måleusikkerhed. Dette resultat er ikke langt fra resultaterne af Parochetti et al. (1971), hvis deres lineære regression for fordampning fra fugtig jord mellem 30 og 50 °C ekstrapoleres til 20 °C, hvor fordampningen skulle blive 2% efter 3 timer.

tabel 7.2. Genfindning af radioaktivitet fra <sup>14</sup>C-Dichlobenil i steriliseret vandmættet sandjord i et lukket system (Verloop & Nimmo, 1970).

Tid (mdr.)	% af initial <sup>14</sup> C				sum
	Dichlobenil	Metabolitter	Rest i jord		
1	95	0	3		98
3	94	2	4		100
6	89	3	6		98

Lysimeterforsøg er velegnede til at belyse fordampning, da der oftest beregnes en massebalance ved forsøgets afslutning. Tre 2-års lysimeterforsøg blev udført på sandet jord med tilførelse af <sup>14</sup>C-dichlobenil med initialkoncentrationerne 2,39; 3,46 og 7,11 kg aktivt stof/ha (Traub-Eberhard, 1992). Efter udsprøjtningen, der foregik i et plastik 'lysimeterfelt', blev en svag luftstrøm pumpet gennem 'lysimeterfeltet' i 21 timer og efterfølgende igennem to fælder (aktivt kul og ethylenglycol) for at opfange eventuelt fordampet dichlobenil. Der var ingen signifikant fordampning umiddelbart efter udsprøjtningen (ved ca. 13°C), idet mindre end 0,02% af den udsprøjtede mængde blev opsamlet i fælderne. 9-13% af den udsprøjtede mængde sad på 'lysimeterfeltet', hvilket reelt kunne skyldes fordampning, og i givet fald må dette tab udgøre et maksimalt skøn over initial fordampning, men forsøgsrapporten tilskriver dette tab selve udsprøjtningen (drift). Det vil sige, at en del af aerosoltågen dannet ved udsprøjtningen har sat sig indvendigt på teltdugen.

21 timer efter udbringning blev lysimeterens overflade dækket med 0,5 cm jord (Traub-Eberhard, 1992). Ved forsøgets afslutning var den totale genfindning (jord, perkolat og vegetation) i de tre lysimetre: 34, 36 og 24% af den tilsatte <sup>14</sup>C (Tabel 7.3). Under langstidsforsøget blev der ikke målt for fordampning af dichlobenil eller metabolitter. I topjord er halveringstiden ca. 0,48 år for dichlobenil (Clausen et al., 2002) og 0,33 år for BAM (kapitel 4), hvorfor dichlobenilkoncentrationen teoretisk kunne nå at blive halveret fire gange på de to år, mens BAM kunne halveres ca. seks gange, hvis der ikke skete udvaskning, optag i planter eller fordampning. Det kan således ikke afvises, at størstedelen af den fjernede mængde skyldes mineralisering og ikke fordampning af dichlobenil. Forsøgene er udført under forhold, som Miljøstyrelsen vurderer som repræsentative for danske nedbørsrige egne i nedbørsrige år. (Miljøstyrelsen, 1995).



Tabel 7.3. Genfindning af  $^{14}\text{C}$  udbragt som dichlobenil i tre lysimeterforsøg med forskellig initialkoncentration efter to år. <sup>1</sup>: I perioden 16. maj 1990 til 21. oktober 1991 (Traub-Eberhard, 1992).

Initialkoncentration kg/ha aktivt stof	Jord	Genfindning af $^{14}\text{C}$ i %		
		Perkolat	Vegetation <sup>1</sup>	Fjernet
2,39	28	5,87	0,4	66
3,46	22	14,28	0,5	64
7,11	12	12,21	0,2	76

Ovenstående forsøg peger alle på, at fordampning af dichlobenil på granulatform, ikke vil være en betydende fjernelsesproces for dichlobenil under danske forhold. I tilfælde med fugtig jord og for danske forhold ekstremt høje temperaturer (30-50 °C) kan der fordampe 6-17% af den tilførte dichlobenil, men når jorden er tør, vil fordampningen være under 1% (Parochetti et al., 1971).

## 7.2 Nedbør

Fordamper dichlobenil til atmosfæren, vil det kunne måles i nedbør og/eller luft. Dichlobenil er fotokemisk stabil (Millet et al., 1998) og omdannes næppe til BAM i hverken luft eller nedbør. På trods af dichlobenils potentielle fordampning bliver der sjældent målt for dichlobenil i nedbør eller luft, mens der oftere måles for BAM, som ikke umiddelbart forventes at fordampe, dels på grund af lav Henrys konstant og dels på grund af, at BAM primært dannes under muldlaget. Det ville være relevant at have danske data for dichlobenil i nedbør, og især data fra før 1997, hvor Prefix og Casoron stadigvæk blev brugt, men sådanne data synes ikke umiddelbart tilgængelige.

Tabel 7.4. Dichlobenil detekteret i regnvand ( $\mu\text{g/l}$ ). Referencer: <sup>a</sup> Trevisan et al., 1993, <sup>b</sup> Hüskes & Levsen, 1997, <sup>c</sup> Kreuger et al., 2003.

Dichlobenil i regnvand			
Lokalitet, år:	Italien, 1998 <sup>A</sup>	Tyskland, 1992 <sup>B</sup>	Sverige, 2001 <sup>C</sup>
Antal prøver:	64	40	10
Positive fund: $\mu\text{g/l}$	0,56 0,30 0,35 3,12	Påvist i <10 prøver i koncentrationer >0,08 $\mu\text{g/l}$	0,0007-0,003 0,0007-0,003 0,0007-0,003 0,0007-0,003 0,0007-0,003

I Italien blev der i 1988 målt dichlobenil i fire ud af 64 regnvandsprøver (Tabel 7.4). Der blev udtaget prøver i perioden maj-oktober, og de fire positive prøver blev udtaget i juni-august. (Trevisan et al., 1993). I perioden april-november 1992 blev der i Tyskland indsamlet 40 regnvandsprøver, hvor dichlobenil blev fundet færre end 10 gange i koncentrationer over 0,08  $\mu\text{g/l}$ . Desværre er de aktuelle koncentrationer ikke opgivet (Hüskes & Levsen, 1997). De fundne koncentrationer i Italien og Tyskland er betydeligt højere end de koncentrationer Kreuger et al. (2003) fandt i 2001, hvor 10 regnvandsprøver fra Söderåsen i Sverige blev analyseret for dichlobenil, og seks prøver var positive. De fundne koncentrationer er ikke opgivet, kun at de var over detektionsgrænsen på 0,0007  $\mu\text{g/l}$ , og < 0,003  $\mu\text{g/l}$ . Siden 1990 har dichlobenil ikke været brugt i Sverige, så koncentrationerne skyldes andre landes brug af stoffet og kan forklare, hvorfor de fundne koncentrationer er så lave i forhold til de italienske og tyske.

På baggrund af flere studier af regnvandsdata for pesticider er der fundet en tydelig korrelation mellem udbringningsperiode og fund af pesticider i regnvand (Richards et al., 1987) selv for atrazin, der ikke er flygtigt (Siebers et al., 1994, Jaeschke et al., 1995). Dette tyder på, at udbringningsmetode og formulering af pesticider er af stor betydning for den mængde stof, der kan detekteres i nedbør. Dichlobenil udspreddt i granulatform kan ikke forventes at give anledning til fund i nedbør på grund af vinddrift.

### 7.3 Konklusion

Den foreliggende tilgængelige videnskabelige litteratur om fordampning af dichlobenil er gammel og mangelfuld, men de foreliggende data tyder ikke på en væsentlig fordampning af dichlobenil udbragt i Danmark. På trods af en relativt høj Henry's konstant, der kunne indikere en vis fordampning, synes en kombination af sorption til jord og produktformuleringen i form af granulat, der har været den langt overvejende anvendelsesform i Danmark, at reducere fordampningen.

Såfremt dichlobenil fordamper i væsentlig grad, formodes det at forekomme i nedbør. En gennemgang af litteraturen viser imidlertid, at dichlobenil kun er fundet i begrænset omfang i nedbør, hvilket understøtter konklusionen om, at fordampningen af dichlobenil er stærkt begrænset, og uden betydning som fjernelsesmekanisme for danske forhold.

# 8 Konceptuel massebalance for Dichlobenil og BAM

Dette kapitel indeholder en opstilling af en massebalance for aktivstoffet dichlobenil og nedbrydningsproduktet 2,6-dichlorbenzamid. Massebalancen er baseret på de eksisterende opgørelser af salg af midlerne Casoron og Prefix i deres anvendelsesperiode samt den tilgængelige litteratur vedrørende målinger af indholdet af dichlobenil og BAM i jord og vand i perioden 1995-2004. Der er ikke fundet væsentligt litteratur om emnet fra før 1995.

## 8.1 Formål og strategi

Formålet med den konceptuelle massebalance er at estimere:

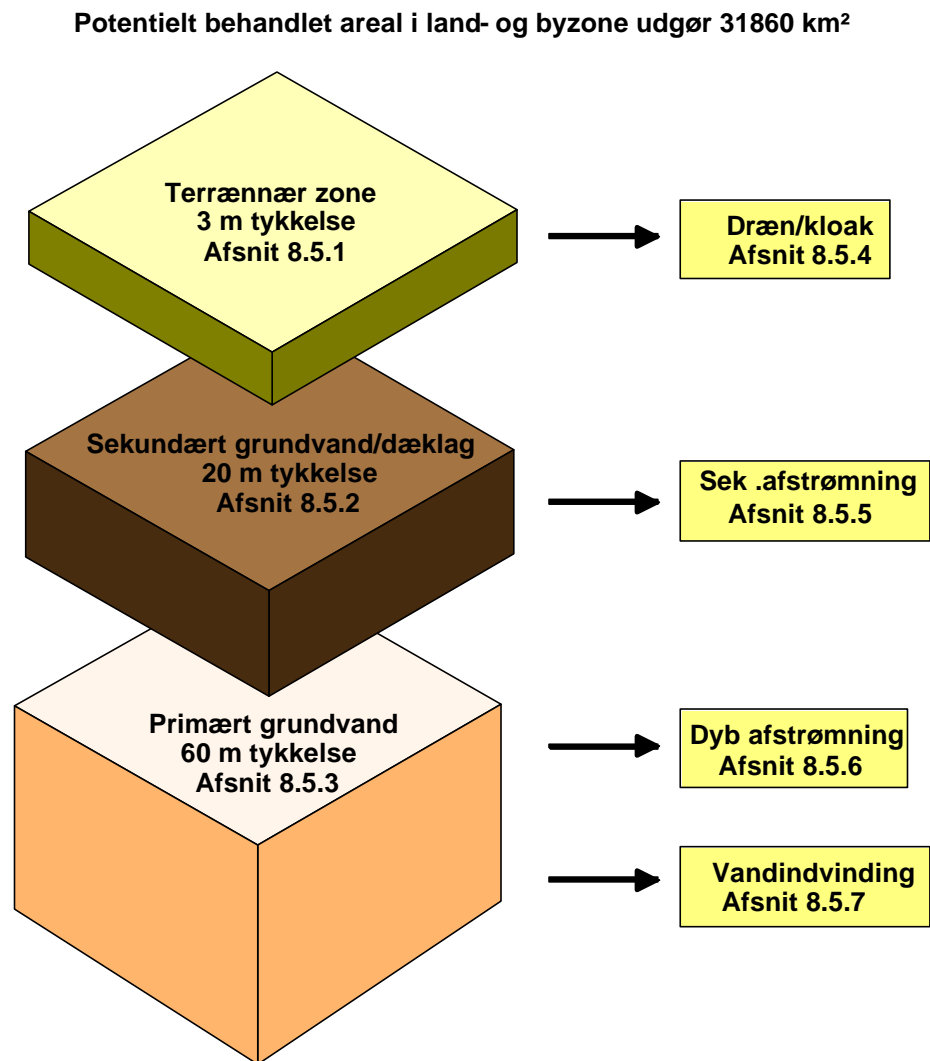
- 1) Den aktuelle mængde (tons) af dichlobenil og BAM i den terrænnære zone (øverste 3 meter), samt underliggende grundvandsmagasiner.
- 2) Mængden af dichlobenil og BAM, der historisk har forladt grundvandsmagasinerne ved vandindvinding og afstrømning.
- 3) Massestrømme af dichlobenil og BAM mellem jordoverfladen, sekundære og primære magasiner.

Strategien for opstilling af den konceptuelle massebalance har været at anvende gennemsnitlige fundkoncentrationer for dichlobenil og BAM i en simpel 3-lags model for jord og grundvandsmiljøet til opgørelse af den aktuelle tilstedeværende masse i 2004. De historisk afstrømmede masser er opgjort på baggrund af Danmarksmodellens afstrømningsdata (Henriksen, 2003), samt de fundne koncentrationer i dræn, overfladevand samt sekundært og primært grundvand. Massebalancen opgøres i forhold til solgt mængde af dichlobenil.

Modellen er opbygget som vist i figur 8.1 og koblet med antagelser/vurderinger af henholdsvis volumen og/eller arealudstrækning af forureningsdata. I det omfang der ikke eksisterer data fra både jord- og vandfasen, er der anvendt en fugacitetsbetragtning til udregning af den samlede masse. Det er valgt at benytte lagtykkelser på 3, 20 og 60 meter for henholdsvis terrænnær zone, sekundært grundvand og primært grundvand.

Massestrømmene mellem overflade og sekundært samt primært grundvand er beregnet skønsmæssigt. Skønnet er foretaget på to forskellige måder. Dels er der taget udgangspunkt i, at BAM regnes som et konservativt stof, dels er der foretaget et skøn, hvor der tages højde for nedbrydning og sorption. Dermed vurderes graden af overensstemmelse mellem den forventede spredning af BAM til grundvandet set i forhold til de stofmængder, der er bestemt i massebalancen og derved fås en indikation af eventuel fjernelse af BAM, og dels hvor denne fjernelse er sket i systemet.

Figur 8.1 Fysisk konceptuel model til beregningen af dichlobenil og BAM i massebalancen



Der er i massebetragtningerne ikke omregnet mellem BAM og dichlobenil ækvivalenter, idet det vurderes, at usikkerhederne på andre indgående parametre langt overskygger den fejl, der gøres ved ikke at korrigere for de to stoffers forskellige molvægte i opgørelserne (BAM har en molvægt som er ca. 10% større end dichlobenil). Alle tal er dermed regnet i masser og ikke i mol.

## 8.2 Anvendte mængder og arealer behandlet med Dichlobenil

### 8.2.1 Mængder og dosering

Dichlobenil har været anvendt i 31 år i perioden 1967-97. Overordnet har dichlobenil været anvendt til ukrudtsbekæmpelse på gårdspladser i landzonen, gartnerier, frugtplantager og på indkørsler, grusstier og -veje samt halvbefæstede arealer (fx arealer med brosten etc.) i bebyggede områder. Disse arealer kaldes efterfølgende potentielt behandlede arealer. Den gennemsnitlige mængde udbragte dichlobenil er for landet som helhed ca. 29 tons aktivstof pr. år i hele anvendelsesperioden, svarende til et samlet forbrug på ca. 900 tons (jf. kapitel 2.1).

Dichlobenil er anvendt i form af de kommercielle produkter Prefix og Casoron. Fordelingen af den anvendte mængde dichlobenil mellem land- og byzonen er baseret på skøn fra Danmarks statistik (2000) og vist i tabel 8.4. Den anbefalede dosering var 11 kg/ha, der antages brugt i både by og landzonen.

### 8.2.2 Størrelse af reelt behandlet areal

Som udgangspunkt for beregning af størrelsen af de arealer, hvor dichlobenil har været anvendt, er brugt en dosering på 11 kg/ha år, som ligger i intervallet anbefalet i "Planteværn, 93" (jf. kapitel 2.1). Det årlige forbrug på 29.000 kg svarer derfor til, at et areal på ca. 2.600 ha eller 26 km<sup>2</sup> er behandlet årligt. De 26 km<sup>2</sup> udgør derfor det teoretisk mindste behandlede areal. Alternativt ved behandling af nye arealer hvert år i alle 31 år (gentagelseshyppighed på 1) er der samlede behandlede areal på 828 km<sup>2</sup> (31x 26 km<sup>2</sup>). Behandlingsarealet kan derfor variere i intervallet 26-828 km<sup>2</sup> under antagelse om regelret anvendelse, samt at den solgte mængde svarer til den udsprede.

Gentagelseshyppigheden af behandlinger er en ukendt faktor, og dermed er også det reelt behandlede areal/påvirkede jordvolumen ukendt. Dette gør, at de stofmængder, som fundværdierne (se næste afsnit) repræsenterer, også er behæftet med stor usikkerhed. Der er i afsnit 8.5.1 foretaget en vurdering af effekten på massebalancen ud fra forskellige gentagelseshyppigheder.

Størrelsen af de behandlede arealer afhænger udover af gentagelseshyppigheden også af eventuelt systematiske afvigelser fra de 11 kg/ha. Ved fx en halvering af doseringen betinger det samlede salg af stoffet, at det dobbelte areal har været behandlet og vice versa.

## 8.3 Koncentrationer af dichlobenil og BAM i jord og vand

De præsenterede data er fra undersøgelser og monitoringsprogrammer, som belyser udbredelsen af dichlobenil og BAM i jord- og grundvandsmiljøet. I tabel 1 er opsummeret fundværdierne opdelt på:

- jord (tabel 8.1a)
- grundvand (tabel 8.1b)
- overfladevand, herunder dræn og kloakering (tabel 8.1c).

I tabellen er så vidt muligt angivet spændet af fundne koncentrationer, måleperiode, antallet af analyser samt antal positive fund.

Nogle af undersøgelserne er målrettet mod påvisning af dichlobenil og BAM og repræsenterer dermed kildekonzentrationer (Miljøstyrelsen, 2002; Københavns Vand, 2000) og til dels (AVJ, 2002). Andre undersøgelser er udført med et mere generelt formål og vurderes at repræsentere et mere generelt koncentrationsniveau for spredningen af stofferne (GEUS, 2003; GEUS, 2004b; Miljøstyrelsen, 1997b og Christensen et. al., 2001). Data forefindes kun for perioden 1995-2004. Dermed er der ikke kendskab til koncentrationerne af stofferne i størstedelen af dichlobenil's anvendelsesperiode (1967 – 1997). De enkelte datakilder er beskrevet i bilag F.

Tabel 8.1a: Sammenfatning af analyseresultater for dichlobenil og BAM i jordprøver baseret på litteraturstudie. På baggrund af målte koncentrationsintervaller er der vurderet typiske koncentrationsniveauer, der anvendes som grundlag for opstilling af den konceptuelle massebalance.

Kilde	Måleperiode	Jordprøver 0-3 m u.t.	Jordprøver under 3 m u.t.
Enhed		µg/kg	µg/kg
(MST, 2002) dichlobenil BAM	2001	i.p.-1.320 (n=143;p=66) i.p.-243 (n=143;p=52)	i.p. - 10 (n=11; p=1) i.p. - 16 (n=11; p=4)
(AVJ, 2002) dichlobenil BAM	1998-2000	i.p.-90 (n=247; p=33) i.p.-42 (n=258; p=23)	- -
(Fyns Amt, 2003a) dichlobenil BAM	1998-2003	i.p.-230 (n=27;p=9) i.p. (n=27)	- -
Spænd af data dichlobenil BAM		i.p.-1.320 i.p.-243	i.p. - 10 i.p. - 16
Skønnet indhold			
Skønnet under kilde dichlobenil BAM		50 10	1-10 1
Skønnet diffus konc. dichlobenil BAM		- -	- -
- ikke undersøgt; i.p. – ikke påvist; n – antal analyser; p – antal påvisninger over detektionsgrænsen			

Generelt viser funddata store (størrelsesordener) koncentrationsvariationer af dichlobenil og BAM i jord- og grundvandsmiljøet. I jord og grundvand er der en overordnet tendens til, at fundkoncentrationerne falder 1 – 2 størrelsesordener med dybden. Mangel på data for størstedelen af anvendelsesperioden for dichlobenil indebærer en væsentlig usikkerhed, specielt med hensyn til mængden i det øverste af jordsøjlen samt for bortledningen af stof med overfladisk afstrømning fra dræn og kloak. Disse mængder forventes at respondere hurtigt på ændringer ved kilden. De ”vurderede koncentrationer” nederst i tabel 8.1 viser de vurderede repræsentative koncentrationer efter ophør af anvendelsen af dichlobenil. De vurderede koncentrationer er opdelt i:

1. ”Under kilder”. Disse repræsenterer analyser af jord/vand udtaget direkte under potentielt behandlede arealer.
2. ”Diffus koncentration”. Denne repræsenterer den generelle koncentration i vand påvirket af spredning.

De vurderede koncentrationer er anvendt som input-data i de følgende afsnit til beregning af massebalancen for dichlobenil og BAM (tabel 8.3 – 8.11).

Tabel 8.1b: Sammenfatning af analyseresultater for dichlobenil og BAM i grundvand baseret på litteraturstudie. På baggrund af målte koncentrationsintervaller er der vurderet typiske koncentrationsniveauer, der anvendes som grundlag for opstilling af den konceptuelle massebalance.

Kilde	Måleperiode	Porevand og sekundært grundvand 0-4 m u.t.	Grundvand fra dæklag/sekundære magasiner	Grundvand fra primære magasiner
		µg/l	µg/l	µg/l
(MST, 2002) dichlobenil BAM	2001	i.p. (n=13) i.p.-37 (n=15;p=6)	- -	- -
(AVJ, 2002) dichlobenil BAM	1998-2000	- -	i.p.-6,2 (n=246;p=26) i.p.-29 (n=265;p=158)	- -
(GEUS, 2003) dichlobenil BAM	1995-2002	- -	- i.p.-50 (n=5096;p=200)*	- i.p.-10 (n=5096;p=200)*
(GEUS, 2004) dichlobenil BAM	2002	- -	i.p.-2,8 (n=1225;p=46) i.p.-14 (n=1225;p=448)	i.p.-2,8 (n=1225;p=46) i.p.-14 (n=1225;p=448)
(Bendix et. al., 1999) dichlobenil BAM	1999	- -	- -	- <0,01-0,4 (n=48;p=29)
(Fyns Amt, 2003a) dichlobenil BAM	1998-2003	- -	- -	i.p.-0,071 i.p.-0,61 (n=27;p=17)
Spænd af data dichlobenil BAM		i.p. i.p.- 37	i.p.-6,2 i.p.- 50	i.p.-2,8 i.p.-14
Vurderet indhold				
Vurderet under kilde dichlobenil BAM		1 50	1 10	0,1 1
Vurderet diffus konc. dichlobenil BAM		- -	0,01-0,1 0,1-1	< 0,01 0,01-0,1
<p>- ikke undersøgt i.p. – ikke påvist n – antal analyser p – antal påvisninger over detektionsgrænsen * data er ikke opdelt i analyser fra primære og sekundære magasiner, endvidere er det oplyst, at der er foretaget 5096 analyser fra 1049 boringsindtag med fund af BAM i de 200 stk.</p>				

Tabel 8.1c: Sammenfatning af analyseresultater for dichlobenil og BAM i overfladevand baseret på litteraturstudie. På baggrund af målte koncentrationsintervaller er der vurderet typiske koncentrationsniveauer, der anvendes som grundlag for opstilling af den konceptuelle massebalance.

Kilde	Måleperiode	Overfladevand fra byområder, regnvandsbassiner, kloaker	Overfladevand fra landområder	Overfladevand, generelt
		µg/l	µg/l	µg/l
(MST, 2002) dichlobenil BAM	2001	- i.p.-1,32 (n=10;p=7)	- -	- -
(MST, 1997b) dichlobenil BAM	1996	i.p.-0,28 (n=5;p=4) -	- -	- -
(Christensen et. al., 2001) dichlobenil BAM	1997-2000	- -	- -	- i.p.-0,72
(ATV, 2000) dichlobenil BAM	1998-1999	- 0,06-1,3	* <0,01-0,1	- 0,03-0,6
(Bendix et. al., 1999) dichlobenil BAM	1999	- -	- -	- 0,03-0,1 (n=5;p=5)
(Fyns Amt, 2003a) dichlobenil BAM	1998-2003	- i.p. - 0,46 (n=3;p=1)	- -	- i.p.-0,09 (n=14;p=10)
(MST, 2003) dichlobenil BAM	1999-2000	- -	- i.p.-0,004 (n=102;p=8)	- i.p.-0,2 (n=291;p=171)
(Fyns Amt, 2003a) dichlobenil BAM	1998-2002	- -	- -	- i.p.-0,13 (n=50;p=49)
(KE, 2004) dichlobenil BAM	1998-2004	- -	- -	i.p.-0,029 (n=221;p=8) i.p.-0,34 (n=221;p=203)
Spænd af data dichlobenil BAM		i.p.-0,28 i.p.-1,3	- <0,01-0,1	- i.p.-0,6
Vurderet indhold				
Vurderet under kilde dichlobenil BAM		- 0,1-1	- 0,01	- 0,1
Vurderet diffus konc. dichlobenil BAM		- 0,1-1	- 0,01	- 0,1
- ikke undersøgt p – antal påvisninger over detektionsgrænsen n – antal analyser i.p. – ikke påvist * målinger fra et enkelt tilløb til vandløb				



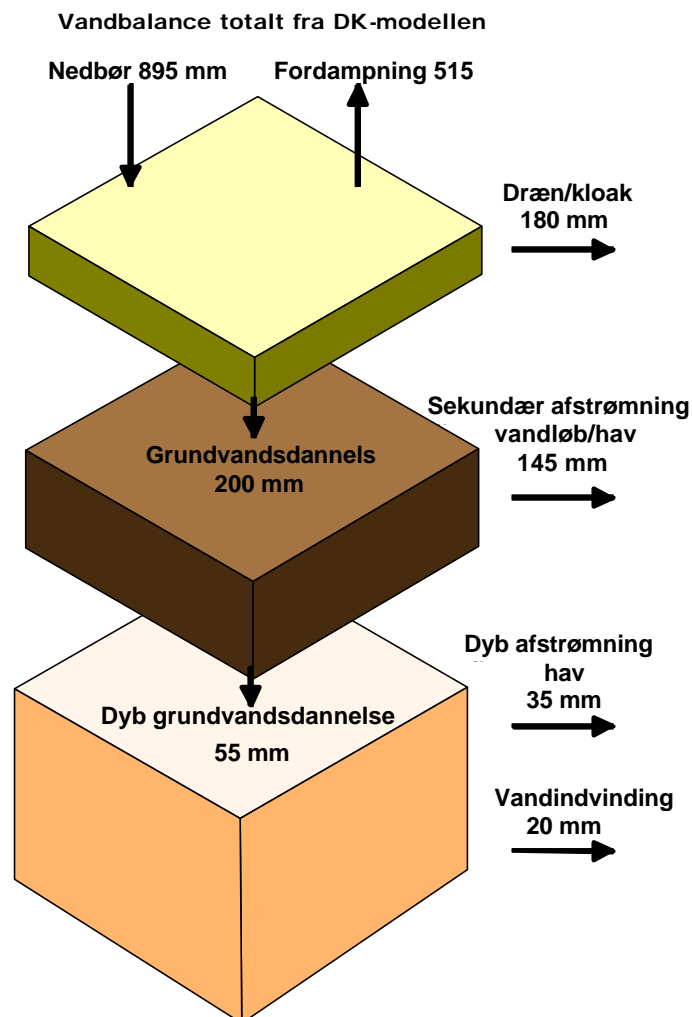
#### 8.4 Konceptuel fysisk model

Den konceptuelle fysiske model vist i figur 8.1 danner rammen om beregningen af den samlede stofmængde af dichlobenil og BAM i jord og grundvand, samt den historisk bortledte mængde med grundvandsafstrømning, overfladisk afstrømning - herunder dræn og kloak - samt oppumpet via indvinding til drikkevand.

Den konceptuelle model er opdelt i terrænnær zone, sekundære magasiner/dæklag og primære grundvandsmagasiner. Herudover er tilkøbet afløb i form af overfladisk grundvandsafstrømning, dræn og kloak, dyb grundvandsafstrømning samt vandindvinding.

Til beregning af vandmængder og massestrømme i den konceptuelle model anvendes vandbalancetal fra Danmarks-modellen (Henriksen, 2003). I forhold til tidligere modelvurderinger i "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002) betyder dette, at nettoinfiltrationen (nedbør - fordampning) er forøget fra 340 mm til 380 mm.

Figur 8.2: Vandbalancemodel til beregningen af mængder af dichlobenil og BAM i den konceptuelle massebalance.



Vandbalancetallene i den konceptuelle model er vist i figur 8.2. De øvrige fysiske betingelser samt jord- og stofparametre for de følgende beregninger er vist i tabel 8.2.

Tabel 8.2. Basistal anvendt til beregning af mængder og massestrømme i den konceptuelle massebalance

Parameter	Værdi	Kilde
<b>Geografisk areal</b> Landzone/by Totalt	26.510/5.350 km <sup>2</sup> 31.860 km <sup>2</sup>	(Miljøstyrelsen, 2002)
<b>Solgt mængde af dichlobenil</b>	900 tons (29 tons/år)	(Miljøstyrelsen, 2002)
<b>Dosering af dichlobenil</b>	11kg/ha	(Miljøstyrelsen, 2002)
<b>Terrænnær zone</b> tykkelse (m)  dichlobenil og BAM stofkoncentrationer	3  se tabel 8.1a	antaget
<b>Sekundært grundvand/dæklag</b> (mættet zone)  tykkelse (m) porøsitet (-) K <sub>d</sub> -sand (l/kg) (dichlobenil/BAM) * K <sub>d</sub> -red. ler (l/kg) (dichlobenil/BAM) **  dichlobenil og BAM stofkoncentrationer	20 0,33 0,9/0,03 68,4/0,52  se tabel 8.1b	antaget antaget beregnet ud fra Miljøstyrelsen, 2002
<b>Primært grundvand</b> (mættet zone)  tykkelse (m) porøsitet (-) K <sub>d</sub> -sand (l/kg) (dichlobenil/BAM) *  dichlobenil og BAM stofkoncentrationer	60 0,33 0,9/0,03  se tabel 8.1b	antaget antaget beregnet ud fra Miljøstyrelsen, 2002
* K <sub>d</sub> for sand er beregnet med regressionsformler fra Miljøstyrelsen (2002) og en f <sub>OC</sub> på 0,1%		
** K <sub>d</sub> for reduceret ler er udregnet som gennemsnit på K <sub>d</sub> bestemmelser udført på reduceret ler i Miljøstyrelsen (2002).		

## 8.5 Estimering af stofmængder

Ud fra den konceptuelle model er der beregnet den mængde af dichlobenil og BAM, der aktuelt (2004) findes i jord og grundvand i:

1. Terrænnær zone.
2. Sekundært grundvand/dæklag.
3. Primært grundvand.  
samt mængden der historisk er bortledt med:
4. Dræn og kloak.
5. Sekundær grundvandsafstrømning.
6. Dyb grundvandsafstrømning.
7. Oppumpning.

Den konceptuelle model, der danner ramme for beregningen, er beskrevet i foregående afsnit i figur 8.1. De benyttede vandbalanceværdier i modellen er vist i figur 8.2.

Massebalancen for dichlobenil og BAM i den konceptuelle model er udregnet i forhold til den samlede solgte mængde dichlobenil. I det følgende gennemgås de enkelte poster i opgørelsen

#### 8.5.1 Terrænnær zone

Der er usikkerhed om tykkelsen af den zone, som er repræsentativ for de terrænnære målinger vist i tabel 8.1. Tykkelsen af den terrænnære zone er valgt til 3 meter og repræsenterer formentligt den maksimale tykkelse, som disse data repræsenterer.

Der er endvidere betydelig usikkerhed om størrelsen af det areal, som dichlobenil er blevet udspredd på, ligesom der er en vis usikkerhed på doseringen.

Det berørte areal er forsøgt vurderet ud fra to forskellige veje. Dels er det påvirkede areal vurderet på baggrund af fundraten i undersøgelser og på baggrund af en vurdering af størrelsen af de potentielt behandlede arealer, og dels er arealet vurderet på baggrund af en sandsynlig gentagelseshyppighed for anvendelse af dichlobenil.

Fundfrekvensen af dichlobenil og BAM på potentielle kildeområder, der er undersøgt uden forudgående viden om, hvorvidt behandling har fundet sted, er ca. 50% for den terrænnære zone (Miljøstyrelsen, 2002). Dette indikerer, at stoffet har været anvendt på cirka halvdelen af potentielt behandlede arealer (se afsnit 8.2).

En opgørelse af de potentielt behandlede arealer kan bestemmes ud fra forskellige antagelser og opgørelser. I tabel 8.3 er der vist en beregning af, hvilket areal der sandsynligvis er blevet behandlet med dichlobenil.

Tabel 8.3. Estimat af behandlede arealer baseret på 50% fundfrekvens af dichlobenil/BAM i undersøgelser af overfladenær jord.

Arealbenyttelse	Totalt areal Km <sup>2</sup>	% del areal potentielt behandlet *	Forventet dichlobenil/BAM påvirket areal km <sup>2</sup>
Landzone**	26.510	0,12%	16
By**	5.350	10%	268
* I byområder er det antaget, at ca. 10% af arealet potentielt kan have modtaget dichlobenil. De 10% inkluderer fortovsarealer, terrasser, indkørsler, stier mv. (Miljøstyrelsen, 1990a). I landområderne er det antaget, at der samlet er 160.000 bebyggelser, hver med 200 m <sup>2</sup> gårdsplads, indkørsel mv. i gennemsnit (Danmarks statistik, 2000).			
** Gennemsnitsdata fra 1982 (Miljøstyrelsen, 2002).			

På baggrund af tabel 8.3 vurderes det, at 250-300 km<sup>2</sup> totalt er påvirket med dichlobenil/BAM i terrænnær zone.

En anden måde at beregne størrelsen af det behandlede areal er beskrevet i afsnit 8.2.2, hvor fabrikanternes doseringsanvisning på 11 kg/ha år og gentagelseshyppigheden er udgangspunktet for beregning af den arealmæssige størrelse af reelt behandlede arealer.

Således beregnet ud fra doseringen af dichlobenil på 11 kg/ha og et samlet årligt forbrug på 29.000 kg (total solgt mængde) har der været behandlet et are-

al på ca. 2.600 ha eller 26 km<sup>2</sup> årligt. Hvis behandlingen i alle 31 år er sket på de samme arealer (gentagelseshyppighed på 31) er alle 900 tons påført de samme 26 km<sup>2</sup>. Alternativt ved behandling af nye arealer hvert år i alle 31 år (gentagelseshyppighed på 1) er der samlet behandlet et areal på 828 km<sup>2</sup> (31x 26 km<sup>2</sup>) med samme mængde dichlobenil (det vil sige dichlobenil er "spredt ud som et tyndere lag").

Konsekvensen af gentagelseshyppigheden for opgørelsen af dichlobenil og BAM mængden i terrænnær zone er analyseret i tabel 8.4 for tre scenarier med gentagelseshyppigheden 1, 5 og 31.

Tabel 8.4. Beregnet mængde af dichlobenil og BAM på grundlag af fundkoncentrationer for tre scenarier (se forklaring i tekst nedenfor) af behandlingsmønstre. Fundkoncentrationen anvendt til beregningen er angivet i tabel 8.1a.

Terrænnær zone 0 – 3 m.u.t.			
Scenarie	1	2	3
Antal behandlinger i løbet af anvendelsesperioden (gentagelseshyppighed)	1	5	31**
Behandlet areal land / by (%)*	1,2 / 9	0,2 / 1,9	0,04 / 0,3
Behandlet areal land / by (km <sup>2</sup> )	329 / 499	65,7 / 99,8	10,6 / 16,1
Samlet masse (tons) i terrænnær zone dichlobenil / BAM:			
By	190 / 38	38 / 8	6 / 1
Land	25 / 5	5 / 1	1 / 0
Sum	215 / 43	43 / 9	7 / 1
% af solgte mængde	29	5	1
* skønnet fordeling af behandlet areal mellem land og by fra /6/.			
** anvendt i de tidligere grundvandsvurderinger af "koncentration og varighed i grundvand" i "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002).			

Scenarierne 1 og 3 repræsenterer yderpunkterne for den regelrette anvendelse af stoffet.

Som det ses af tabel 8.3, forventes i størrelsesordenen 250-300 km<sup>2</sup> af det samlede areal påvirket med dichlobenil/BAM baseret på nogle grove overslag om de teoretisk set tilgængelige arealer for udspreddning samt de konstaterede fundfrekvenser ved undersøgelser.

Der er således indikationer på, at scenarie 1 og 2 i tabel 8.4 er væsentligt mere realistiske end scenarie 3, der dannede baggrund for de tidligere masseopgørelser. I det efterfølgende er arealbelastningerne beregnet ud fra scenarie 1 og 2 valgt som udtryk for variationsbredden i den samlede masseopgørelse, der er angivet i tabel 8.11 og vist i figur 8.3.

Den samlede masse af dichlobenil og BAM i den terrænnære zone vurderes derfor at være i intervallet 52-258 tons.

Sammenfattende viser opgørelsen, at der sandsynligvis forekommer en meget betydelig mængde af BAM og specielt dichlobenil i den terrænnære zone (0-3 m u.t.).

## 8.5.2 Sekundært grundvand/dæklag

Til beregning af den samlede mængde dichlobenil/BAM i sekundært grundvand er der antaget en arealmæssig udbredelse på 10%<sup>1</sup> og 25%<sup>1</sup> for henholdsvis dichlobenil og BAM i et 20 m tykt lag (figur 8.1). Øvrige forudsætninger er givet i tabel 8.1 og 8.2. Der er ikke skelnet mellem land og by i opgørelsen.

Baseret på en gennemsnitlig koncentration på 0,01 – 0,1 µg/l for dichlobenil og 0,1 – 1,0 µg/l for BAM (tabel 8.1), vurderes mængden af opløst dichlobenil og BAM til henholdsvis 0 - 2 tons og 5 - 48 tons.

En stor del af forureningsfundene i de øverste 20 – 25 m af lagserien er gjort i dæklag af moræneler (typisk reducerede under 3 – 6 m dybde) med indlejrede sekundære magasiner (GEUS, 2003). Sorptionsundersøgelserne fra (Miljøstyrelsen, 2002) viser ringe adsorption af dichlobenil og BAM i sandlag og høj sorption i reduceret ler.

Antages dæklaget udelukkende at udgøres af ler, kan det beregnes, at der i lermaterialet findes 50-500 tons dichlobenil og BAM, svarende til op til knap 60% af den solgte mængde.

Forudsætningen om at dichlobenil og BAM er opblandet 100% i ler vurderes dog at være usandsynlig, dels fordi strømningen og stoftransporten i moræneler typisk sker i sprækker samt indlejrede sandlag/sekundære magasiner, samtidig med at lerdæklag kun findes på cirka 50% af arealet i Danmark .

Både en meget stor tilbageholdelse eller homogen strømning som beskrevet herover er i uoverensstemmelse med de høje fundfrekvenser i grundvandsmonitoreringen i underliggende magasiner.

Hovedparten af dichlobenil og BAM forventes derfor primært at være transporteret ned gennem sprækker og sandlag i lerlagene. For situationen, hvor dichlobenil og BAM sorberer til sand, er den samlede sorberede masse kun 2-20 tons, på grund af væsentligt lavere  $K_d$ -værdier i sand end i ler.

Tabel 8.5. Beregnede mængder stof i sekundært grundvand og dæklag.

Sekundært grundvand/dæklag				
Stof	Vand	Sediment $K_d$ Sand	Sediment $K_d$ Reduceret ler	% af solgt mængde Spændet udgøres af Lav vand+sand – Høj vand+red. ler
	Tons	Tons	Tons	
Dichlobenil	0-2	1-10	74-740	1-83%
BAM	5-48	1-9	14-140	1-17%
Totalt	5-50	2-20	88-880	1-100%

<sup>1</sup> Fundfrekvensen af dichlobenil i vandprøver fra sekundært grundvand (AVJ, 2002) er cirka 10%. Dette tages som udtryk for, at dichlobenil er udbredt i 10% af sekundært grundvand på arealet for land og by.

Fundfrekvensen af BAM i vandindvindingsboringer er cirka 20-25% (GEUS, 2003). Dette tages som udtryk for at BAM er udbredt i 25% af primært grundvand på arealet af land og by . Dette stemmer overens med resultaterne fra modelleringerne i ”Pesticider og Vandværker” (MST, 2002, delrapport 4, appendiks 1, fx temafigurene 1-21), der viser en udbredelse af BAM i primært grundvand på ca. 5 – 25% (under frit sand og middeltøkt (15 m) lerlag) og helt op til ca. 100% i kalkmagasiner (skønnet andel ca. 30% af grundvandsressourcen) i år 2000.

Sammenfattende viser beregningen af indholdet af dichlobenil og BAM for sand og ler i tabel 8.5, at der teoretisk kan findes en betydelig mængde dichlobenil og BAM bundet i dybere reducerede lerlag. Disse udgør en overvejende del af dæklagene i Østdanmark, hvor de fleste dichlobenil- og BAM-fund er gjort.

Da det er usikkert, hvor stor en del af leren, der aktivt deltager i transporten af dichlobenil/BAM, er det i den samlede opgørelse valgt at angive mængderne baseret på det opløste stof (vist i tabel 8.11 og figur 8.3) samt de mængder, der ville være sorberet, såfremt de 20 m dæklag udgjordes af sand.

Det samlede skøn over mængden af BAM i sekundært grundvand og dæklag er på denne baggrund 7-70 tons.

### 8.5.3 Primært grundvand

I denne beregning antages en udbredelse af BAM i 25%<sup>1</sup> af det primære grundvand og en gennemsnitlig koncentration på 0,01 – 0,1 µg/liter (tabel 8.1) samt de øvrige viste parametre i tabel 8.2. På dette grundlag beregnes en samlet opløst BAM-masse i primært grundvand på godt 1–14 tons.

Tabel 8.6. Beregnede mængder stof i primært grundvand

Primært grundvand			
Stof	Vand	Sediment (K <sub>d</sub> -sand)	% af salg
	Tons	Tons	
Dichlobenil	-	-	-
BAM	1-14	1-3	<2
Totalt	1-14	1-3	<2

Den sorberede mængde tager udgangspunkt i en K<sub>d</sub> værdi som for sand, svarende til, at der jf. tabel 8.6 er 1-3 tons sorberet.

Den samlede masse af BAM i det primære grundvand er på denne baggrund 2-17 tons.

### 8.5.4 Dræn og kloak

I tabel 8.7 er vist mængden af bortledt BAM beregnet ud fra fundkoncentrationerne i tabel 8.1c under hensyntagen til den skønnede fordeling af overfladisk afstrømning mellem land og by (figur 8.2) samt arealet af land og by, jf. tabel 8.2.

I forhold til den konceptuelle hydrologiske model angivet i figur 8.2 er der regnet med en afstrømning via dræn på 280 mm i by og 165 mm på landet.

Der er som nævnt indledningsvis en meget ringe datadækning for overfladevand, herunder koncentrationer i dræn og kloakker for anvendelsesperioden 1967-97.

Undersøgelser af afskylning fra halvbefæstede arealer viser, at op mod ca. 50% af doserede mængder pesticider kan blive afskyttet til dræn eller kloak, ved den førstkommande nedbør (Beltman et al., 2003).

Det forventes derfor, at særligt dræn og kloakker responderer hurtigt på ændringer i forureningsbelastningen, og at koncentrationsniveauerne i tabel 8.1c

ikke er repræsentative for perioden, hvor dichlobenil blev anvendt. Derved er der stor usikkerhed om den stofmængde, der er fjernet ad denne vej.

Tabel 8.7. Estimerede mængder stof bortledt i dræn og kloak

Stof	Dræn / kloak					
	Land		By		Totalt	
	Tons	% af salg	Tons	% af salg	Tons	% af salg
Dichlobenil	-	-	-	-	-	-
BAM	2 -16	<2	6 - 55	1-6	8-71	1-8
Totalt	2 - 16	<2	6 - 55	1-6	8-71	1-8

Beregningen viser, at den bortledte mængde af dichlobenil og BAM med dræn og kloakering repræsenterer cirka 8-71 tons baseret på de foreliggende data og dermed 1-8% af den samlede solgte mængde dichlobenil.

#### 8.5.5 Sekundær grundvandsafstrømning

I tabel 8.8 er vist beregningen af hvor meget BAM, der er bortledt med grundvandsafstrømning fra sekundære magasiner (tabel 8.1b). Der er ikke skelnet mellem land og by.

Beregningen viser, at der formentlig er fjernet < 5% af den solgte mængde dichlobenil ved afstrømning fra de sekundære magasiner.

Tabel 8.8. Beregnede mængder stof bortledt ved sekundær grundvandsafstrømning til vandløb

Sekundær grundvandsafstrømning		
Stof	Tons	% af salg
Dichlobenil	0-2	-
BAM	5-43	1-5
Totalt	5-45	1-5

#### 8.5.6 Dyb grundvandsafstrømning

I tabel 8.9 er vist beregningen af hvor meget BAM, der er bortledt med den dybe grundvandsafstrømning.

Det ses, at der ad denne vej er fjernet 0 - 1 ton. Sammenfattende viser beregningen, at der med dyb grundvandsafstrømning er bortledt BAM svarende til < 1% af den solgte mængde dichlobenil.

Tabel 8.9. Beregnede mængder af stof bortledt via dyb afstrømning fra primære magasiner

Dyb grundvandsafstrømning		
Stof	Tons	% af salg
Dichlobenil	-	-
BAM	0 - 1	0
Totalt	0 - 1	0

### 8.5.7 Vandindvinding

I beregningen er forudsat en middelkoncentration på af BAM på 0,005 – 0,05  $\mu\text{g/l}^2$ .

Tabel 8.10 viser, at den beregnede oppumpning af BAM maksimalt svarer til cirka 1 ton. Det vil sige ca. 1 promille af den solgte mængde, og dermed ikke mængdemæssigt en betydende størrelse.

Tabel 8.10. Beregnede mængder af stof bortledt med vandindvinding.

Vandindvinding		
Stof	Tons	% af salg
Dichlobenil	-	-
BAM	0 – 1	0
Totalt	0 – 1	0

### 8.6 Sammenfatning af massebalance

Tabel 8.11 sammenfatter mængderne af de enkelte poster af dichlobenil og BAM vist i tons og som massebalance i% af den samlede solgte mængde dichlobenil. De opgjorte delmængder er tillige vist i figur 8.3.

Tabel 8.11 Sammenfatning af beregnede stofmængder i jord og grundvand samt mængde bortledt med afstrømning og vandindvinding.

	BAM	Dichlobenil	Totalt	
			Tons	% af salg
Terrænnær zone	9-43	43-215	52-258	6-29
Sekundært grundvand	6-57	1-12	7-69	1-8
Primært grundvand	1-17	0	1-17	0-2
Dræn / kloak	8-71	0	8-71	1-9
Sek. grundvandsafstrømning	5-43	0-2	5-45	1-5
Dyb grundvandsafstrømning	0-1	0	0-1	0
Vandindvinding	0-1	0	0-1	0
Totalt:	29-233	44-229	73-462	8-51

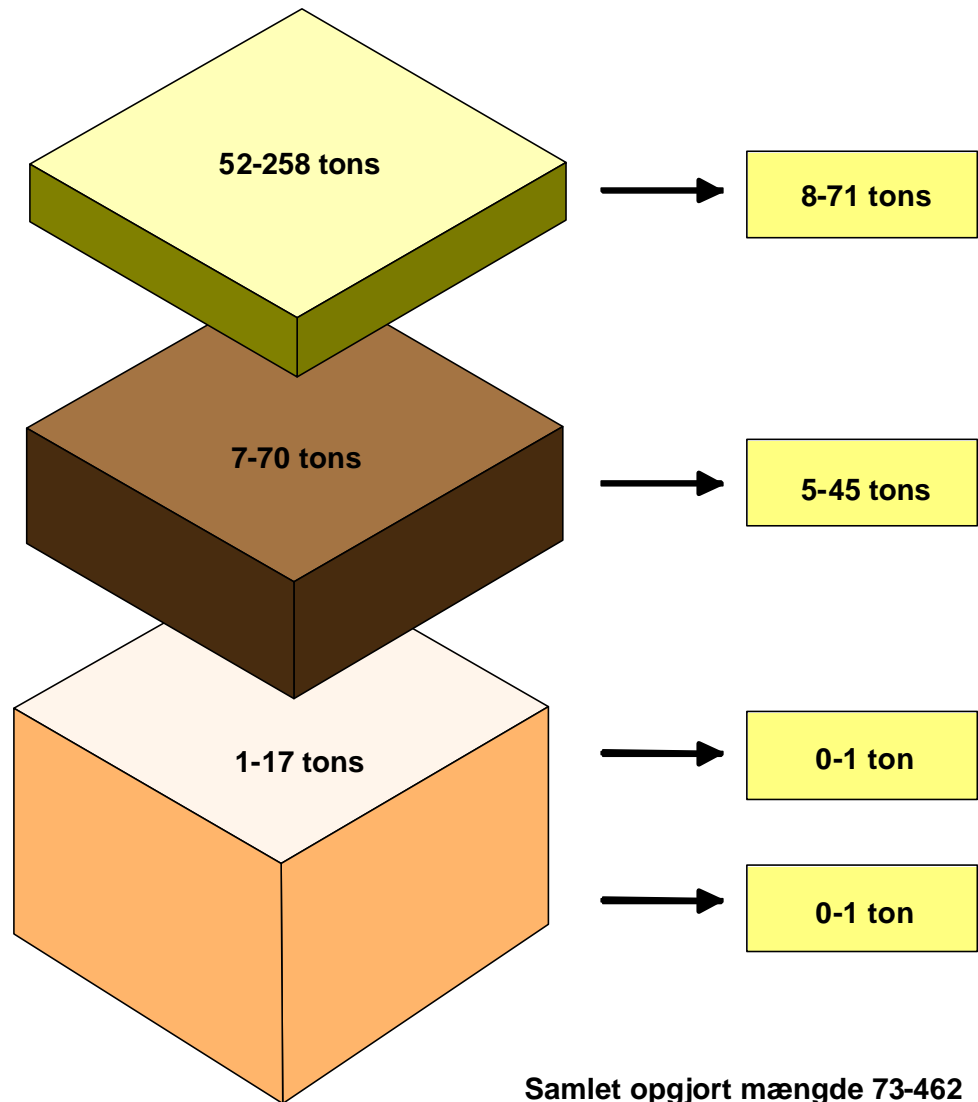
Opgørelsen viser, at de aktuelle mængder af dichlobenil og BAM i jord og grundvand, samt de mængder der historisk er bortledt med afstrømning og vandindvinding, er 73-462 tons, svarende til 8-51% af det samlede salg af dichlobenil.

<sup>2</sup> Beregnet ud fra antagelse om vandindvinding af 20 mm/år (figur 2) og at 25% af denne mængde (5mm) har indeholdt BAM. Ud fra modelberegninger i Miljøstyrelsen, 2002 (Appendiks 1, fx temafigurerne 1-21) er det skønnet, at der som middelværdi har været cirka halvdelen (0,005 – 0,05  $\mu\text{g/liter}$ ) af den nuværende koncentration af BAM i grundvand (0,01 – 0,1  $\mu\text{g/liter}$ ) de seneste 20 – 25 år.



Figur 8.3. Sammenfatning af beregnede mængder af dichlobenil og BAM i jord og grundvand samt afløb fra systemet.

### Samlet forbrugt mængde på 900 tons



Af den samlede mængde BAM i jord og grundvand findes > 95% i lagene over primært grundvand. Op til 25% af den solgte mængde dichlobenil findes som dichlobenil i de øverste jordlag. Resultatet peger i retning af, at der forekommer en betydelig restmængde af stof i lagserien over grundvandet. Der er dog betydelig usikkerhed om størrelsen af denne restmængde, primært på grund af ringe viden om størrelsen af det behandlede areal.

Beregningen af bortledt masse af dichlobenil og BAM gennem dræn, kloak, med grundvandsafstrømning og vandindvinding viser, at denne stofmængde udgør en mængdemæssig begrænset størrelse (samlet 2 – 13% af den solgte mængde dichlobenil) i massebalancen, dog er de beregnede værdier af drænastrømningen efter al sandsynlighed for lave på grund af manglende datagrundlag om aktuelle drænvandskoncentrationer i anvendelsesperioden.

Beregningen af massen af BAM, der er bortledt med overfladisk og dyb grundvandsafstrømning, udviser en vis robusthed. Opskrives fx koncentrationerne af BAM med en faktor 10 (eksempelvis en gennemsnitskoncentration af

BAM på 10 µg/l i 25% af den overfladenære grundvandsafstrømning), så udgør den bortledte mængde stadig kun det, der svarer til cirka 10% af den solgte mængde dichlobenil. En sådan opskrivning vurderes imidlertid ikke at være realistisk.

Den beregnede oppumpning af BAM ved vandindvinding svarer maksimalt til cirka 1 tons. Dermed udgør denne del en mængdemæssigt ubetydelig størrelse.

### 8.7 Massestrømme internt i modellen

Der er jf. afsnit 8.5 og 8.6 med de eksisterende data redegjort for 10-50% af den udsprede dichlobenilmasse. Der er heri således en indikation af, at der foregår en række processer, der enten ikke er beskrevet ved den konceptuelle model, eller at data i den opstillede model ikke er fyldestgørende.

Til at vurdere på massestrømmen imellem terrænnær zone og de sekundære magasiner er der taget udgangspunkt i tabel 8.1a og 8.1b, scenarie 1 og 2 fra tabel 8.4 samt vandbalancen fra tabel 8.2. Der er regnet med en nedsivningsperiode på 38 år (1967-2004). På denne baggrund kan den nedsivede mængde fra terrænnær zone beregnes til 30-300 ton, som vist i tabel 8.12. Til sammenligning er summen af dichlobenil/BAM, der har forladt den terrænnære zone fra masseopgørelsen, beregnet til 13-133 tons.

Tabel 8.12. Beregning af mængde af dichlobenil og BAM nedsivet fra terrænnær zone til underliggende niveauer

Nedsivningsareal (0,6-2,6% af DK areal) km <sup>2</sup>	Vurderet dichlobenil/BAM koncentration i porevand µg/l	Sum af udvasket dichlobenil/BAM tons	Sum af udvasket dichlobenil/BAM %
160-820	25-50	30-300	3-33%

Dette afspejler sandsynligvis i et vist omfang usikkerheden på opgørelserne, men også at der kan være sket en nedbrydning af BAM af betydning i den terrænnære zone.

Massestrømmen mellem de sekundære og primære magasiner, baseret på de samme forudsætninger som for massestrømningen mellem terrænnær zone og sekundære magasiner, kan beregnes til 2-16 ton. I tabel 8.13 er de anvendte data angivet.

Tabel 8.13. Beregning af mængde af dichlobenil og BAM der nedsiver fra sekundære magasiner til underliggende niveauer

Nedsivningsareal (25% af DK areal) km <sup>2</sup>	Vurderet dichlobenil/BAM koncentration i porevand µg/l	Sum af udvasket dichlobenil/BAM tons	Sum af udvasket dichlobenil/BAM %
8000	0,1-1	2-16	<2

Til sammenligning er mængden af dichlobenil/BAM, der har forladt de sekundære magasiner, fra masseopgørelsen, beregnet til 1-19 tons.

De to beregninger er meget ens og indikerer sandsynligvis, at der kun i meget begrænset omfang sker en omsætning af BAM i forbindelse med transporten i de dybere jordlag.

Dermed vurderes fjernelsen af BAM hovedsagligt at ske øverst i jord/grundvandssystemet, fx ved nedbrydning og/eller bortskylning fra terræn. Bestemmelserne på grundlag af massestrømmene er dog usikre og præciseres yderligere i den følgende detaljerede modelbaserede massebalance.

## 8.8 Konklusioner

Den samlede beregnede mængde dichlobenil og BAM aktuelt tilstede i jord/grundvand samt historisk bortledt ved afstrømning/vandindvinding udgør 10 – 50% (70 – 460 tons) af den solgte mængde dichlobenil (massebalancen). Det reelle tal forventes at ligge i den øvre ende af intervallet. Dette er i god overensstemmelse med det skøn over nedsivet stofmængde (50% af solgt mængde), der blev gjort i de tidligere modelvurderinger i Miljøstyrelsen, 2002.

Der vurderes at forekomme en betydelig mængde (50 - 350 tons) dichlobenil og BAM i jord og vand over primært grundvand, svarende til op til ca. 95% af den tilstedeværende masse. Til sammenligning vurderes, at der på nuværende tidspunkt kun findes 1 – 17 tons BAM i primært grundvand.

Nedbrydningen af BAM vurderes at være minimal i grundvandszonen og stoffjernelsen sker dermed hovedsagligt øverst i jord/grundvandssystemet, fx ved nedbrydning og/eller bortskylning fra terræn. Bestemmelsen skal dog betragtes som indikation til støtte for den mere præcise vurdering, der foretages i den følgende detaljerede modelbaserede massebalance.

Den største usikkerhed i opgørelsen af massebalancen knytter sig til mængden af dichlobenil og BAM i øvre jordlag og sekundært grundvand, samt den mængde der er bortledt med dræn og kloak, hvor sidstnævnte værdi vurderes at være undervurderet.

Opgjort ud fra de foreliggende funddata udgør bortledning af dichlobenil og BAM via kloak og dræn en mængdemæssig begrænset post i massebalancen (1-8%). Der er imidlertid meget stor usikkerhed om den faktiske bortledte mængde af dichlobenil og BAM på grund af manglende historiske data over gældende koncentrationsniveauer i behandlingsperioden 1967 til 1997 med dichlobenil. Tallets reelle størrelse vurderes at være væsentligt større.

Bortledningen af dichlobenil og BAM med grundvandsafstrømning samt vandindvinding udgør en mængdemæssig underordnet del af masseopgørelsen (< 5% af den solgte mængde dichlobenil).

# 9 Detaljeret massebalance for BAM i værkstedsområder

Dette kapitel indeholder en opstilling af en detaljeret massebalance for dichlobenil og BAM i to værkstedsområder; henholdsvis et moræneområde ved Søndersø på Fyn og et sandjordsområde ved Bedsted i Sønderjylland. Massebalancen er opstillet som mængder af dichlobenil og BAM i jord- og grundvandssystemet i forhold til det kortlagte forbrug af dichlobenil i værkstedsområderne.

De detaljerede massebalancer opstilles i begge værkstedsområder henholdsvis baseret på fundværdier og som modelsimuleringer.

## 9.1 Formål og strategi

Som nævnt i kapitel 3 er formålet med den detaljerede massebalance at kvantificere stofmængder og massestrømmene i jord og vandsystemet ud fra projektets nye data vedrørende belastning/spredningsmønster og nedbrydning af BAM. Eftersom det udførte litteraturstudie vedrørende fordampning af dichlobenil viste, at fjernelse af dichlobenil ved fordampning næppe har været en væsentlig proces under danske forhold er der ikke i den modelbaserede massebalance inddraget fordampning. Tilsvarende har det ikke været muligt at inddrage de nye desorptionsdata i de anvendte modeller, som forudsætter reversible forhold.

På dette grundlag skal det vurderes, hvorvidt projektets nye data for BAM nedbrydning alene kan forklare de indikerede underskud i tidligere udførte massebalanceberegninger (Miljøstyrelsen, 2002 og kapitel 8).

Formålet er endvidere at vurdere, hvorvidt det nuværende foreliggende datagrundlag er tilstrækkeligt til at gennemføre en efterfølgende egentlig validering af de tidligere modelberegninger fra "Pesticider og Vandværker" vedrørende koncentration og varighed af BAM-forureningen (Miljøstyrelsen, 2002). En egentlig validering ligger ikke inden for rammerne af nærværende projekt.

For at opnå større præcision end i den indledende konceptuelle massebalance (kapitel 8) er der udarbejdet detaljerede massebalancer for de 2 værkstedsområder. Der er opstillet detaljerede massebalancer for værkstedsområderne på 2 indbyrdes uafhængige måder:

- *Konceptuelt estimeret massebalance* baseret på fundværdier i værkstedsområderne
- *Modelsimeret massebalance* baseret på modelsimulering af massestrømme af dichlobenil og BAM i værkstedsområderne fra start af anvendelsen af dichlobenil til 2004

I begge værkstedsområder gennemføres detailkortlægning af behandlede arealer (behandlingsmønster) og forbrug af dichlobenil, således at der opnås en præcis belastningsmodel.

I den konceptuelt estimerede massebalance anvendes lokale monitoringsdata til estimering af dichlobenil og BAM mængden i jord, grundvand og overfladevand fra værkstedsområderne i en forenklet fysisk model for værkstedsområderne.

Til forskel fra beregningsprincippet i den konceptuelt estimerede massebalance bygger den modelbaserede massebalance ikke på målte dichlobenil og BAM koncentrationer i jord og grundvand. I stedet beregnes jord og grundvandskoncentrationer alene ved modelsimuleringer, der kombinerer det kortlagte forbrugsmønster og belastningen med beregninger af dichlobenil og BAMs spredning i jord og grundvand fra 1967 -2004.

## 9.2 Valgte værkstedsområder og estimeret kildestyrke

De to valgte værkstedsområder med lerdæklag udgøres af Søndersø by på Fyn samt et landområde beliggende sydvest for Søndersø by, i det følgende kaldet Søndersø landområde. Værkstedsområdet med sandjordsgeologi udgøres af Bedsted landområde der ligger på Tinglev Hedeslette i Sønderjylland. Ønskerne til værkstedsområderne for opstilling af massebalancen var sammenfattende:

- 1) At der er udført BAM-målinger i grundvandet, og at der er konstateret BAM-forurening i flere boringer.
- 2) Aat der foreligger målinger af dichlobenil/BAM i terrænnær zone.
- 3) At der foreligger målinger af BAM i overfladevand og eventuelle dræn.
- 4) At potentielle kilder til BAM-forurening er kortlagt (fx ved interviews, undersøgelser, kortlægning ud fra flyfotos).
- 5) At der for området er opstillet en hydrogeologisk model/grundvandsmodel, således at der er tilgængelige arealfordelte data hvad angår vandbalance og geologi til brug for opstilling af den modelbaserede massebalance.

Søndersø by blev valgt som værkstedsområde, idet stort set alle af ovenstående ønsker opfyldes. Antallet af målinger af dichlobenil og BAM i den terrænnære zone er dog relativt beskedent (jf. tabel 9.10), ligesom der kun foreligger få målinger af BAM i overfladevand samt i regnvandsbassiner (og ikke af dræn). Der blev udført supplerende detailkortlægning af kilder i byområdet med udgangspunkt i den tidligere udførte kortlægning af kilder (Fyns Amt, 2003a).

For Søndersø landområde kunne punkt 2) og 3) ikke opfyldes, men trods dette blev landområdet valgt af ressourcemæssige årsager, da samme modelopsætning som for Sønderby by kunne anvendes. Der blev ligeledes her udført supplerende detailkortlægning af kilder.

For at udvælge en hedeslettelokalitet blev hele hedesletten, der dækker store dele af Vestjylland samt Mols, indledningsvist gennemgået, for BAM-målinger og BAM-fund i grundvandet. Herved blev der kun identificeret ganske få deciderede sandjordsområder (hvor både umættet og mættet zone udgøres af sand) med BAM-forurenede grundvand. Fælles for de større hedesletteområder (fx Karup Hedeslette og Klosterhede) er, at der findes meget få

målinger for indhold af BAM, og de få målinger der er viser intet indhold af BAM. Intensiteten af kilder synes også mindre, idet der på de større hedesletteområder kun er meget få byer, hvilket således stemmer overens med, at BAM-forurening ikke er udbredt her. Ved den systematiske gennemgang af hedesletterne, blev BAM i større omfang detekteret i boringer placeret på bakkeøerne på hedesletten samt i randmorænerne langs den østlige del af Jylland (langs hovedopholdslinien) snarere end i boringer på selve hedesletten. Dette kan ikke alene forklares ved, at kildefordelingen/arealanvendelsen er væsentlig forskellig mellem bakkeø/randmorænen og hedesletten, ligesom eventuelle systematiske forskelle i indvindingsdybder heller ikke synes at være forklaring på forskellene. De færre fund af BAM på hedesletten skyldes derfor muligvis en kombination af følgende forhold: a) et anderledes forbrugsmønster af dichlobenilholdige ukrudtsmidler på hedesletten b) færre kilder til BAM-forurening og c) at dichlobenil/BAM nedbrydes hurtigere på sandlokaliteter sammenlignet med lerlokaliteter. Hedeslettelokaliteten er derfor udvalgt for at belyse ovenstående forhold nærmere.

De få steder med BAM-forurening i decideret hedeslette-sandjordsområde var således Tinglev Hedeslette i Sønderjylland (Bedsted) samt Grindsted Hedeslette.

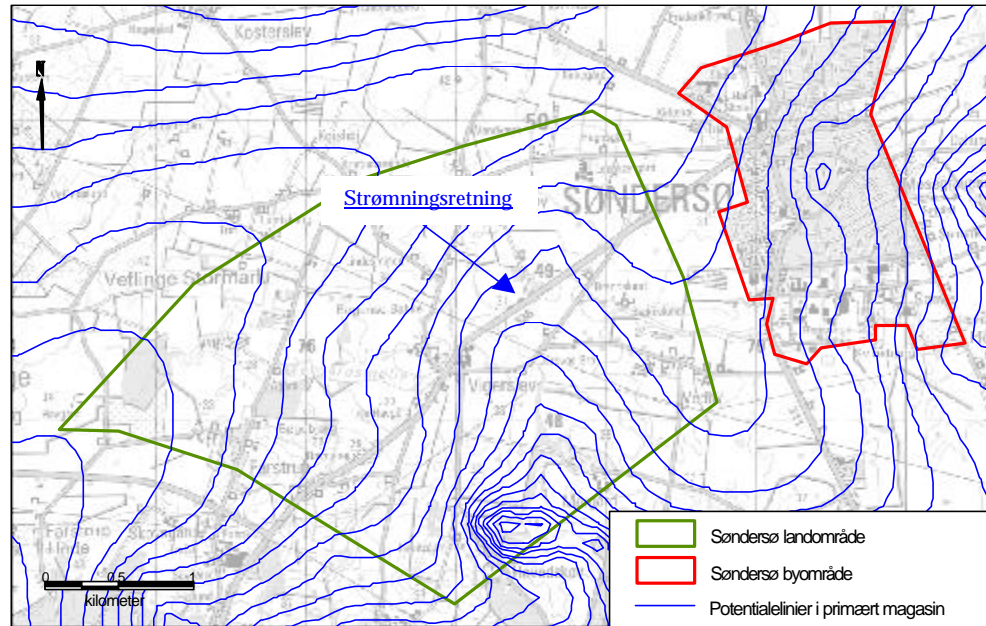
Bedsted Hedeslette blev valgt som værkstedsområde, fordi der var opstillet en grundvandsmodel for området med tilgængelige arealfordelte data. Ønskerne listet som punkt 2) og 4) ovenfor kunne dog ikke opfyldes. Der er som for de øvrige værkstedsområder udført detailkortlægning af kilder i værkstedsområdet, jf. afsnit 9.2.3.

I afsnit 9.2.1-9.2.3 er de tre værkstedsområder beskrevet. Meget centralt for opstilling af massebalancen er beregningen af kildestyrken og det samlede forbrug af dichlobenil inden for værkstedsområderne, hvilket ligeledes er sammenfattet i nedenstående afsnit. En detaljeret gennemgang af de skøn og antagelser, der er inddraget i den estimerede kildestyrke for værkstedsområderne er vedlagt i bilag G.

#### 9.2.1 Søndersø by - lerlokalitet

Figur 9.1 viser afgrænsningen af Søndersø by værkstedsområde, der udgør i alt 2,77 km<sup>2</sup> og langt hovedparten af byområdet er villakvarterer (parcelhuse). I den sydlige del af byen ligger desuden et større industrikvarter samt et rensningsanlæg.

Figur 9.1. Placering af værkstedsområderne ved Søndersø, henholdsvis by og land.



Sønderby Vandværk ligger midt i byen og vandværket indvandt i 1998 262.000 m<sup>3</sup> grundvand. Der er konstateret en større magasinforurening med BAM i det øvre grundvand under byen forårsaget af de mange BAM-kilder og grundvandsmagasinet overfladenære beliggenhed. Det øvre sandede grundvandsmagasin ligger ca. 11-12 m u.t. og har en mægtighed på ca. 5-8 m. Dæklag af moræneler over det øverste magasin er i gennemsnit på 11 meter (figur 9.2)

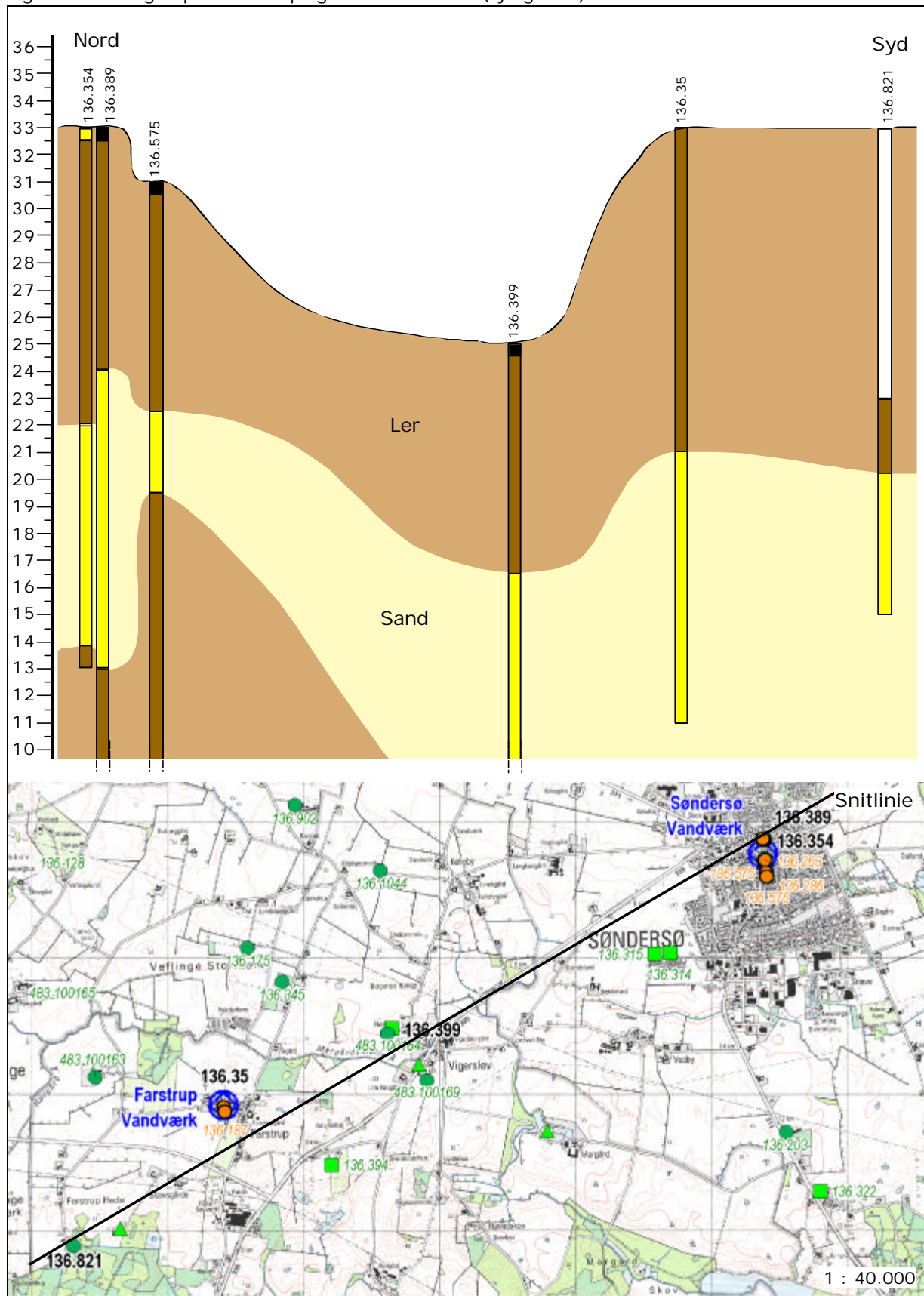
Den højest detekterede BAM-koncentration i magasinet er 0,1 µg/l. Tidligere undersøgelser af to boringer med filtre i det øvre grundvandsmagasin (Fyns Amt, 2003a) har vist, at forureningen er spredt over hele dybden af magasinet, eftersom der er BAM i top og bund af magasinet. Der er ikke konstateret BAM i det dybereliggende lokale magasin (beliggende ca. 50 m u.t.), hvilket viser, at forureningen ikke endnu er nået dette magasin. Mellem det øvre forurenede og det nedre magasin er der ca. 29 m ler.

Ved tidligere undersøgelser (Fyns Amt, 2003a) er der udført interviews og efterfølgende jordprøvetagning (af topjord) af flere potentielle kilder til BAM, og undersøgelserne har verificeret flere kilder til BAM-forurening i byen. Således er der dichlobenil i 5 ud af 9 undersøgte jordprøver fra potentielle kilder inden for værkstedsområdet. Der er udtaget vandprøver til BAM analyse fra et vandløb, en sø og fra to regnvandsbassiner i området, og BAM er påvist i det ene regnvandsbassin samt i vandløbet. Påvisning af BAM i regnvandsbassinet indikerer en fortsat spredning af BAM via overfladeafstrømning.

I afsnit 9.3.1.2 (tabel 9.10) er sammenfattet de måleresultater for dichlobenil og BAM, der foreligger for jord og grundvand i værkstedsområdet.

Strømningsretningen i det øvre primære magasin er mod øst, jf. figur 9.1. Der er opstillet en grundvandsmodel over området, hvor bl.a. grundvandsdannelsen til magasinet er bestemt (Fyns Amt, 2003a). Grundvandsdannelsen varierer i området fra opadrettet strømning til grundvandsdannelse på 320 mm/år. Lertykkelsen over magasinet varierer i området fra ca. 2,5 til 17,5 meter.

Figur 9.2. Geologisk profil snit optegnet for Søndersø (by og land)





### 9.2.1.1 Kildfordeling og kildestyrke

Med henblik på en detaljeret, arealfordelt opgørelse af kildestyrken indenfor Søndersø by værkstedsområde er de potentielle kilder kortlagt hovedsagligt med udgangspunkt i flyfotos. De potentielt behandlede arealer er opgjort på baggrund af flyfoto fra 1964, 1981, 1987 og 2000, og der er ved opgørelsen taget hensyn til byudviklingen i perioderne: 1967-1977, 1977-1987 og 1987-1997, idet det antages, at flyfoto fra 1981 repræsenterer byområdet, som det så ud i 1977. De potentielle kilder er således inddelt efter hvor vidt de har ligget der i ca. 30 år, 20 år eller 10 år.

Herudover er de i den tidligere undersøgelse (ved interviews og jordprøvetagning, Fyns Amt, 2003a) reelt påviste kilder (Søndersø Kirkegård, Søndersø Skole, et større parkeringsreal) kortlagt særskilt. Søndersø Kommune har oplyst, at de ikke har anvendt dichlobenil langs kommunale veje og fortove, hvorfor disse ikke er inddraget i kortlægningen.

Værkstedsområdet på 2,77 km<sup>2</sup> udgøres af 177 grids á 125 m x 125 m. Kortlægningen af potentielt behandlede arealer er opgjort pr. grid.

Overordnet kan byområdet opdeles i følgende tre kildetyper: "tæt-lav bebyggelse", "industriområder" og "plantager". Tæt-lav bebyggelse dækker udover villakvarterer ligeledes mindre rekreative områder samt øvrige kommunalt holdte arealer, og samlet udgør "tæt-lav bebyggelse" 73% af værkstedsområdet (130 grids). Af ressourcemæssige årsager er de behandlede arealer (indkørsler, terrasser, vejrabatter til private veje) optalt for udvalgte repræsentative grids for "tæt-lav bebyggelse", jf. bilag G. Det herved gennemsnitlige behandlede areal på 11,8% indenfor "tæt-lav bebyggelse" er da anvendt til alle grids i værkstedsområdet, som dækkes af tæt-lav bebyggelse.

Industriområdet ligger i den sydlige del af området og udgør 26% af byområdet (47 grids). De potentielle kilder i form af indkørsler og P-arealer (uden fast belægning) er optegnet for hvert grid. Idet industrikvarteret er relativt nyetableret (efter 1987) er det kun i en begrænset periode dichlobenil kan have været anvendt, hvilket der i kildestyrkemodellen er taget højde for.

Der har oprindeligt ligget seks frugtplantager i byen inden for Prefix og Casorons anvendelsesperiode. Samlet udgør disse arealer kun 0,05% af byområdet (10 grids). I et interview oplyser en lokal konsulent fra Frugt og Grønt Rådgivningen på Fyn (jf. endvidere bilag G), at frugtplantagerne udgjorde træfrugtplantager (æble/pæretræer), og at plantagearealerne næppe er blevet behandlet med dichlobenilholdige ukrudtsmidler. Kildestyrken herfra er derfor sat til 0 (jf. tabel 9.1).

Tabel 9.1. Kildestyrkemodel for Sønder sø By værkstedsområde. Potentielt behandlet areal er optalt ud fra flyfoto, mens forventet behandlet areal, dosering og behandlingshyppighed er antaget ud fra oplysninger beskrevet i bilag G.

Type kilde	Potentielt behandlet areal	Forventet behandlet areal	Dosering	Behandlings-hyppighed		
	m <sup>2</sup>	%	g/m <sup>2</sup>	min. år <sup>-1</sup>	max. år <sup>-1</sup>	gen. år <sup>-1</sup>
<b>Sønder sø by</b>						
Lav bebyggelse	178.045	10	1	0,17	0,67	0,40
Industri	90.978	10	1	0,17	0,67	0,40
Kommunale veje		0	0	0	0	0
Frugttræs plantager	123.355	0	0	0	0	0
Granplantager	41.360	0	0	0	0	0
Påviste kilder <sup>1</sup>	11.953 <sup>1</sup>	100	1	0,17	0,67	0,40
Gårdområder	42.635	25	1	0,17	0,67	0,40
<sup>1</sup> Påviste kilder m. fund af dichlobenil og BAM i jorden inkluderer skole, kirkegård og parkeringsareal (Fyns Amt, 2003a)						

Kildestyrken for hver type arealanvendelse er vurderet ud fra:

- 1) forventet dosering
- 2) forventet behandlingshyppighed
- 3) forventet behandlet areal (procentvis andel af den potentielle kilde som reelt udgør en kilde).

I bilag G er fastsættelsen af disse gennemgået i detaljer. Sammenfattende er der for alle arealanvendelser valgt en dosering på 1 g/m<sup>2</sup>, som svarer til 10 kg/ha, hvor den anbefalede dosering som nævnt i kapitel 2 har ligget i intervallet 6,75-13,5 kg aktivstof/ha.

Det er for arealanvendelserne tæt-lav bebyggelse og industri valgt en behandlingshyppighed på 0,4 gange pr. år. Dette svarer til, at stoffet indenfor dichlobenils behandlingsperiode på 30 år (fra 1967-1997) har været udbragt 1 gang om året i 12 år. Behandlingshyppigheden vil være behæftet med stor usikkerhed, og behandlingshyppigheden på 0,4 er derfor vurderet ud fra opskalering af den herved beregnede kildestyrke til landsplan med henblik på at ramme et realistisk forbrug af dichlobenil, som passer med det samlede salg af stofferne (se endvidere afsnit 9.2.4). Således svarer en behandlingshyppighed på 0,4 opskaleret til en kildestyrke på landsplan til den gennemsnitlige solgte mængde dichlobenil i Danmark. For imidlertid at synliggøre usikkerheden på behandlingshyppigheden, indgår denne parameter i følsomhedsanalysen af massebalancen (jf. afsnit 9.5). Der er i følsomhedsanalysen antaget en minimum og maksimum behandlingshyppighed på henholdsvis 0,17 og 0,67 gange per år. Dette svarer til, at dichlobenil i løbet af en periode på 30 år har været udbragt 1 gang årligt i en periode på minimum 5 og maksimum 20 år. Dette interval er skønnet som værende en realistisk behandlingshyppighed under hensyntagen til ejerskifte af ejendommene (med et andet forbrugsmønster), samt at andre ukrudtsmidler kan have været anvendt på ejendommen.

Endelig er der foretaget skøn over hvor stor en andel af de kortlagte potentielle arealer, som reelt har været behandlet. Som det fremgår af tabel 9.1 er der for tæt-lav bebyggelse og industri skønnet, at 10% af arealerne reelt er behandlet, jf. tillige bilag G.

Samlet viser kildestyrkemodellen for Sønder sø by værkstedsområde, at 0,039 km<sup>2</sup> er behandlet, og at der med udgangspunkt i en minimum og maksimum behandlingshyppighed på henholdsvis 0,17 og 0,67 (tabel 9.1) er tilført fra 1,33-5,34 kg dichlobenil pr. år/km<sup>2</sup> (tabel 9.2). Med en gennemsnitlig be-

handlingshyppighed på 0,4 fås en gennemsnitlig kildestyrke for byområdet på 3,20 kg/år/km<sup>2</sup>.

Tabel 9.2. Den samlede kildestyrke i Søndersø By værkstedsområde beregnet på baggrund af de opgjorte behandlede arealer, en antaget dosering af dichlobenil på 1 g/m<sup>2</sup>, og en antaget min., max. og gennemsnitlig behandlingshyppighed som vist i tabel 9.1.

Område	Areal km <sup>2</sup>	Behandlet areal		Tilført Dichlobenil			Tilført Dichlobenil		
		km <sup>2</sup>	%	Min.	Max. kg	Gen.	Min.	Max. kg/år/km <sup>2</sup>	Gen.
Søndersø by	2,77	0,039	1,40	110,7	442,7	265,6	1,33	5,34	3,20

### 9.2.2 Søndersø landområde - lerlokalitet

Afgrænsningen af Søndersø landområde er vist på figur 9.1. Værkstedsområdet udgør i alt 8,73 km<sup>2</sup>, hvoraf hovedparten af arealet består af dyrkede arealer i form af kornmarker eller plantager. Der er flere mindre bysamfund inden for området samt en række landbrugsejendomme. Der er få mindre vandværker inden for området.

Der er konstateret BAM-forurening i grundvandet, der primært knytter sig til enkeltindvindingsboringer, som ligger spredt i landområdet. Den maksimale påviste koncentration inden for området udgør 0,055 µg/l, hvorfor forureningsniveauet i området ligger i den lave ende sammenlignet med landsgennemsnittet, jf. tabel 8.1b. BAM-forureningen er - som i Søndersø By - konstateret i det øvre Søndersø Magasin. Dæklag af moræneler over det øvre magasin indenfor værkstedsområdet udgør gennemsnitligt 11 meter.

Der er ikke undersøgt kilder inden for værkstedsområdet, hvorfor der som nævnt ikke foreligger data for dichlobenil og BAM i terrænnær zone. Der er udført en analyse af et vandløb syd for Farstrup (umiddelbart udenfor værkstedsområdet) (Fyns Amt, 2003a), men der er ikke konstateret indhold af BAM. I afsnit 9.3.1.2 (tabel 9.10) er sammenfattet de måleresultater for dichlobenil og BAM, der foreligger for jord og grundvand i værkstedsområdet.

Der er som nævnt tidligere (Fyns Amt, 2003a) kortlagt potentielle kilder til BAM ud fra gennemgang af tidligere kortmateriale og flyfotos. Herved er bl.a. områdets mange plantager kortlagt.

Strømningsretningen i det øvre primære magasin varierer inden for området, men afgrænsningen af området er valgt, så indstrømning af vand til området er minimeret. Samme grundvandsmodel (Fyns Amt, 2003b) er anvendt som for Søndersø by det vil sige med en grundvandsdannelse varierende mellem opadrettet strømning til en grundvandsdannelse på 326 mm/år. Lertykkelsen over magasinet varierer i området fra ca. 2,5 til 17,5 meter.

#### 9.2.2.1 Kildfordeling og kildestyrke

I Søndersø landområde blev potentielle kilder detailkortlagt yderligere baseret på flyfotos af samme årgange som for Søndersø by, det vil sige fra 1964, 1981, 1987 og 2000.

I værkstedsområdet er der kortlagt følgende typer af kilder: "gårdområder" (til landbrugsbedrifter og plantager), "lav bebyggelse" (de mindre bysamfund samt øvrige enkeltliggende ejendomme) samt "plantager" (frugt og gran). Gartnerier er der ingen af i værkstedsområdet.

De potentielt behandlede arealer er optegnet for hvert grid (á 125 m x 125 m) i det 8,75 km<sup>2</sup> store værkstedsområde med henblik på en arealfordelt kildestyrke.

De potentielt behandlede arealer for gårdområderne, som samlet udgør 0,05 km<sup>2</sup> (jf. tabel 9.3) udgøres af gårdspladser, indkørsler og øvrige ubefæstede udenomsarealer til landbrugsbedrifterne. Intensiteten af gårde i området er 5,8 gårde per km<sup>2</sup>.

For lav bebyggelse, er der kortlagt indkørsler og øvrige ubefæstede arealer, som samlet udgør 0,02 km<sup>2</sup> af værkstedsområdet.

Antallet af nuværende eller tidligere plantager i området er højt (18 identificeret). Hovedparten af plantagerne udgør frugttræsplantager, og resten granplantager. Disse har ifølge Frugt og Grønt Rådgivningen på Fyn ikke været behandlet med dichlobenil (jf. beskrivelse i bilag G), hvorfor disse ikke er tildelt en kildestyrke (jf. tabel 9.4).

Tabel 9.3. Kildestyrkemodel for Søndersø Land. Potentielt behandlet areal er optalt ud fra flyfoto, mens forventet behandlet areal, dosering og behandlingshyppighed er antaget ud fra oplysninger beskrevet i bilag G.

Type kilde	Potentielt behandlet areal m <sup>2</sup>	Forventet behandlet areal %	Dosering g/m <sup>2</sup>	Behandlingshyppighed		
				min. år <sup>-1</sup>	max. år <sup>-1</sup>	gen. år <sup>-1</sup>
<b>Søndersø land</b>						
Lav bebyggelse	20.466	10	1	0,17	0,67	0,40
Kommunale veje	ikke opgjort	0	0	0	0	0
Gårdområder	54.334	25	1	0,17	0,67	0,40
Frugttræs plantager	872.500	0	0	0	0	0
Granplantager	112.500	0	0	0	0	0

I tabel 9.4 er sammenfattet den estimerede kildestyrke, der er detaljeret gennemgået i bilag G. Sammenfattende er der for alle potentielle kilder i værkstedsområdet (og som for kilderne i byområdet) valgt en dosering på 1 g/m<sup>2</sup>.

Der er, som for byområdets potentielle kilder, valgt en behandlingshyppighed i intervallet 0,17 og 0,67 gange pr. år, hvor den gennemsnitlige solgte mængde dichlobenil svarer til en behandlingshyppighed på 0,4. Endvidere er det skønnet, at 10% af arealerne, som udgøres af lav bebyggelse, reelt har været behandlet med dichlobenilholdige ukrudtsmidler. For gårdområderne er det skønnet, at 25% af arealerne er behandlet. Sammenlignet med en tidligere udført interview-undersøgelse (Chrintz et. al, 2000) af gårdejere til landbrugsbedrifter, hvor 75% af de adspurgte gårdejere havde brugt dichlobenilholdige ukrudtsmidler på gårdspladsen, er denne andel dog lav. I opgørelsen af potentielt behandlede arealer på landbrugsbedrifterne i værkstedsområdet er imidlertid inddraget større arealer end blot gårdspladsen (indkørsler, arbejdsarealer mm), hvorfor et forbrugsmønster på 75% på alle arealer udenom landejendommen virker urealistisk højt.

Tabel 9.4. Den samlede kildestyrke i Søndersø Landområde beregnet på baggrund af de opgjorte behandlede arealer, en antaget dosering af dichlobenil på 1 g/m<sup>2</sup>, og en antaget min., max. og gennemsnitlig behandlingshyppighed som vist i tabel 9.3.

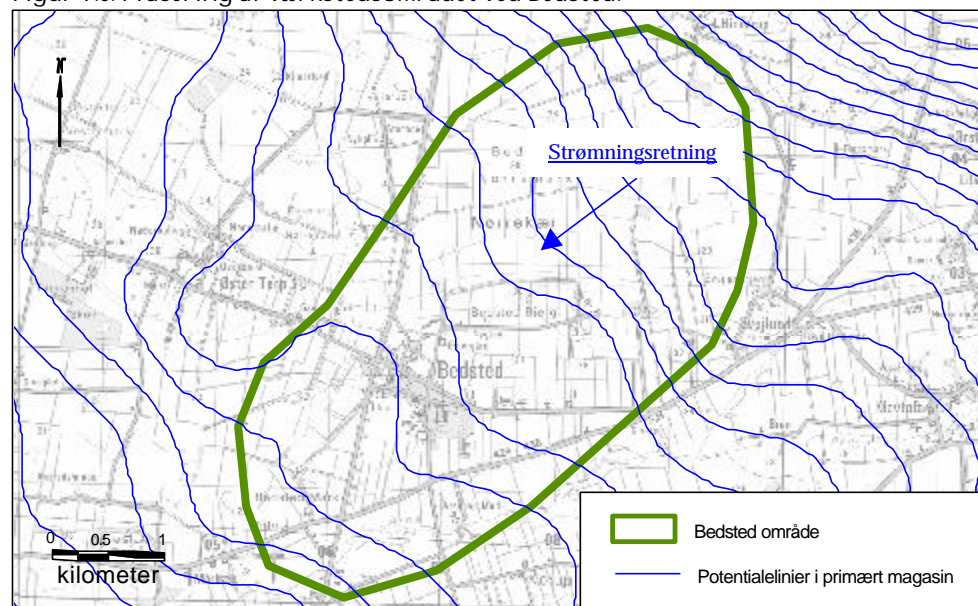
Område	Areal km <sup>2</sup>	Behandlet areal		Tilført Dichlobenil			Tilført Dichlobenil		
		km <sup>2</sup>	%	Min.	Max. kg	Gen.	Min.	Max. kg/år/km <sup>2</sup>	Gen.
Søndersø land	8,73	0,016	0,18	67,9	271,7	163,0	0,26	1,04	0,62

Samlet viser kildestyrkemodellen for Sønder sø landområde, at der med den antagede minimum og maximum behandlingshyppighed er tilført dichlobenil i intervallet 0,26-1,04 kg/år/km<sup>2</sup>, hvor den gennemsnitlige kildestyrke - som passer med den på landsplan gennemsnitlige solgte mængde - er 0,62 kg/år/km<sup>2</sup> (tabel 9.4)

### 9.2.3 Bedsted landområde – sandjordslokalitet

Bedsted værkstedsområde ligger på Tinglev Hedeslette nordvest for Løgumkloster. Centralt i området ligger det mindre bysamfund Bedsted, jf. figur 9.3. I området ligger Bedsted Vandværk, som indvinder ca. 110.000 m<sup>3</sup> årligt.

Figur 9.3. Placering af værkstedsområdet ved Bedsted.



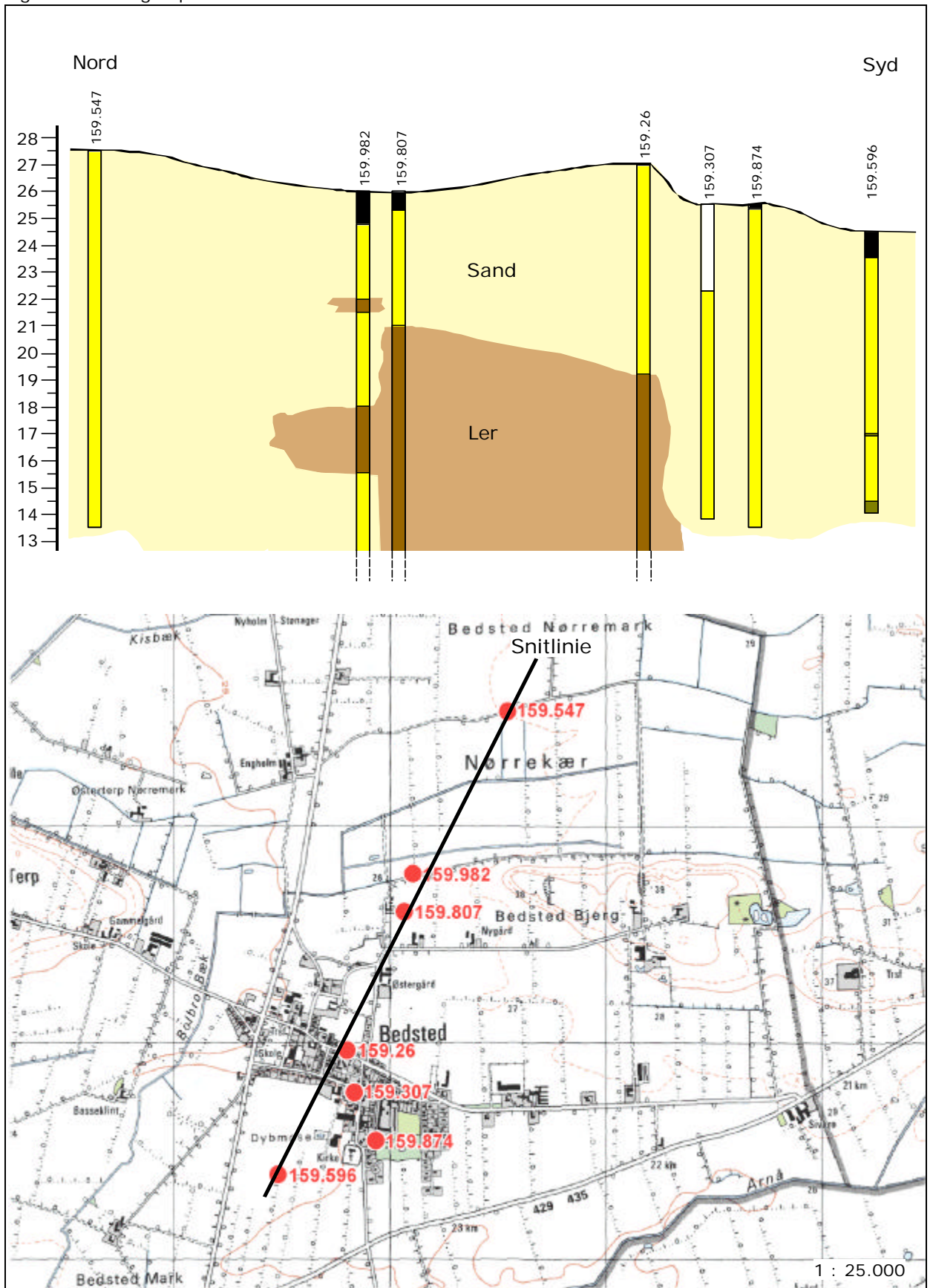
Grundvandsmagasinet ved Bedsted er BAM-belastet, idet der i fem boringer ud af otte undersøgte er konstateret BAM i filtre placeret i varierende dybder mellem 1,4 og 12 m u.t. Vandspejl er 1-4 m u.t., hvorfor den sandede umættede zone har en begrænset mægtighed. På figur 9.4 er vist et geologisk profil-snit for området.

Bolbro Bæk løber igennem området, og der har fra dette vandløb været foretaget analyser for BAM i 2002, men BAM er ikke konstateret. Der foreligger ingen drænmålinger for BAM i området, da området ikke er drænet. Tabel 9.18 sammenfatter de måleresultater for BAM, der findes for jord og grundvand i værkstedsområdet.

Inden for værkstedsområdet er der opstillet en grundvandsmodel (Sønderjyllands Amt, 2003). Værkstedsområdet er delvist sammenfaldende med GRUMO 50.11- og LOOP 6-oplandet. Strømningsretningen i det primære magasin er generelt fra nordøst til sydvest, jf. figur 9.3.

Der er ikke tidligere undersøgt for BAM kilder i området.

Figur 9.4. Geologisk profilsnit ved Bedsted.



### 9.2.3.1 Kildefordeling og kildestyrke.

Af potentielle kilder til BAM-forurening synes kun gårdområder og mindre bysamfund at være repræsenteret i Bedsted landområde på Hedesletten, idet flyfotos ikke viser plantager og gartnerier i området.

Potentielle kilder i Bedsted landområde er opgjort på baggrund af flyfoto fra 1964, 1973, og 2000, og der er ved opgørelsen taget hensyn til beliggenheden af bebyggelser i perioderne: 1967-1970, 1970-1984 og 1984-1997. Bedsted værkstedsområde udgør i alt 15,61 km<sup>2</sup>. De potentielle kilder i området er hovedsagelig lav bebyggelse i forbindelse med Bedsted by, idet intensiteten af gårde i området er lav (2 gårde per km<sup>2</sup>). Arealet af de potentielle kilder er opgjort til henholdsvis 0,08 km<sup>2</sup> lav bebyggelse og 0,04 km<sup>2</sup> gårdområder, jf. tabel 9.5. Dette svarer til at ca. 0,8% af Bedsted landområde potentielt kan have været behandlet med dichlobenil.

Tabel 9.5. Kildestyrkemodel for Bedsted landområde. Potentielt behandlet areal er opgjort ud fra flyfoto, mens forventet behandlet areal, dosering og behandlingshyppighed er beregnet ud fra oplysninger beskrevet i bilag G.

Type kilde	Potentielt behandlet areal m <sup>2</sup>	Forventet behandlet areal %	Dosering g/m <sup>2</sup>	Behandlings-hyppighed		
				min. år <sup>-1</sup>	max. år <sup>-1</sup>	gen. år <sup>-1</sup>
<b>Bedsted-land</b>						
Lav bebyggelse	80.653	10	1	0,17	0,67	0,40
Kommunale veje	ikke opgjort	0	0	0	0	0
Gårdområder	42.635	25	1	0,17	0,67	0,40

Som for Søndersø landområde er det antaget, at 10% af det kortlagte potentielt behandlede areal inden for lav bebyggelse reelt er behandlet, og at procentsatsen for gårdspladser er 25%.

I tabel 9.6. er den samlede kildestyrke for Bedsted opgjort til at ligge i intervallet fra 0,18-0,71 kg/år/km<sup>2</sup>. Dette er 30% lavere end for Søndersø landområde (tabel 9.4).

Tabel 9.6. Den samlede kildestyrke for Bedsted værkstedsområde beregnet på baggrund af de opgjorte behandlede arealer, en antaget dosering af dichlobenil på 1 g/m<sup>2</sup>, og en antaget min., max. og Gennemsnitlig behandlingshyppighed som vist i tabel 9.5.

Område	Areal km <sup>2</sup>	Behandlet areal		Tilført Dichlobenil			Tilført Dichlobenil		
		km <sup>2</sup>	%	Min.	Max.	Gen.	Min.	Max.	Gen.
				kg			kg/år/km <sup>2</sup>		
Bedsted	15,61	0,019	0,12	82,6	330,5	198,3	0,18	0,71	0,42

### 9.2.4 Opsummering kildestyrkemodel – opskalering til landsplan

Den estimerede forbrugte mængde dichlobenil for de tre værkstedsområder er sammenfattet i tabel 9.7.

Tabel 9.7. Den samlede kildestyrke i de tre værkstedsområder beregnet på baggrund af de opgjorte behandlede arealer, en antaget dosering af dichlobenil på 1 g/m<sup>2</sup>, og en antaget min., max. og gennemsnitlig behandlingshyppighed på henholdsvis 0,17, 0,67 og 0,4.

Område	Areal km <sup>2</sup>	Behandlet areal		Tilført Dichlobenil			Tilført Dichlobenil		
		km <sup>2</sup>	%	Min.	Max.	Gen.	Min.	Max.	Gen.
				kg			kg/år/km <sup>2</sup>		
Søndersø by	2,77	0,039	1,40	110,7	442,7	265,6	1,33	5,34	3,20
Søndersø land	8,73	0,016	0,18	67,9	271,7	163,0	0,26	1,04	0,62
Bedsted	15,61	0,019	0,12	82,6	330,5	198,3	0,18	0,71	0,42

For at vurdere om den estimerede kildestyrke for de tre værkstedsområder er realistisk, set i forhold til det samlede forbrug i Danmark, er den valgte kildestyrke for land og by opskaleret til en samlet kildestyrke på landsplan. Denne kan da sammenholdes til den gennemsnitlige solgte mængde dichlobenil i Danmark på 29.000 kg/år.

Opskaleringen af kildestyrkemodellen forudsætter et overslag over det samlede areal i Danmark, som kan være behandlet med dichlobenil. Ifølge Statistisk årbog (Danmarks Statistik, 2000) udgjorde det samlede areal af Danmark i 1982 43.080 km<sup>2</sup>. Heraf udgjorde byområder, beboelse og erhverv 5.350 km<sup>2</sup>, mens dyrkede marker gartneri og frugtplantager udgjorde 26.510 km<sup>2</sup> (tabel 9.8). Et estimat over potentielt behandlede arealer i Danmark kan endvidere beregnes ud fra Areal Informations Systemets (AIS) anvendelseskort (Miljø- og Energiministeriet, 2000), hvor en mere detaljeret opgørelse over by og land er estimeret på baggrund af de forskellige typer af arealanvendelser, jf. tabel 9.8.

Tabel 9.8. Areal i Danmark som kan have været behandlet med dichlobenil-holdige midler opgjort ud fra AIS eller oplyst i Statistisk årbog 2000.

Område	Areal: AIS <sup>1</sup> km <sup>2</sup>	Areal: Danmarks statistik (2000) km <sup>2</sup>
Byområder	3375 <sup>2</sup>	5350
Landområde	29706 <sup>3</sup>	26510

<sup>1</sup>Areal Informations Systemet (Miljø- og Energiministeriet (2000)

<sup>2</sup>Opgørelsen af byområder inkluderer: Bykerne, høj-lav bebyggelse, åben bebyggelse, industri, vej>6 m, vej 3-6 m, jernbane, landingsbane, teknisk areal, kirkegårde, sportsanlæg, rekreativt område og græs i byområder

<sup>3</sup>Opgørelsen af landområder inkluderer: Bebyggelse i åbent land, landbrug, gartneri, græsarealer og blandet landbrug/natur

Ud fra den samlede kildestyrke i de tre værkstedsområder, omregnet til kg dichlobenil tilført per arealenhed (km<sup>2</sup>) per år (tabel 9.7), og ud fra det samlede areal i Danmark, som kan have været behandlet med dichlobenil (tabel 9.8), kan beregnes en årlig gennemsnitlig tilført mængde dichlobenil (tabel 9.9.). Opgørelsen er beregnet både ud fra arealer hentet fra AIS og ud fra arealer opgivet i statistisk årbog 2000.

Tabel 9.9. Forbrug af dichlobenil i Danmark beregnet ud fra kildestyrkemodellen for de tre værkstedsområder og ud fra oplysninger fra AIS eller statistisk årbog 2000 om potentielt behandlede arealer.

Forbrug af dichlobenil på landsplan beregnet ud fra:	Areal: AIS <sup>1</sup>			Areal: Danmarks statistik (2000)		
	Min. kg/år	Max. kg/år	Gen. kg/år	Min. kg/år	Max. kg/år	Gen. kg/år
Søndersø by	4.489	18.023	10.800	7.116	28.569	17.120
Søndersø land	7.724	30.894	18.418	6.893	27.570	16.436
Bedsted	5.347	21.091	12.477	4.772	18.822	11.134
Sum: By+Land (Søndersø)	12.213	48.917	29.218	14.009	56.139	33.556
Sum: By+Land (Bedsted)	9.836	39.114	23.277	11888	47.391	28.254

Opskalering af kildestyrkemodellen fra de tre værkstedsområder til landsplan afhænger både af hvilket behandlet areal i Danmark, der anvendes til opskaleringen (AIS eller Statistisk årbog 2000), og om det er kildestyrken fra Søndersø landområde eller Bedsted, som bruges til at beregne forbruget i landområder. Alt efter hvilken model der bruges, ligger forbruget af dichlobenil mellem 9,8 og 56 tons/år. Sammenholdes dette med den gennemsnitlige solgte mængde dichlobenil i Danmark på 29 tons/år, ses at minimum og maximum værdien for kildestyrken er henholdsvis under og over den gennemsnitlige solgte mængde i Danmark.



I de efterfølgende massebalancer er anvendt den gennemsnitlige kildestyrke og min. og max. kildestyrken indgår som led i følsomhedsanalysen af massebalancen.

### 9.3 Massebalance for morænelokalitet -Søndersø

#### 9.3.1 Konceptuelt estimeret massebalance

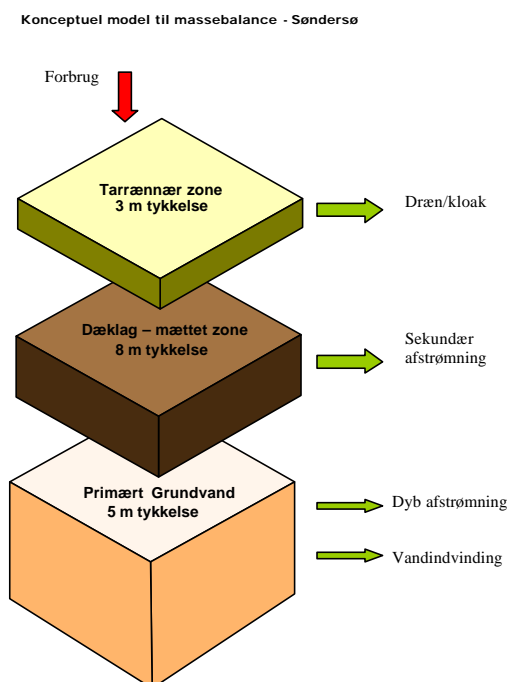
Den konceptuelt beregnede massebalance for dichlobenil og BAM i Søndersø værkstedsområde tager udgangspunkt i det kortlagte pesticidforbrug i Søndersø området. Forbruget svarer til en behandlingshyppighed på 0,4 gange pr. år, hvilket er beregnet ud fra den gennemsnitlige solgte mængde på landsplan, jf. afsnit 9.2. Den forbrugte masse er sammenlignet med den aktuelle masse af de to stoffer i jord og grundvand. Den aktuelle masse er estimeret ud fra faktiske fundkoncentrationer af stofferne i værkstedsområdets borer, så de målte koncentrationer er omregnet til masser ved opskalering i en forenklet (konceptuel) fysisk model for områdets geologi og hydrologi (se boks 9.1). Massebalancen er opdelt på Søndersø by og land.

##### 9.3.1.1 Konceptuel fysisk model

Figur 9.5 viser den opstillede konceptuelle fysiske model for Søndersø værkstedsområde. Modellen er opdelt i terrænnær zone, sekundære magasiner/dæklag og primære grundvandsmagasiner. De tilkoblede afløb repræsenterer overfladisk grundvandsafstrømning, dræn og kloak, dyb grundvandsafstrømning samt vandindvinding. Opdelingen svarer til den anvendte opdeling i den konceptuelle massebalance for landsplan (kapitel 8), mens de konkrete 'lagtykkelser' i modellen repræsenterer gennemsnitlige forhold i Søndersø værkstedsområde.

Værkstedsområdet er opdelt i land og byområde med hver sin gennemsnitlige dichlobenilbelastning.

Figur 9.5. Konceptuel fysisk model til beregning af massebalance for dichlobenil og BAM i Søndersø værkstedsområde.



## BOKS 9.1

### Forudsætninger ved konceptuelt estimeret massebalance, Søndersø værkstedsområde :

#### Søndersø land og by:

Den forbrugte mængde DCB på de kortlagte behandlede arealer har modtaget behandling med en behandlingshyppighed på 0,4 gange pr. år, hvilket er nummeret i forhold til den gennemsnitlige solgte mængde på landsplan, jf. afsnit 9.2.

I de konceptuelle masseberegninger er der ikke foretaget omregning mellem BAM og DCB ækvivalenter, da det vurderes, at usikkerhederne på andre indgående parametre overskygger den fejl, der gøres ved ikke at korrigerer for de to stoffers forskellige molvægte i opgørelserne (molvægten for BAM er ca. 10% større end for dichlobenil). Alle tal er således ukorrigerede masser.

Mængden af stof i den terrænnære zone er fastlagt ved antagelse af at de målte koncentrationer er udbredt i de øverste 3 meter.

Mængden af stof i det sekundære grundvand/dækklag er fastlagt ved antagelse af, at de vurderede koncentrationer fra den landsdækkende massebalance er udbredt i 10% af det sekundære grundvand/dækklag (der er ingen fund-data i værkstedsområdet for sekundært grundvand/dækklag). Fordelingen mellem land og by af de påvirkede områder er justeret i forhold til kildetætheden i hhv. land- og byområdet, jf. afsnit 9.2.

Mængden af stof i det primære grundvand er fastlagt ved at antage, at gennemsnittet af målinger i området dækker det samlede volumen af grundvandsmagasinet. Dette begrundes med, at de anvendte gennemsnitskoncentrationer er baseret på såvel prøver med og uden fund.

Mængden af BAM, der er bortledt med den dybde grundvandsafstrømning, er estimeret ud fra vandbalancetal fra grundvandsmodellen over området /2/ og målinger af koncentrationer i grundvandsmagasinet indenfor værkstedsområdet for hhv. land- og byområdet.

For størrelsen af den sekundære grundvandsafstrømning og drænastrømning til vandløb er der anvendt områdespecifikke måledata for vandføring (HYMER-database), hvor bidragene er fordelt på hhv. dræn og sekundær afstrømning ved at antage generelle forholdstal i vandbalancen fra Danmarks modellen. Vandbalancen er sammenholdt med de antagede stoffkoncentrationer i hhv. terrænnære zone og sekundært grundvand/dækklag.

Den oppumpede stofmængde er ligeledes estimeret ved at sammenholde koncentrationen i det primære magasin med den oppumpede vandmængde fra Danmarksmodellen.

#### Søndersø by:

I beregningsgrundlaget for bortledt DCB via kloak er der anvendt en kloakafstrømning på 25% af nettonedbøren og antaget at tilsvarende 25% af DCB forbrugt er bortskyllet denne vej. Antagelsen vedr. bortskylningen bygger på tal for bortskylning af pesticider på op til ca. 50% af den doserede mængde på halvbefæstede arealer (Beltman, 2003). Der er ikke regnet med dræn i byområdet.

### 9.3.1.2 Fundkoncentrationer af dichlobenil og BAM i jord og vand, Søndersø

Tabel 9.10 viser fundkoncentrationer samt antallet af målinger og påvisninger af dichlobenil og BAM i land og by i Søndersø værkstedsområde. Som tidligere nævnt foreligger der kun begrænsede måledata for værkstedsområdet. Der findes ikke måledata for sekundært grundvand/dækklag eller for terrænnære zone i landzonen.

Der er påvist BAM i et regnvandsbassin i Søndersø by, med et indhold på 0,46 µg/liter, men i et andet regnvandsbassin er der ikke detekteret BAM. Dette ligger på niveau med de fundværdier, som er fastsat i den konceptuelle massebalance.

I landområdet ved Søndersø er der påvist BAM i vandløbene på op til 0,036 µg/liter, men der forefindes også målinger, hvor BAM ikke detekteres. Dette stemmer ligeledes godt overens med de fundværdier, som er fastsat i den konceptuelle massebalance.

I Søndersø by er der påvist dichlobenil i godt halvdelen af prøverne fra terrænnær zone, mens der ikke er påvist BAM. Påvisningsprocenten og koncentrationen af dichlobenil ligger cirka 50% højere end landsgennemsnittet, jf. tabel 8.1b.

Tabel 9.10. Fundkoncentrationer samt antal let af målinger og påvisninger af dichlobenil og BAM i Søndersø værkstedsområde.

	Koncentration i vand [µg/l]		Koncentration i jord [µg/kg]	
	By	Land	By	Land
Terrænnær zone				
Dichlobenil	-	-	76 (n=9;p=5)	-
BAM	-	-	0 (n=9;p=0)	-
Sekundært gv./dæklag				
Dichlobenil	-	-	-	-
BAM	-	-	-	-
Primært grundvand				
Dichlobenil	0 (n=9;p=0)	-	-	-
BAM	0,05 (n=9;p=7)*	0,019 (n=5;p=2)	-	-
* Målinger fra 6 boringer (fund i 5 boringer)				
n antal målinger				
p antal påvisninger				
- ingen målinger				

Der er ikke påvist dichlobenil i det primære grundvand i værkstedsområdet. Under Søndersø by er der påvist BAM i 90% af de analyserede vandprøver fra primært magasin. De påviste koncentrationer af BAM ligger cirka 50% lavere end landsgennemsnittet for primære magasiner (tabel 8.1b). I Søndersø land er fundhyppigheder og koncentrationer endnu lavere, det vil sige, på ca. halvdelen af hvad der ses for Søndersø by.

Da monitoringsdata fra værkstedsområdet kun er sporadisk dækkende for opstilling af en massebalance, er der suppleret med landsgennemsnitlige værdier for jord- og grundvandskoncentrationer (tabel 8.1). tabel 9.11 viser de data, der er anvendt til opstillingen af massebalancen, opdelt på de enkelte "kasser" i den konceptuelle fysiske model (figur 9.5).

Tabel 9.11. Anvendte koncentrationer af dichlobenil og BAM til beregning af den konceptuelle massebalance i Søndersø værkstedsområde.

	Koncentration i vand [µg/l]		Koncentration i jord [µg/kg]	
	By	Land	By	Land
Terrænnær zone				
Dichlobenil	1	1	<b>76</b>	50
BAM	50	50	<b>0</b>	10 <sup>2</sup>
Sekundært gv./dæklag				
Dichlobenil	0,05	0,05	0,45	0,45
BAM	0,5	0,5	0,17	0,17
Primært grundvand				
Dichlobenil	<b>0</b>	0	<b>0*</b>	0
BAM	<b>0,05</b>	<b>0,019</b>	<b>0,002<sup>1</sup></b>	<b>0,001<sup>1</sup></b>
Værdier, som er angivet med <b>kursiv</b> , repræsenterer målinger fra værkstedsområdet, jf. tabel 9.10. Øvrige data er baseret på den nationale grundvandsovervågning (tabel 8.1).				
<sup>1</sup> Beregnet på baggrund af fundkoncentrationer i vand.				
<sup>2</sup> BAM-koncentrationen er større for Søndersø land end by, selvom der er målt højere dichlobenilindhold i Søndersø by. Dette skyldes, at der er anvendt værdier for den landsdækkende massebalance for Søndersø land.				

### 9.3.1.3 Konceptuelt estimeret massebalance, Søndersø by

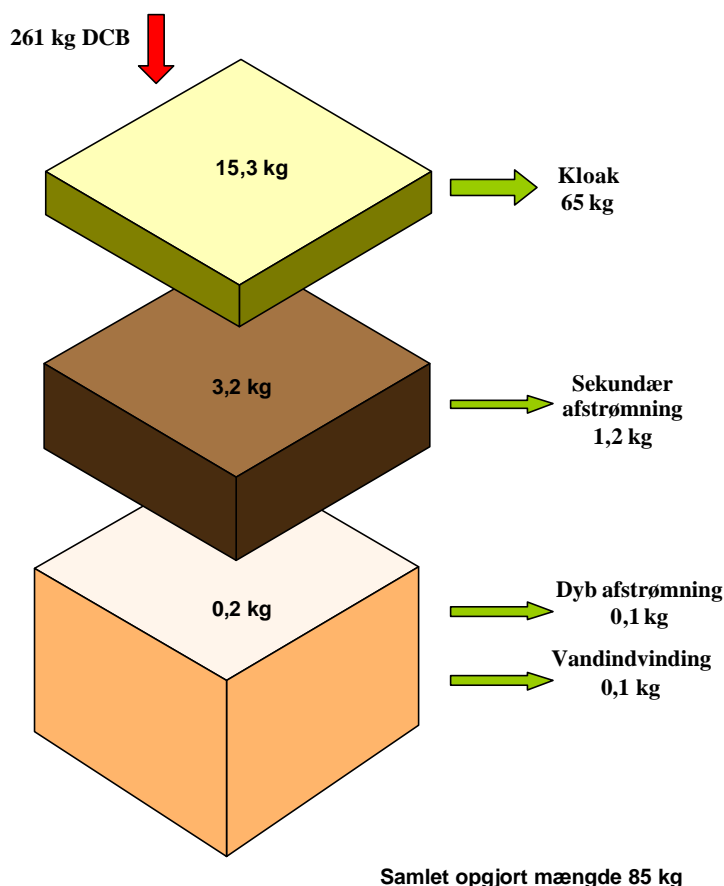
I figur 9.6 er vist de konceptuelt beregnede mængder af dichlobenil og BAM for Søndersø by. Byens samlede areal er 2,77 km<sup>2</sup>, hvoraf kortlægningen viser, at knapt 0,04 km<sup>2</sup> (1,4%) er behandlet med i alt 261 kg dichlobenil (se afsnit 9.2.1). Forudsætningerne for massebalancen er sammenstillet i boksen i afsnit 9.3.1.1.

Resultatet af masseberegningen viser, at der findes henholdsvis 15,3 kg; 3,2 kg og 0,2 kg dichlobenil og BAM i terrænnær zone, sekundært grundvand og primært grundvand. Beregningen viser endvidere, at der er bortledt 65 kg dichlobenil med kloak (se boks) og yderligere 0,2 kg BAM med vandindvinding og grundvandsafstrømning.

Den samlede opgjorte mængde af dichlobenil og BAM for Søndersø by er dermed beregnet til 85 kg. Dette svarer til 33% af det samlede kortlagte forbrug i Søndersø by. Dette er i rimelig god overensstemmelse med tallet for den landsdækkende massebalance (kapitel 8), hvor der kunne redegøres for 8 – 51% af forbruget på landsplan.

Figur 9.6 Konceptuel t beregnet massebalance for Søndersø by i 2004. Massebalancen er opgjort på baggrund af tabel 9.11 og fordelingen mellem dichlobenil og BAM fremgår af tabel 9.12.

Massebalance for DCB og BAM - Søndersø by år 2004



Fordelingen mellem dichlobenil- og BAM-indholdet i de tre lag i den konceptuelle model er vist i tabel 9.12. Indholdet i terrænnær zone er næsten udelukkende dichlobenil, og BAM-indholdet i det sekundære grundvand er fem gange højere end indholdet af dichlobenil. I det primære grundvand er

der ikke påvist dichlobenil, men udelukkende BAM. Dermed er der heller ikke estimeret indhold af dichlobenil i dyb afstrømning og vandindvinding.

Tabel 9.12. Sammenfatning af gennemsnitlige beregnede stofmængder i jord og grundvand i Søndersø by.

	BAM kg	Dichlobenil kg	Totalt kg	% af kortlagt forbrug
Terrænnær zone	0,2	15,1	15,3	5,9
Kloak	-*	65,2*	65,2	25
Sekundært grundvand (dæklag)	2,7	0,5	3,2	1,2
Sekundær afstrømning	1,1	0,1	1,2	0,5
Primært grundvand	0,2	0	0,2	0,08
Dyb afstrømning	0,1	0	0,1	0,04
Vandindvinding	0,1	0	0,1	0,04
Totalt:	4,4	81	85	33

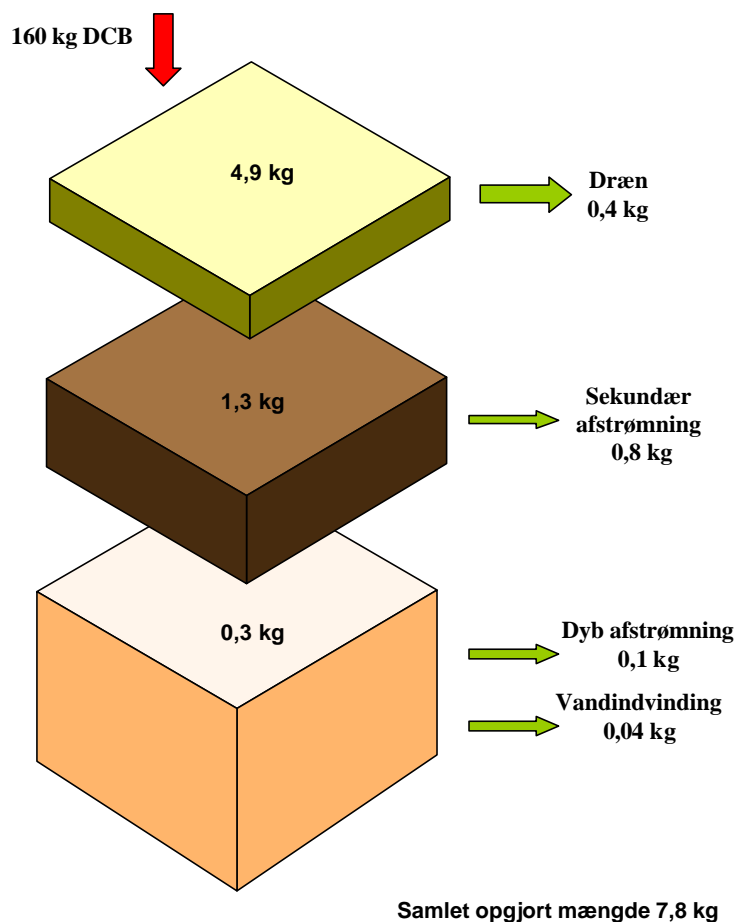
\* Kloakbidraget er skønnet til at være 25% af den anvendte mængde dichlobenil.

#### 9.3.1.4 Konceptuelt estimeret massebalance, Søndersø land

I figur 9.7 er vist de konceptuelt estimerede mængder af dichlobenil og BAM for Søndersø land. Det samlede areal af Søndersø land er 9 km<sup>2</sup>, hvoraf kortlægningen viser, at knapt 0,02 km<sup>2</sup> (0,2%) er behandlet med i alt 68 kg dichlobenil (se afsnit 9.2). Forudsætningerne for massebalancen er sammenstillet i boksen i afsnit 9.3.1.1.

Figur 9.7 Konceptuelt beregnet massebalance for Søndersø land i 2004. Fordelingen mellem dichlobenil og BAM fremgår af tabel 9.13 og er beskrevet yderligere i teksten.

Massebalance for DCB og BAM - Søndersø landområde år 2004



Den konceptuelt beregnede massebalance viser, at der findes 4,9 kg; 1,3 kg og 0,3 kg dichlobenil og BAM i henholdsvis terrænnær zone, sekundært grundvand og primært grundvand. Beregningen viser endvidere, at der er bortledt 0,1 kg BAM med grundvandsafstrømning og vandindvinding.

Den samlede opgjorte mængde dichlobenil og BAM for Søndersø land er dermed 7,8 kg. Dette svarer til 5% af det samlede kortlagte forbrug i Søndersø land. Der kan således ikke redegøres for 95% af det kortlagte forbrug.

Fordelingen mellem dichlobenil- og BAM-indhold i de tre lag i den konceptuelle model (figur 8.1) er vist i tabel 9.13. Det fremgår, at indholdet i terrænnær zone næsten udelukkende er dichlobenil. Endvidere fremgår det, at BAM i det sekundære grundvand er fem gange højere end dichlobenil. I det primære grundvand er der ikke påvist dichlobenil, men udelukkende BAM.

Tabel 9.13. Sammenfatning af gennemsnitlige beregnede stofmængder i jord og grundvand for Søndersø land.

	BAM kg	Dichlobenil kg	Totalt kg	% af kortlagt forbrug
Terrænnær zone	0,9	4,0	4,9	3,0
Dræn	0,4	0,0	0,4	0,3
Sekundært grundvand (dæklag)	1,1	0,2	1,3	0,8
Sekundær afstrømning	0,8	0,03	0,8	0,5
Primært grundvand	0,3	0	0,3	0,2
Dyb afstrømning	0,1	0	0,1	0,06
Vandindvinding	0,04	0	0,04	0,03
Totalt:	3,6	4,2	7,8	4,89

#### 9.3.1.5 Sammenfatning, Søndersø

Den konceptuelt estimerede massebalance for Søndersø værkstedsområde viser, at dichlobenil- og BAM-mængden i jord, grundvand samt bortledt mængde med afstrømning og vandindvinding svarer til 33% og 5% af det kortlagte forbrug af dichlobenil i henholdsvis Søndersø by og land.

Det estimerede underskud er i overensstemmelse med den konceptuelle massebalance for landsplan (kapitel 8), hvor der kun kunne redegøres for 8-51% af dichlobenilforbruget på landsplan. Ligheden mellem de to opgørelser kan til dels skyldes, at det har være nødvendigt at supplere de sporadisk forekommende monitoringsdata fra Søndersø området med data fra massebalance for landsplan. Der er dog god overensstemmelse mellem fundhyppigheder og koncentrationer i data fra værkstedsområderne og de tilsvarende gennemsnitstal fra den nationale monitoring. Dette taler imod, at de anvendte landsdata påvirker balancen væsentligt.

Sammenfattende viser de konceptuelle massebalancer for landsplan og Søndersø værkstedsområde dermed samstemmende, at modellen med de simple valgte parametre, og den konservative (uden nedbrydning) stofbeskrivelse ikke kan redegøre for de forbrugte dichlobenilmængder.

#### 9.3.2 Modelsimuleret massebalance

Formålet med den modelsimulerede massebalance er at beregne størrelsen af stofmængder og massestrømmene mellem luft, jord og vandsystemet ud fra projektets nye data vedrørende belastning/spredningsmønster samt nedbrydning og binding af stofferne.

Til forskel fra beregningsprincippet i det foregående afsnit (konceptuelt beregnede massebalance) bygger den modelbaserede massebalance ikke på

målte dichlobenil- og BAM-koncentrationer i jord og grundvand. Jord og grundvandskoncentrationer beregnes i stedet alene ved modelsimuleringer. Simuleringerne kombinerer det kortlagte forbrugsmønster og belastningen med konsekvensberegninger af dichlobenils og BAMs spredning i jord og grundvand ud fra en dynamisk beskrivelse af nøgleprocesserne for stoffernes skæbne i perioden fra 1967 til 2004.

Modelsimuleringerne er opdelt i terrænnær zone, sekundært grundvand/dæklag og primært grundvand ligesom den konceptuelt beregnede massebalance (fysiske model figur 9.5). De modelsimulerede koncentrationer heri er omregnet til masse af dichlobenil og BAM ved opskalering i samme fysiske model for værkstedsområdet (figur 9.5), som anvendt i den konceptuelle massebalance. Resultaterne af de to typer massebalancer kan dermed sammenlignes direkte. Da der er anvendt samme fysiske model til omregning fra koncentration til masse i den konceptuelt estimerede og modelsimulerede massebalance, kan den modelsimulerede masse omregnes direkte som forholdstal ud fra tabel 9.11. Dette betyder, at hvis der er simuleret dobbelt så stor masse i fx terrænnær zone som estimeret konceptuelt, så er den modelsimulerede koncentration i terrænnær zone dobbelt så høj, som angivet i tabellen. De beregnede masser kan således direkte relateres til koncentrationer.

Anvendte kortlægningsdata fra værkstedsområdet og importerede scenariedata er sammenfattet i tabel 9.14. Herudover er i tabel 9.15 vist de sorptionsdata og nedbrydningsrater for dichlobenil og BAM, der er anvendt i modelberegningerne. Fordelingskoefficienter ( $K_d$ -værdier) er hentet fra Clausen et al., 2002. De anvendte modeller, modelopsætning og modelkalibreringer er nærmere beskrevet i boks 9.2 og bilag H.

Tabel 9.14. Datagrundlag for den model baserede massebalance for Sønder sø værkstedsområde.

Emne	Generelle data	Områdespecifikke data
Geologi	-	Baseres på den opstillede grundvandsmodel i området (Fyns Amt, 2003b)
Sprækkedata	Baseres på generelle målinger fra Danmark med Havdrup som gennemsnitslokalitet	-
Hydrauliske egenskaber	Generelle data (PEGASE, 2004), (Frederiksborg Amt, 2002)	-
Nedbørsserier	Daglige nedbørsserier fra Havdrup, med gennemsnitlig årlig nedbør svarende til området i Sønder sø (PEGASE, 2004), (Frich et. al., 1997)	-
Grundvandsdannelse	-	Baseres på den opstillede grundvandsmodel i området /Fyns Amt, 2003b/
Vandføring i vandløb	-	Baseret på HYMER-databasen – Stavis Å / Lunde Å
Bidrag til vandløbsvandføring fra kloak	Antaget på baggrund af erfaringstal på landsplan (Linde et. al., 2002)	-
Bidrag til vandløbsvandføring fra dræn	-	Baseret på den opstillede grundvandsmodel for området (Fyns Amt, 2003b)
Stofegenskaber for dichlobenil og BAM	Data fra (Miljøstyrelsen, 2002) samt nye data fremkommet i dette projekt	-
Kildefordeling	-	Afs. 9.2.1, denne undersøgelse
Kildestyrke af dichlobenil	-	Afs. 9.2.1, denne undersøgelse

## BOKS 9.2

### Modelkoncept Sønderø værkstedsområde

Til modelberegningerne er anvendt modelkoderne MACRO for den terrænnære zone og FRAC3Dvs for den resterende del af massebalancen. Begge modeller tager hensyn til makroporestrømning, transport og samtidig omdannelse af dichlobenil til BAM. Til modellernes grundopsætning er brugt data, der er skønnet at være repræsentative for jordfysiske og hydrologiske modelparametre for lerjord. Grundopsætningen er så vidt muligt kalibreret overfor målte data for bromidudvaskning (konservativ tracer) fra tilsvarende jordtyper fra GEUS' pesticidvarsling (VAP) (GEUS, 2004) (se bilag H). Modelsimuleringerne forventes på dette grundlag at give en realistisk beskrivelse af transportegenskaberne af lerjorden i værkstedsområdet.

Modelsimuleringerne er inddelt i 125 x 125 m celler, der er defineret ud fra tidligere vandbalancemodellering af værkstedsområdet (Fyns Amt, 2003). Som model-input er der i hver celle anvendt de indsamlede kortlægningsdata for pesticidbelastning, lertykkelse og vandbalance, samt nedbrydnings- og sorptionsværdier for dichlobenil og BAM fra (Miljøstyrelsen, 2002) og nærværende projekt. Den samlede massebalance for værkstedsområdet er beregnet ved at summere modelresultaterne for de enkelte lag i den fysiske model (figur 9.3) for de enkelte celler.

#### Terrænnær zone (figur 9.3): Modelkode – MACRO.

Massebalancen for dichlobenil og BAM samt transporten i den terrænnære zone, herunder via drænen, er beregnet med 1D modelkoden MACRO (Larsbo et. al., 2003). I MACRO tilføres dichlobenil sammen med nedbøren langs modellens øvre rand. Med dette udgangspunkt beregnes evapotranspiration og den resulterende vertikale perkolation og flux af dichlobenil og BAM under hensyntagen til vandmætning, ikke stationær strømning i makroporer og matrix, sorption samt koblet 1. ordens omdannelse /nedbrydning af dichlobenil og BAM. Ud fra modellens interne massebalance beregnes mængderne af nedbrudt og akkumuleret stof.

#### Kobling mellem terrænnær zone og underliggende grundvand

Koblingen mellem MACRO og FRAC3Dvs sker som en såkaldt løs modelkobling, hvor flux-værdierne af dichlobenil og BAM fra nedre rand af MACRO (bunden af den terrænnære zone, konstant i 3 m u.t.) indlæses semiautomatisk i grundvandsmodellen FRAC3Dvs.

#### Sekundært grundvand/dæklag (figur 9.3): Modelkode – FRAC3Dvs.

Massebalancen for dichlobenil og BAM og stoftransporten i 'sekundært grundvand/dæklag' er beregnet med modelkoden FRAC3Dvs (Therrien et. al., 1996). Modellen er en 3D grundvandsmodel, der ligesom MACRO beskriver stoftransport i makroporer og matrix i lerlaget. Stoftransporten beskrives i sprækker og matrix under hensyntagen til sorption samt koblet 1. ordens omdannelse/nedbrydning.

I den aktuelle opsætning regner modellen med stationær strømning og beskriver den sekundære afstrømning via et sandlag i 5 meters dybde. Mængden af sekundær afstrømning i sandlaget er bestemt som forskellen mellem nettonedbøren og grundvandsdannelsen til det primære magasin. Denne størrelse varierer ligesom lertykkelsen mellem de enkelte celler og er givet ved vandbalancemodellen for værkstedsområdet (Fyns Amt, 2003). I Sønderø by er der herudover generelt antaget, at 25% af nedbøren afstrømmer til kloak (Linde et. al., 2002). Ud fra modellens interne massebalance kan mængden af akkumuleret stof udtrækkes for dæklaget.

Primært grundvand (figur 9.3): Fluxværdierne af dichlobenil og BAM fra den nedre rand af FRAC3Dvs (bunden af dæklag) svarer til den masse af dichlobenil og BAM, der nedvaskes til det primære grundvand. Idet der ikke regnes med nedbrydning i det primære grundvand udtrykker denne masse mængden af dichlobenil og BAM, når der fratrækkes de bortledte mængder med afstrømning og vandindvinding fra området.

Denne masse er approximeret som svarende til den samlede simulerede udvaskning af BAM fra 1995 – 2004. Periodens længde svarer til den tid, det tager at udskifte det totale vandvolumen i det primære magasin med baggrund i den fastlagte grundvandsdannelse for området (Fyns Amt, 2003). Dermed forudsættes det, at de stofmængder, som er udvasket til det primære magasin før 1995, er videredistribueret til vandindvinding og dyb afstrømning.



Tabel 9.15 Anvendte parameterværdier til modellering af sorption og nedbrydning af dichlobenil og BAM i terrænnær zone og sekundært grundvand/dæklag i Søndersø værkstedsområde.  $K_d$ -værdier er gennemsnitsværdier for henholdsvis umættet sand, mættet sand, oxideret moræneler og reduceret moræneler beregnet ud fra sorptionsdata for dichlobenil og BAM bestemt i Clausen et al. (2002). Halveringstider for Dichlobenil er beregnet ud fra data i Clausen et al. (2002). Halveringstider for BAM er hentet fra tabel 4.4.

Jordlag	M u.t. (m)	Dichlobenil		BAM	
		$K_d$ (L/kg)	$T_{1/2}$ (år)	$K_d$ (L/kg)	$T_{1/2}$ (år)
Reaktiv zone	0-0,5	4,03	0,48	0,13	0,33
Reaktiv zone	0,5-0,75	4,03	0,48	0,13	0,33
Reaktiv zone	0,75-1,0	4,03	12	0,13	0,33
Moræne	1,0-1,5	5,39	35	0,09	77
Moræne	1,5-2,0	5,39	58	0,09	77
Moræne	2,0-3,0	5,39	8	0,09	77
Moræne	3-5	5,39	8	0,09	77
Sand (anaerob)	5-5,5	1,18	8	0,05	77
Moræne (anaerob)	5,5-..	68,6	8	0,52	77

### 9.3.3 Modelsimuleret massebalance - resultater

#### 9.3.3.1 Modelberegneede stofmængder, Søndersø by

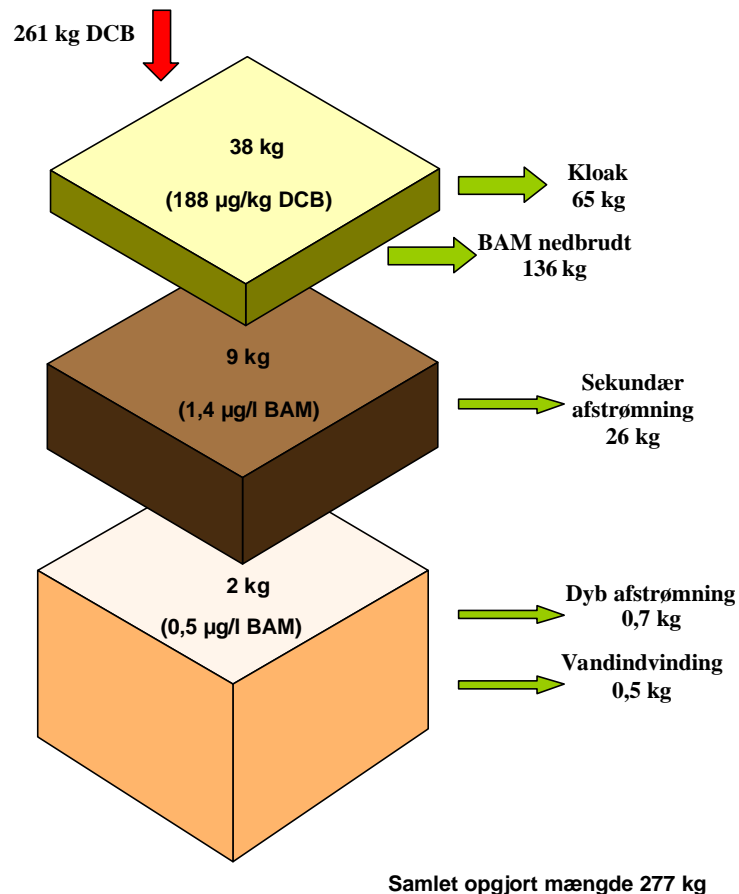
I figur 9.8 er vist de modelberegneede mængder af dichlobenil og BAM for Søndersø by.

De modelberegneede gennemsnitskoncentrationer af dichlobenil og BAM er generelt høje, men ligger inden for det variationsspænd, som er beskrevet i tabel 8.1.

Modelresultatet viser, at der er 38 kg, 9 kg og 2 kg dichlobenil og BAM i henholdsvis terrænnær zone, sekundært grundvand og primært grundvand. Beregningerne viser endvidere, at der bortledt 65 kg dichlobenil med dræn/kloak og yderligere godt 27 kg BAM med grundvandsafstrømning og vandindvindning. Der er herudover nedbrudt 136 kg BAM. Den samlede modellerede mængde dichlobenil og BAM for Søndersø by inklusiv nedbrudt BAM er 277 kg. Til sammenligning estimerer kortlægningen, at der er behandlet med 261 kg. Hermed redegør modellen for 100% af det kortlagte forbrug i Søndersø by (forskellen svarer til BAM's større molvægt).

Figur 9.8 Modelsimuleret massebalance for Søndersø by i 2004. Fordeling mellem dichlobenil og BAM fremgår af tabel 9.4. I parentes er angivet den gennemsnitlige jordkoncentration for dichlobenil i den terrænnære zone og de gennemsnitlige koncentrationer af BAM i det sekundære og primære grundvand. Samlet opgjort mængde er større end den tilførte mængde på grund af BAM's større molvægt end dichlobenil.

Massebalance for DCB og BAM - Søndersø by år 2004



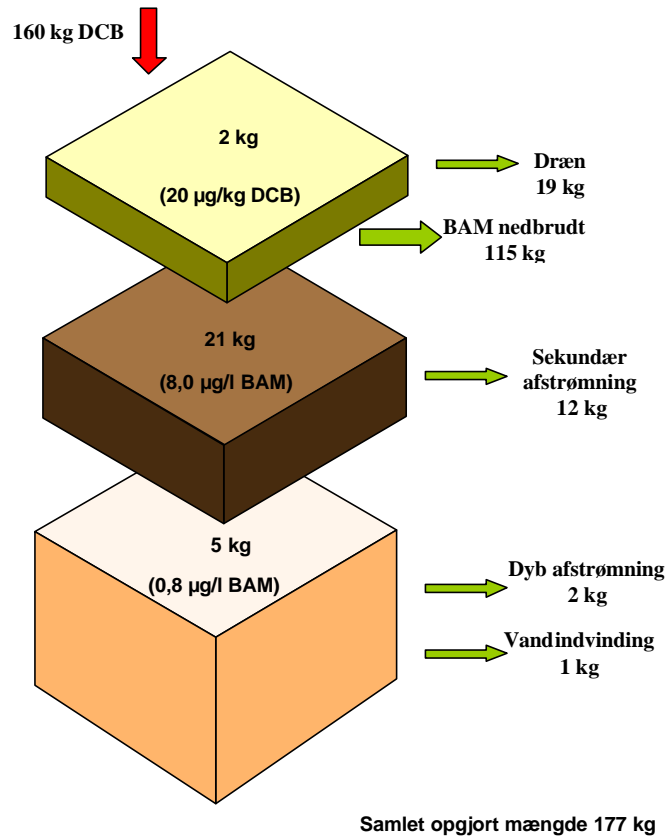
### 9.3.3.2 Modelberegnete stofmængder, Søndersø land

I figur 9.9 er vist de modelberegnete mængder af dichlobenil og BAM for Søndersø land. Den modelberegnete gennemsnitskoncentration af dichlobenil stemmer godt overens med landsgennemsnittet. Gennemsnitskoncentrationerne for BAM er generelt høje, men ligger dog inden for det variationsspænd, som er beskrevet i tabel 8.1.

Modelresultatet viser, at der er 2 kg, 21 kg og 5 kg dichlobenil og BAM i henholdsvis terrænnær zone, sekundært grundvand og primært grundvand. Beregningerne viser endvidere, at der bortledt 19 kg dichlobenil med dræn og yderligere godt 15 kg BAM med grundvandsafstrømning og vandindvinding. Der er herudover nedbrudt 115 kg BAM. Den samlede modellerede mængde dichlobenil og BAM for Søndersø land inklusiv nedbrudt BAM er 177 kg. Til sammenligning skønner kortlægningen, at der er forbrugt 160 kg. Hermed redegør modellen for 100% af det kortlagte forbrug i Søndersø by (forskellen svarer til BAM's større molvægt).

Figur 9.9 Modelsimuleret massebalance for Søndersø landområde i 2004. Fordeling mellem dichlobenil og BAM fremgår af tabel 9.5. I parentes er angivet den gennemsnitlige jordkoncentration for dichlobenil i den terrænnære zone og de gennemsnitlige koncentrationer af BAM i det sekundære og primære grundvand. Samlet opgjort mængde er større end den tilførte mængde på grund af BAM's større molvægt end dichlobenil.

Massebalance for DCB og BAM - Søndersø landområde år 2004



### 9.3.3.3 Sammenligning mellem modelsimulerede og konceptuelt estimerede massebalancer

Tabel 9.16 og 9.17 viser henholdsvis de konceptuelt og modelsimulerede massebalancer for Søndersø værkstedsområde.

Af de konceptuelt estimerede massebalancer fremgår det, at der maksimalt kan redegøres for 33% af det kortlagte forbrug af dichlobenil for både land og by. Hermed er der et overensstemmende billede af, at der er sket en betydelig fjernelse af dichlobenil og BAM fra jord- og vandsystemet. Dette er i overensstemmelse med resultatet af den konceptuelle massebalance på landsplan, hvor der kan redegøres for 8 – 51%.

I den modelbaserede massebalance er der ligevægt mellem den forbrugte mængde dichlobenil og de simulerede stofmængder for både by og landområdet. Den modelbaserede massebalance passer således, når der medregnes den målte nedbrydning af BAM (tabel 9.15), som den eneste ekstra fjernelsesproces i forhold til den konceptuelle estimerede massebalance. I begge massebalancer er der forudsat en fjernelse på 25% af nettonedbøren. Den modelbaserede massebalance passer dermed, uden at der inddrages yderligere fjernelse ved fordampning eller afskylning.

Overordnet er der mere dichlobenil og BAM tilbage i jord- og grundvandssystemet i de modelbaserede massebalancer i forhold til i de konceptuelle massebalancer. Da der er en vis usikkerhed forbundet med begge masseopgørelser er det ikke muligt, at afgøre hvilken der er tættest på virkeligheden. Der er dog en tendens til, at der er relativt høje koncentrationer i de modelbaserede massebalancer, hvilket kunne tyde på, at der fjernes for lidt stof i modelsimuleringerne ved afstrømning eller nedbrydning.

Tabel 9.16 Sammenfatning af beregnede stofmængder i jord og grundvand samt mængde bortledt ved afstrømning og vandindvinding for Søndersø by - morænelersområde.

	Konceptuelt estimeret		Modelestimeret	
	kg	% af forbrug	kg	% af forbrug
Terrænnær zone	15,3	5,8	37,6	14,4
Kloak	65,2	25	65,2	25
Sekundært dæklag	3,2	1,2	9,4	3,6
Sek. grundvands- afstrømning	1,2	0,5	25,9	9,9
Primært grundvand	0,2	0,08	1,6	0,6
Dyb afstrømning	0,1	0,04	0,7	0,3
Vandindvinding	0,1	0,04	0,5	0,2
Subtotal	85,3	32,7	141	54
BAM Nedbrudt	-	-	136	52
Totalt:	85,3	32,7	277	106

Tabel 9.17 Sammenfatning af beregnede stofmængder i jord og grundvand samt mængde bortledt ved afstrømning og vandindvinding for Søndersø land - morænelersområde.

	Konceptuelt estimeret		Modelestimeret	
	kg	% af forbrug	kg	% af forbrug
Terrænnær zone	4,9	3,0	2,4	1,5
Dræn	0,4	0,3	18,8	11,8
Sekundært dæklag	1,3	0,8	21,2	13,2
Sek. grundvands- afstrømning	0,8	0,5	11,8	7,4
Primært grundvand	0,3	0,2	4,7	2,9
Dyb afstrømning	0,1	0,06	2,4	1,5
Vandindvinding	0,04	0,03	1,2	0,7
Subtotal	7,8	4,9	63	39
BAM Nedbrudt	-	-	115	72
Totalt:	7,8	4,9	178	111

For by- og landområdet giver de modelsimulerede massestrømme i acceptabel grad samme fordeling og mængder af stof i terrænnær zone, sekundært grundvand/dæklag og primært grundvand, som den konceptuelt beregnede masseopgørelse (tabel 9.16 og 9.17). Forholdet mellem mængderne i den terrænnære zone og det sekundære grundvand/dæklag viser, at stoffet er udvasket til større dybde i landområdet ift. byområdet. Dette skyldes, at den gennemsnitlige behandlingsperiode er foretaget tidligere i landområdet (1969-1996) end i byområdet (1978-1997), hvilket har givet tid til 1) en dybere transport af den forbrugte stofmængde og 2) længere tid til nedbrydning af BAM i den terrænnære zone. Dernæst er nettonedbøren i byområdet reduceret med 25%, hvilket endvidere her medført en langsommere vertikal transport af stof i byområdet.

Således viser de konceptuelt beregnede og modelbaserede massebalancer for byområdet, at summen af dichlobenil og BAM i terrænnær zone og sekundært

grundvand/dæklag er henholdsvis 7% og 4% af den anvendte mængde. Med tilsvarende overensstemmelse viser de to massebalancer for henholdsvis land og by, at der er mindre end 3% i primært magasin. Der er således samstemmende indikation på forekomsten af en betydelig forureningsmængde i lagene over det primære grundvand. Dette resultat er endvidere i overensstemmelse med den konceptuelt beregnede massebalance for landsplan

For de andre enkeltposter viser den modelbaserede massebalance væsentligt større fjernelse af stof med dræn og sekundær grundvandsafstrømning end beregnet i den tilsvarende konceptuelle massebalance. Dette er betinget af, at modelsimuleringerne giver en væsentligt større massestrøm (fra 7 til 12% af den forbrugte mængde dichlobenil) i disse afløb i perioden, hvor dichlobenil blev anvendt. Den tilsvarende masse i den konceptuelt estimerede massebalance er mindre end 0,5% af den forbrugte dichlobenilmængde, da den er beregnet ud fra koncentrationsværdier, der fortrinsvis er målt efter dichlobenil er udfaset, og massestrømmen er aftaget.

#### 9.4 Massebalance for hedeslettelokalitet – Bedsted

##### 9.4.1 Konceptuelt estimeret massebalance

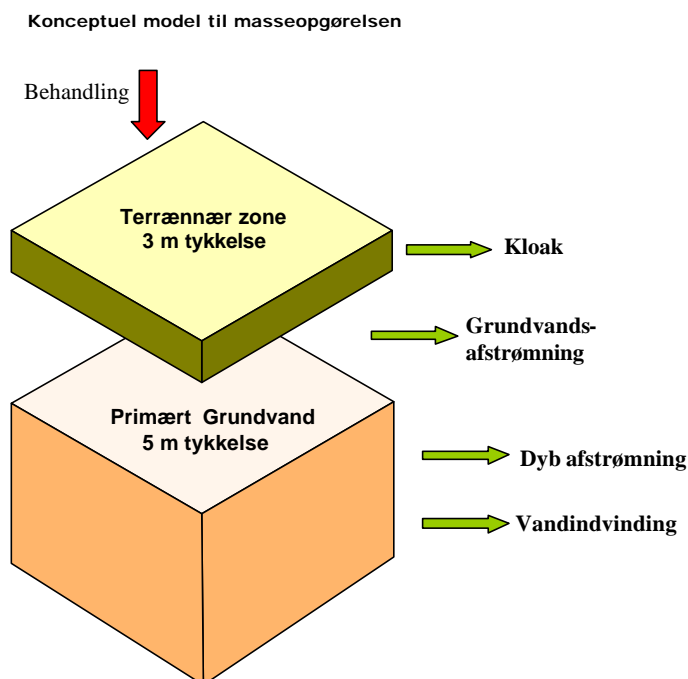
Principperne bag opgørelsen af massebalancen i Bedsted værkstedsområde er de samme som anvendt i Sønder sø værkstedsområde. Bedsted værkstedsområde udgør et landområde, som svarer til den spredte bebyggelse i landområdet i Sønder sø værkstedsområde.

##### *9.4.1.1 Konceptuel fysisk model*

Figur 9.10 viser den konceptuelle fysiske model for Bedsted værkstedsområde. Modellen er opdelt i terrænnær zone og primært grundvandsmagasin. Modellen danner ramme for beregning af mængden af dichlobenil og BAM i jord og grundvand, samt den historisk bortledte mængde med både afstrømning og vandindvinding i værkstedsområdet.

Lagtykkelserne i modellen repræsenterer gennemsnitlige forhold i Bedsted værkstedsområde. De tilkoblede afløb repræsenterer grundvandsafstrømning samt vandindvinding og dyb afstrømning. For vandbalancen er anvendt tal fra værkstedsområdet bortset fra vandindvinding, hvor der er anvendt tal fra Danmarksmodellen (Henriksen, 2003). Beregningsforudsætningerne er beskrevet i boks 9.3.

Figur 9.10. Konceptuel fysisk model til beregning af massebalance for dichlobenil og BAM i Bedsted værkstedsområde



#### 9.4.1.2 Fundkoncentrationer af dichlobenil og BAM i jord og vand

Tabel 9.18 viser fundkoncentrationer samt antallet af målinger og påvisninger af dichlobenil og BAM i Bedsted værkstedsområde. Det fremgår af tabellen, at der kun foreligger målinger fra det primære magasin og ikke fra den terrænnære zone. Der er påvist BAM i over 50% af prøverne fra det primære grundvand. Der er ikke påvist dichlobenil.

Tabel 9.19 viser de koncentrationseværdier for dichlobenil og BAM, der er anvendt til konceptuel beregning af massebalancen for Bedsted værkstedsområde. Da data fra selve værkstedsområdet kun er sporadisk dækkende, er der suppleret med tal for landsgennemsnittet (tabel 8.1)

Tabel 9.18. Fundkoncentrationer af BAM og dichlobenil i jord og vand for hele Bedsted.

	Koncentration i vand, µg/l	Koncentration i jord, µg/kg
Terrænnær zone		
Dichlobenil	-	-
BAM	-	-
Primært grundvand		
Dichlobenil	0 (n=8;p=0)	-
BAM	0,07 (n=8;p=5)	-

Tabel 9.19. Anvendte koncentrationer af dichlobenil og BAM til estimering af den konceptuelle massebalance i Bedsted værkstedsområde.

	Koncentration i vand, µg/l	Koncentration i jord, µg/kg
Terrænnær zone		
Dichlobenil	1	50
BAM	50	10
Primært grundvand		
Dichlobenil	<i>0</i>	<i>0*</i>
BAM	<i>0,07</i>	<i>0,002*</i>

Værdier som er angivet med *kursiv* repræsenterer målinger foretaget i værkstedsområdet, jf. tabel 9.1.

\*Beregnet ud fra fundkoncentrationer i vand.

#### 9.4.1.3 Beregnede stofmængder for Bedsted værkstedsområde

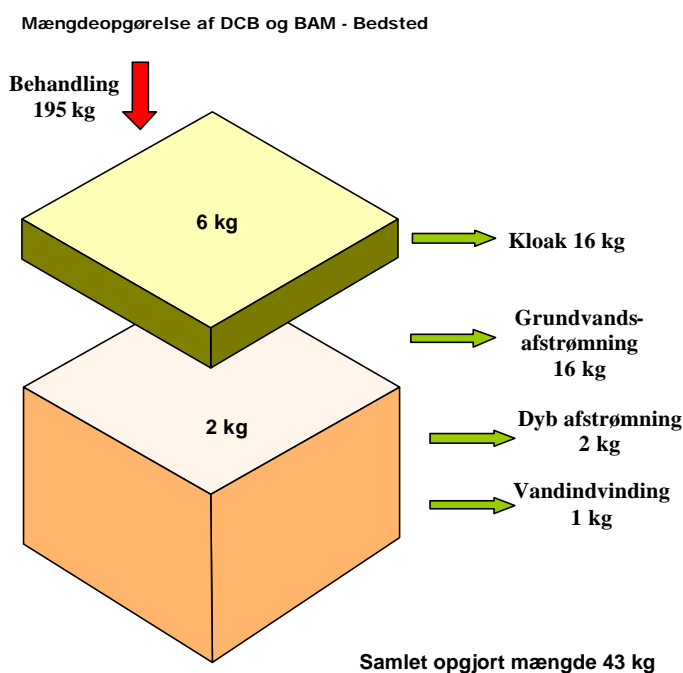
I figur 9.11 er vist de konceptuelt beregnede mængder af dichlobenil og BAM for Bedsted værkstedsområde. Værkstedsområdets areal er cirka 16 km<sup>2</sup>, hvoraf kortlægningen af kilder viser, at knapt 0,02 km<sup>2</sup> (0,1%) er behandlet med i alt 195 kg dichlobenil.

Den estimerede massebalance viser, at der findes 6 kg og 2 kg dichlobenil og BAM i henholdsvis terrænnær zone og primært grundvand. Det er endvidere beregnet, at der er bortledt 16 kg dichlobenil med overfladisk afstrømning og yderligere 3 kg BAM med dyb grundvandsafstrømning og vandindvinding.

Den samlede nuværende mængde dichlobenil og BAM i Bedsted værkstedsområde er dermed estimeret til 43 kg. Dette svarer til 22% af det samlede skønnede forbrug i området. Der kan således ikke redegøres for 78% af det skønnede forbrug.

Som grundlag for beregningerne er der anvendt de samme forudsætninger som i Søndersø værkstedsområde (boks 9.1), bortset fra at der ikke er regnet med dræn, da området er et sandjordsområde, hvor der normalt ikke sker dræning. Da der er tale om frie magasinforhold uden dæklag omfatter den fysiske model for Bedsted ikke dette lag eller sekundære magasiner.

Figur 9.11 Konceptuelt beregnede stofmængder for Bedsted værkstedsområde i 2004. Fordelingen mellem dichlobenil og BAM fremgår af teksten.



Vedrørende fordelingen mellem dichlobenil- og BAM-indholdet i de to lag i den konceptuelle model (figur 9.10) findes der som tidligere nævnt ikke data for den terrænnære zone. I det primære grundvand er der ikke påvist dichlobenil, men udelukkende BAM. De beregnede stofmængder er sammenfattet i tabel 9.20.

Tabel 9.20. Sammenfatning af beregnede stofmængder i jord og grundvand i Bedsted værkstedsområde.

	BAM	dichlobenil	Totalt	% af kortlagt forbrug
	kg	kg	kg	
Terrænnær zone	1,0	4,8	5,8	3,0
Kloak	-	15,7	15,7	8,1
Primært grundvand	2,2	0,0	2,2	1,1
Grundvandsafstrømning	16,3	0,0	16,3	8,4
Dyb afstrømning	1,9	0,0	1,9	1,0
Vandindvinding	0,8	0,0	0,8	0,4
Totalt:	22,2	20,5	43	22

#### 9.4.1.4 Sammenfatning og vurdering

Den konceptuelt beregnede massebalance for Bedsted værkstedsområde viser, at mængden af dichlobenil og BAM i jord og grundvand samt den bortledte mængde med grundvandsafstrømning og vandindvinding maksimalt svarer til 22% af det estimerede forbrug. Dette svarer til et underskud på 78% i massebalancen.

Den tilsvarende mængde stof, der kan redegøres for i Søndersø værkstedso mråde samt på landsplan, er henholdsvis 33% og 8 - 51%. Resultaterne indikerer dermed samstemmende, at der er fjernet mellem 49% og 92% af den forbrugte mængde dichlobenil. Fjernelsen kan være sket som følge af en eller flere af processerne: nedbrydning af BAM og/eller bortskylning af dichlobenil fra terræn.

#### 9.4.2 Modelsimuleret massebalance

Som for Søndersø er der for Bedsted opstillet en modelsimuleret massebalance baseret på modelberegninger af dichlobenil og BAMs spredning i jord og grundvand over tid og rum.

Modelsimuleringerne er opdelt i henholdsvis terrænnær zone af sand og herunder primært grundvand ligesom den konceptuelt estimerede massebalance (fysiske model, figur 9.10). Resultaterne fra den konceptuelle massebalance og den modelsimulerede massebalance kan herved direkte sammenlignes.

Anvendte kortlægningsdata fra selve værkstedsområdet og importerede data er sammenfattet i tabel 9.21. Anvendte sorptions- og nedbrydningsrater for dichlobenil og BAM i MACRO er vist i tabel 9.22.

Opsætningen og kalibreringen af modellerne er beskrevet i boks 9.3 og bilag H.

Tabel 9.21. Datagrundlag for detaljeret massebalance på sandlokalitet (Bedsted).

Emne	Generelle data	Område specifikke data
Geologi	-	Baseres på den opstillede grundvandsmodel i området (Sønderjyllands Amt, 2003)
Hydrauliske egenskaber	Baseret på St. Jynde vad (GEUS, 2004)	-
Vandbalance	-	Baseret på data fra DMI samt HYMER-databasen – Bolbro bæk (Scarling et. al., 2000)
Nedbørsserier	Daglige nedbørsserier fra Havdrup, med gennemsnitlig årlig nedbør svarende til området i Bedsted	-
Grundvandsdannelse	Perkolation beregnet med MACRO (Larsbo og Jarvisl., 2003)	-



Vandføring i vandløb	-	Baseret på HYMER-databasen – Bolbro bæk
Bidrag til vandløbsvandføring fra kloak	-	Antaget (se boks 9.3)
Stofegenskaber for dichlobenil og BAM	Der anvendes data fra (Miljøstyrelsen, 2002) samt nye data fremkommet i dette projekt	-
Kildefordeling	-	Afs. 9.2.1, denne undersøgelse
Kildestyrke af BAM	-	Afs. 9.2.1, denne undersøgelse

### BOKS 9.3

#### Modelkoncept Bedsted værkstedsområde

Til modelberegningerne er anvendt modelkoden MACRO. Modellen tager hensyn til makroporestrømning, transport og samtidig omdannelse af dichlobenil til BAM. I modelberegningerne er der ikke taget hensyn til eventuel tab af stof ved fordampning.

Til modellens grundopsætning er brugt data, der er skønnet som værende repræsentative for jordfysiske og hydrologiske modelparametre for sandjord fra Bedsted værkstedsområde. Grundopsætningen af modellen er kalibreret overfor målte data for bromidudvaskning (konservativ tracer) fra en tilsvarende jordtype fra GEUS' pesticidvarsling (VAP) (GEUS, 2004). Modellsimuleringerne forventes på dette grundlag at give en realistisk beskrivelse af transportegenskaberne for jorden i værkstedsområdet.

Modellsimuleringerne er inddelt i 125 x 125 m celler. De indsamlede kortlægningsdata for pesticidbelastning er anvendt som model-input i hver celle samt nedbrydnings- og sorptionsværdier for dichlobenil og BAM fra (Miljøstyrelsen, 2002) og kapitel 4. Den samlede massebalance for værkstedsområdet er beregnet ved at summere modelresultaterne for de enkelte lag i den fysiske model (figur 9.4.1) for de enkelte celler.

Den forbrugte mængde dichlobenil på de kortlagte behandlede arealer har modtaget dichlobenil med en behandlingshyppighed på 0,4 behandlinger pr. år, jf. afsnit 9.2.4.

Øvrige anvendte kortlægningsdata fra værkstedsområdet fremgår sammen med 'importerede' scenariedata af tabel 9.4.4

**Terrænnær zone (figur 9.4.1):** Massebalancen for dichlobenil og BAM samt transporten heraf i den terrænnære zone, herunder via dræn, er beregnet med 1D modelkoden MACRO (Larsbo et. al., 2003). I MACRO tilføres dichlobenil sammen med nedbøren langs modellens øvre rand. Med dette udgangspunkt beregnes evapotranspiration og den resulterende vertikale perkolation og flux af dichlobenil og BAM under hensyntagen til vandmætning, ikke stationær strømning og stoftransport, sorption samt koblet 1. ordens omdannelse /nedbrydning af dichlobenil og BAM. Ud fra modellens interne massebalance beregnes mængderne af nedbrudt og akkumuleret stof. Anvendte fysiske og kemiske modeldata i MACRO fremgår af bilag H.

**Primært grundvand (Figur 9.4.1):** Flux-værdierne af dichlobenil og BAM fra den nedre rand af den terrænnære zone svarer til den masse af dichlobenil og BAM, der nedvaskes i det primære grundvand. Idet der ikke regnes med nedbrydning i det primære grundvand udtrykker denne masse mængden af dichlobenil og BAM, når der fratrækkes de bortledte mængder med afstrømning og vandindvinding fra området.

Ligesom for Søndersø værkstedsområde er MACRO simuleringen kørt som scenariemodellering, dvs. baseret på typiske jordfysiske og strømningsdata for sandjord. Opsætning og kalibrering af modellen er nærmere beskrevet i bilag H.

I Bedsted by er der herudover generelt antaget, at 25% af nedbøren afstrømmer til kloak (Linde et. al., 2002).

Tabel 9.22 Anvendte værdier for sorption og nedbrydning af dichlobenil og BAM i MACRO modelsimuleringerne for Bedsted værkstedsområde. K<sub>d</sub>-værdier er gennemsnitsværdier for henholdsvis umættet og mættet sand beregnet ud fra sorptionsdata for dichlobenil og BAM bestemt i Clausen et al. (2002). Halveringstider for Dichlobenil er beregnet ud fra data i Clausen et al. (2002). Halveringstider for BAM er hentet fra tabel 4.4.

Jordlag	M u.t. (m)	Dichlobenil		BAM	
		K <sub>d</sub> (L/kg)	T <sub>1/2</sub> (år)	K <sub>d</sub> (L/kg)	T <sub>1/2</sub> (år)
Reaktiv zone	0-0,5	4,03	0,48	0,13	0,33
Reaktiv zone	0,5-0,75	4,03	0,48	0,13	0,33
Reaktiv zone	0,75-1,0	4,03	0,48	0,13	0,33
Sand	1,0-1,5	1,18	2,37	0,05	45
Sand	1,5-2,0	1,18	3,63	0,05	45
Sand	2,0-3,0	1,18	6,16	0,05	45
Sand	3-5	1,18	8	0,05	8
Sand	5-5,5	1,18	8	0,05	8
Sand	5,5-30	1,18	8	0,05	8

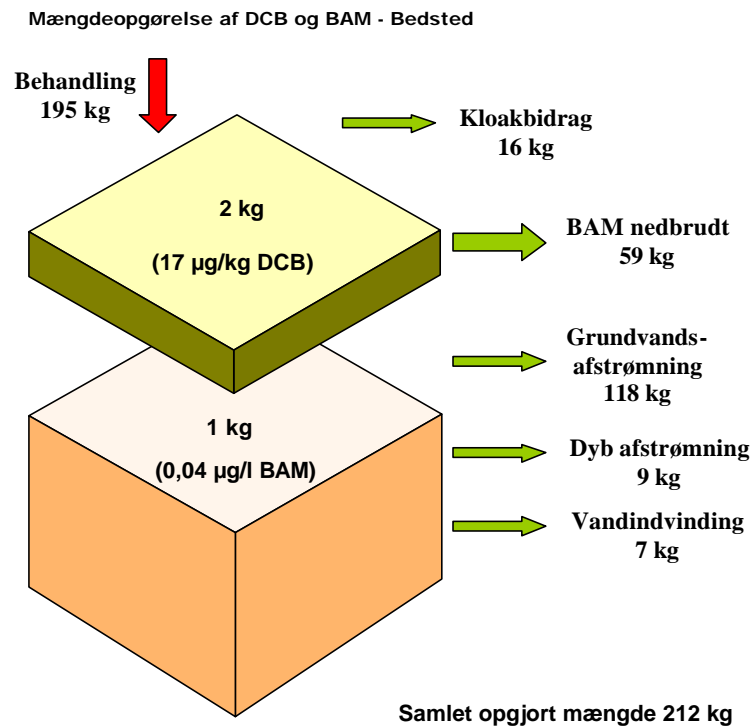
#### 9.4.3 Modelbaserede massebalance – resultater

##### 9.4.3.1 Modelberegnete stofmængder for Bedsted

Figur 9.12 viser de modelberegnete mængder af dichlobenil og BAM for Bedsted værkstedsområde.

Modelresultatet viser, at der er 2 kg og 1 kg BAM i henholdsvis terrænnær zone og primært grundvand. Simuleringerne viser endvidere, at der er bortledt 16 kg dichlobenil med kloak og yderligere godt 134 kg BAM med grundvandsafstrømning og vandindvinding. Der er nedbrudt 59 kg BAM. Den samlede modellerede mængde dichlobenil og BAM for Sønder sø land inklusiv nedbrudt BAM er 212 kg. Til sammenligning viser kortlægningen af kilder, at der er forbrugt 195 kg. Forskellen svarer til BAM's større molvægt. Hermed redegør modellen for 100% af det kortlagte forbrug i Bedsted værkstedsområde.

Figur 9.12. Modelberegnet massebalance for Bedsted værkstedsområde i 2004. I parentes er angivet den gennemsnitlige jordkoncentration for dichlobenil i den terrænnære zone og den gennemsnitlige koncentration af BAM i det primære grundvand. Samlet opgjort mængde er større end den tilførte mængde på grund af BAM's større molvægt end dichlobenil.



#### 9.4.3.2 Sammenligning med konceptuelt estimeret massebalance

Tabel 9.23 viser henholdsvis de konceptuelt estimerede og modelsimulerede mængder for Bedsted værkstedsområde. De modelberegnete gennemsnitskoncentrationer af dichlobenil og BAM stemmer godt overens med landsgennemsnittet.

Modellen viser en noget mindre tilbageværende stofmængde i den terrænnære zone end den konceptuelt beregnede mængde. Forskellen ligger dog inden for den forventede usikkerhed af den konceptuelle massebalance. Den bortledte stofmængde til kloak er af samme fastsatte størrelse i den konceptuelt beregnede og modelsimulerede massebalance, hvilket er årsagen til den ens værdi.

Da størstedelen af nettonedbøren i Bedsted værkstedsområde strømmer af som overfladenær grundvandsafstrømning, bliver en væsentlig mængde BAM bortledt denne vej i begge beregninger. Bortledningen er dog cirka 7 gange større (60%) i den modelsimulerede opgørelse end i den konceptuelle, hvilket skyldes, at modellen tager hensyn til den historisk højere koncentration i afstrømningen, mens dette ikke er tilfældet i den konceptuelt beregnede opgørelse, der fortrinsvist er baseret på aktuelle monitoringsdata og dermed relativt lave koncentrationer fra monitoringsdata.

De beregnede stofmængder i primært grundvand er mindre end 3% i begge opgørelser. Der er således overensstemmelse mellem de to opgørelser ved, at en meget lille del af den udsprede mængde dichlobenil findes som BAM i primært grundvand. Endeligt viser begge opgørelser mindre poster på vandindvinding og dyb grundvandsafstrømning.

Der er for Bedsted værkstedsområde mindre god overensstemmelse mellem de konceptuelt beregnede og modelsimulerede mængder, som går til dyb afstrømning og vandindvinding. Afvigelserne vurderes at ligge indenfor de usikkerheder, der er med hensyn til henholdsvis anvendte koncentrationer i den konceptuelt estimerede massebalance og nøgleparametre i den modelsimulerede massebalance. Således er det ikke muligt at henføre en fejl i enten det ene eller det andet opgørelsesprincip. Følsomheden af nøgleparametre i den modelsimulerede massebalance vurderes nærmere i det følgende afsnit.

Tabel 9.23 Sammenfatning af beregnede stofmængder i jord og grundvand samt mængde bortledt med afstrømning og vandindvinding for Bedsted sandlokalitet.

	Konceptuelt estimeret		Modelestimeret	
	Kg	% af behandling	Kg	% af behandling
Terrænnær zone	5,8	3,0	2,4	1,2
Kloak	15,7	8,1	15,7	8,1
Primært grundvand	2,2	1,1	0,9	0,5
Overfladenær grundvands-afstrømning	16,3	8,4	117,5	60,3
Dyb grundvandsafstrømn.	1,9	1,0	8,9	4,6
Vandindvinding	0,8	0,4	6,6	3,4
Subtotal	28	22	152	78
BAM Nedbrudt	-	-	59	30
Totalt:	43	22	211	108

## 9.5 Følsomhedsanalyse

### 9.5.1 Formål og strategi

Formålet med følsomhedsanalyser er at vurdere robustheden af de udførte modelsimulerede massebalancer samt at identificere de mest følsomme parametre.

Følsomhedsanalyserne er udført på baggrund af én udvalgt beregningscelle for Søndersø land, som har en gennemsnitligt grundvandsdannelse og lerlagstykkelse for området på henholdsvis 200 mm/år og 12,5 meter, herefter kaldet 'Base Case' (BC). Modelfølsomheden er vurderet på baggrund af afvigelser i masseopgørelsen i denne celle ved ændring af:

- Behandlingshyppighed med dichlobenil
- Deaktivering af dræn i landområdet
- Nedbrydningsrate for BAM
- Tykkelse af øvre reaktive zone

Dernæst er følsomheden analyseret for Søndersø By og Hedeslettelokaliteten ved ændring af:

- Stoffjernelse via kloak i byområdet
- Tykkelse af umættet zone for hedeslettelokaliteten

### 9.5.2 Resultat af følsomhedsanalyse

Resultatet af følsomhedsanalyserne for den modelsimulerede massebalance er sammenstillet i tabel 9.24. Følsomhedsanalyserne er udført ved at ændre de ovenfor beskrevne parametre i BC-simuleringen, og modelfølsomheden er

herefter vurderet ud fra afvigelser i masseopgørelsen i forhold til BC som er sat til = 1. Nedenfor er de enkelte analyser beskrevet.

#### *9.5.2.1 Behandlingshyppighed med dichlobenil*

Behandlingshyppigheden vurderes som beskrevet i afsnit 9.2.1 og bilag G at være mellem 5 og 20 gange i anvendelsesperioden fra 1967 til 1997. I massebalancen (afsnit 9.4) og i BC er det forudsat, at der er behandlet med dichlobenil 12 gange i perioden, hvilket er beregnet ud fra den gennemsnitlige solgte mængde på landsplan, jf. afsnit 9.2. Hvis der er foretaget 20 behandlinger med dichlobenil i perioden, vil der være tilført 67% mere stof. En øget behandlingshyppighed vil blot afstedkomme en stigning af samtlige masseopgørelser med ca. 70%, med uændret indbyrdes procentvis fordeling af massen. Ved en behandlingshyppighed på 5 gange i anvendelsesperioden vil masseopgørelserne blive reduceret til ca. 40% af BC, jf. tabel 9.24.

Betydningen af den ændrede behandlingshyppighed er verificeret ved model-simuleringer.

#### *9.5.2.2 Deaktivering af dræn i landområdet*

Dræningens betydning for massebalancen er undersøgt ved at deaktivere dræ-nene. Den manglende dræning medfører, at der samlet sker en hurtigere stof-transport gennem de øvre jordlag på grund af vandmætning over drænniveau. Den lavere opholdstid i den øvre reaktive zone bevirker, at der bliver nedbrudt mindre BAM. Under drænniveau vil der på grund af den manglende fjernelse af drænvand foregå en hurtigere vand- og stoftransport videre i grundvands-systemet. Den overskydende stofmængde, som ikke fjernes ved afdræning, bortledes primært ved sekundær afstrømning (faktor 2,45 større end BC) og udvaskes til de dybere dele af massebalancen (sekundært dæklag, primært grundvand, dyb afstrømning og vandindvinding), som bliver en faktor 1,05 større end BC.

#### *9.5.2.3 Langsom nedbrydning af BAM*

I dette projekt er der ikke målt væsentligt hurtigere nedbrydningsrater for BAM end de anvendte værdier i BC-simuleringerne (se afsnit 5). Massefor-delingen ved langsom nedbrydning af BAM svarer til de højeste  $T_{1/2}$ -værdier målt i projektet, jf. tabel 9.25. Disse nedbrydningsrater medfører, at nedbryd-ningen nedsættes markant til 2% af BC, og at stoffet i stedet fordeles ud i de resterende komponenter i masseopgørelsen, som bliver ca. 2,7-3 gange større (terrænnær zone, dræn, dæklag, primært grundvand, sekundær grundvandsaf-strømning, dyb afstrømning og vandindvinding), jf. tabel 9.24. Således bety-der det, at der i stedet for 1 kg nedbrudt stof i BC kun nedbrydes 20 g stof, hvis der forudsættes en langsom nedbrydning.

Tabel 9.24 Resultater af følsomhedsanalyse udført med baggrund i Base Case (BC) svarende til Søndersø Land 12,5 meter lerlag og grundvandsdannelse på 200 mm/år. Nummererede afvigelser i forhold til BC (værdi = 1) er angivet, som en faktor der skal multipliceres med den procentvise fordeling i massebalancen. I den nedre del af tabellen er følsomheden vist for henholdsvis kloakering i byscenariet og ændret tykkelse af umættet zone på hedeslettelokaliteten.

	Terrænær zone	Dræn / kloak	Sekundært dæklag	Sek. grundvands-afstrømning	Primært grundvand	Dyb afstrømning	Vandindvinding	Subtotal	BAM Nedbrudt	Totalt:
<b>Søndersø land</b>										
<b>Behandlingshyppighed</b>										
0,17	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
0,4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0,67	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
<b>Dræn</b>										
Intet dræn	0,85	-	1,0	2,45	1,05	1,05	1,05	1,0	1,0	1,0
1,2 m u.t. (BC)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Langsom nedbrydning</b>										
Langsom nedbrydning	2,8	2,7	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,9	0,02	1,0
BC	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Tykkelse af reaktiv zone med hurtig nedbrydning</b>										
0,25 m	2,2	2,0	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	0,4	1,0
0,5 m	1,8	1,6	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,7	0,7	1,0
1,0 m (BC)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<b>Søndersø by</b>										
<b>Bortledning via kloak</b>										
25% (BC)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
10%	0,9	0,4	1,4	1,5	1,7	1,7	1,7	1,7	1,1	1,0
<b>Hedeslette</b>										
<b>Tykkelse af umættet zone</b>										
1 m u.t.	0,9	-	-	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	0,98	1,0
3 m u.t. BC	1,0	-	-	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
6 m u.t.	1,1	-	-	0,99	0,99	0,99	0,99	1,0	1,0	1,0

Tabel 9.25 Anvendte parameterverdier til undersøgelse af model følsomheden.

m u.t.	Langsom nedbrydning	Dichlobenil 0,25 m Reaktiv zone		BAM 0,25 m Reaktiv zone		Dichlobenil 0,5 m Reaktiv zone		BAM 0,5 m Reaktiv zone	
	afsnit 9.5.2.4	afsnit 9.5.2.5		afsnit 9.5.2.5		afsnit 9.5.2.5		afsnit 9.5.2.5	
	BAM $T_{1/2}$ (år)	$K_d$ (L/kg)	$T_{1/2}$ (år)	$K_d$ (L/kg)	$T_{1/2}$ (år)	$K_d$ (L/kg)	$T_{1/2}$ (år)	$K_d$ (L/kg)	$T_{1/2}$ (år)
0-0,25	31	4,03	0,5	0,13	0,33	4,03	0,5	0,13	0,33
0,25-0,5	31	5,39	0,5	0,09	7	4,03	0,5	0,13	0,33
0,5-0,75	31	5,39	0,5	0,09	7	5,39	0,5	0,09	7
0,75-1,0	31	5,39	12	0,09	7	5,39	12	0,09	7
1,0-1,5	221	5,39	35	0,09	77	5,39	35	0,09	77
1,5-2,0	221	5,39	58	0,09	77	5,39	58	0,09	77
2,0-3,0	221	5,39	8	0,09	77	5,39	8	0,09	77
3-5	221	5,39	8	0,52	77	5,39	8	0,52	77
5-5,5	221	1,18	8	0,05	77	1,18	8	0,05	77
5,5-..	221	68,6	8	0,52	77	68,6	8	0,52	77

#### 9.5.2.4 Tykkelse af reaktiv zone med hurtig nedbrydning

Massefordelingen er analyseret ved ændret tykkelse af den terrænnære reaktive zone med hurtig nedbrydning. Det reaktive lag, hvor størstedelen af BAM-nedbrydningen foregår, er justeret fra 1 m u.t. i BC til henholdsvis 0,5 og 0,25 m u.t. Der er tilføjet et overgangslag mellem bunden af det reaktive lag og 1 m u.t., hvor halveringstiden for BAM er 7 år, jf. tabel 9.25. En nedsat tykkelse af den reaktive zone bevirker, at der for 0,5 og 0,25 meter reaktiv zone kun nedbrydes henholdsvis 70% og 40% af den BAM, der nedbrydes i BC. Dermed udvaskes der en større mængde BAM til dæklaget og videre i grundvandssystemet. De resterende komponenter i masseopgørelsen bliver dermed en faktor 1,6-1,8 større end BC, ved en tykkelse af den reaktive zone på 0,5 meter og en faktor 2 – 2,2 større end BC ved en tykkelse på 0,25 meter, jf. tabel 9.24.

#### 9.5.2.5 Byscenarie med ændret kloakering

Masseopgørelsesfordelingen er analyseret for BC, hvor vandbalancen er justeret til et byscenarie. I byscenariet er der forudsat, at der ikke forekommer dræn, men der er et vand- og stoftab til kloak på 25% af henholdsvis netto-nedbøren og den forbrugte mængde dichlobenil. Undersøgelser af bortskylning af pesticider fra halvbefæstede arealer viser at 7-44% af den doserede mængde pesticid kan bortskylles til dræn/kloak (Beltman et al., 2003). Dichlobenil har været anvendt på såvel halvbefæstede som ubefæstede arealer, hvor bortskylningen må forventes at være mindst på sidstnævnte areal.

Følsomheden er undersøgt ved, at justere kloakbidraget i byscenariet til 10%. Det ændrede bidrag til kloak bevirker, at der sker en hurtigere vand- og stoftransport gennem de øvre jordlag. Dermed udvaskes der en større mængde af den forbrugte mængde dichlobenil fra den terrænnære zone og dermed er den tilbageværende mængde i den terrænnære zone mindre end Base Case (BC). Den overskydende stofmængde, som ikke fjernes ved afdræning, bortledes i stedet ved sekundær afstrømning og udvaskes til de dybere dele af massebalancen (sekundært dæklag, primært grundvand, dyb afstrømning og vandindvinding), som bliver en faktor 1,4-1,7 større end BC, jf. tabel 9.24. Da der fjernes en mindre stofmængde ved afstrømning til kloak, når der at blive nedbrudt 10% mere BAM end i BC.

#### 9.5.2.6 Hedeslette lokalitet, ændret tykkelse af umættet zone

Specifikt for hedeslette lokaliteten er analyseret masseopgørelsesfordelingen ved ændret tykkelse af den umættede zone. Den umættede zone er justeret fra 3 m u.t. i BC til henholdsvis 1 og 6 m u.t.

Generelt ses der minimale ændringer af massebalancen ved ændring af tykkelsen af den umættede zone. Mængden af nedbrydning stiger dog ved stigende tykkelse af den umættede zone og omvendt ved faldende tykkelse. Ændringerne i den nedbrudte mængde er dog kun på ca. 10% i forhold BC. Den reducerede nedbrydning ved en umættet zone på kun 1 meter skyldes, at der sker en hurtigere stoftransport gennem de øvre jordlag på grund af stigende vandmætning og dermed hurtigere stoftransport i de øvre jordlag. Ved større tykkelse af den umættede zone gør det modsatte sig gældende.

#### 9.5.3 Sammenfatning af følsomhedsanalysen

Følsomhedsanalysen viser, at der ved ændring af de udvalgte parametre ses justeringer i massebalancen på generelt mellem en faktor 0,4 og 3 for de enkelte opgørelser i massebalancen, jf. tabel 9.24. Den mest følsomme parameter er nedbrydningsraten, og ved anvendelse af den langsomme nedbrydning reduceres den nedbrudte mængde BAM til 2% af den beregnede nedbrudte masse i Base Case (BC).

Når de generelle usikkerheder forbundet med beregningerne af både de konceptuelle og modelsimulerede massebalancer tages i betragtning, vurderes det, at de kortlagte variationer i følsomhedsanalysen er relativt lave. Dermed vurderes det, at de modelsimulerede massebalancer er relativt robuste i forhold til de usikkerheder, der er forbundet med fastlæggelsen af de enkelte parametre, som indgår i beregningerne.

#### 9.6 Sammenfatning

Sammenfattende viser massebalancerne for Søndersø og Bedsted værkstedsområder:

- Uden hensyntagen til BAM nedbrydning viser den konceptuelt estimerede og modelsimulerede massebalance samstemmende et betydeligt underskud af dichlobenil og BAM i jord og vand i forhold til den kortlagte udsprede masse i værkstedsområderne.
- Underskuddet er mindre i den modelbaserede massebalance, fordi den tager hensyn til den historisk højere koncentration i den overfladenære afstrømning, mens dette ikke er tilfældet i den konceptuelt estimerede massebalance.
- Ved at inddrage BAM-nedbrydning viser den modelbaserede massebalance god overensstemmelse med det kortlagte forbrug af dichlobenil i værkstedsområderne, det vil sige, at der ikke er massebalanceunderskud, når modellen tager hensyn til BAM nedbrydning.
- Ved at inddrage BAM-nedbrydning viser den modelbaserede massebalance endvidere god overensstemmelse med de størrelser af stofmængder i terrænnær zone, sekundært grundvand/dæklag og primært grundvand, der er estimeret konceptuelt ud fra monitoringsdata i jord og grundvand. Dette indikerer, at modellen giver en realistisk beskrivelse af BAM massestrømmene gennem jord og grundvand i tid og rum. Beregningerne viser, at der forekommer en betydelig mængde dichlobenil og BAM i lagene over det primære grundvand.



- Overordnet er der mere dichlobenil og BAM tilbage i jord- og grundvandssystemet i de modelbaserede massebalancer i forhold til de konceptuelle massebalancer. Da der er en vis usikkerhed forbundet med begge masseopgørelser er det ikke muligt at afgøre, hvilken massebalance som er tættest på virkeligheden. Der er dog en tendens til, at der er relativt høje koncentrationer i de modelbaserede massebalancer, hvilket kunne tyde på, at der fjernes for lidt stof i modelsimuleringerne ved afstrømning eller nedbrydning.
- Følsomhedsanalysen viser, at den modelbaserede massebalance er robust inden for realistiske variationsbredder af testede nøgleparametre.

I det tidligere projekt "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002) blev det i modelsimuleringer af varigheden af BAM-forurening forudsat, at 50% af den forbrugte masse blev fjernet ved overfladisk afstrømning. I nærværende projekt er det i de udførte massebalancer beregnet, at 40% og 77-84% af den forbrugte masse er fjernet ved nedbrydning og afstrømning i henholdsvis sand- og lerområdet.

Den større fjernelse af BAM på lerområdet end antaget i det tidligere projekt (Miljøstyrelsen, 2002) indebærer en kortere varighed og en lavere koncentration af BAM i primært grundvand end tidligere vurderet.

På hedesletteområdet er der fjernet nogenlunde samme mængde masse ved afstrømning og nedbrydning, som antaget i modelsimuleringerne i "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002). Dernæst er der fjernet en stor masse ved afstrømning til vandløb, som ikke blev inddraget i "Pesticider og Vandværker".

Samlet viser resultaterne af de udførte beregninger, at den anvendte modelopsætning og det foreliggende datagrundlag for dichlobenil og BAM's skæbne i jord og vand giver et konsistent og brugbart udgangspunkt for at gennemføre en egentlig validering af de fremskrivninger af koncentration og varighed af BAM-forureninger, der er foretaget i det tidligere projekt "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002).

Det anbefales, at der som endeligt grundlag for en sådan fremskrivning gennemføres en yderligere kalibrering af de anvendte modelopsætninger, der indrager variationsbredden af strømning og stoftransport i danske målinger for ler og sandjord. Dette giver mulighed for at angive en sandsynlighedsbaseret variationsbredde for beregningsresultaterne for danske forhold.

# 10 Diskussion og perspektivering

I og efter dichlobenil's anvendelsesperiode (1967-1997) vil processerne forfordampning, overfladeafstrømning, sorption og nedbrydning af dichlobenil og/eller BAM bidrage til at fjerne den stofmængde, der er udbragt på overfladen.

Et litteraturstudie om fordampning af dichlobenil udført i dette projekt peger imidlertid i retning af, at fordampningen af dichlobenil ikke har været en betydende fjernelsesproces under danske forhold, idet en kombination af sorption til jord og produktformuleringen i form af granulat synes at reducere fordampningen. Endvidere er dichlobenil kun fundet i begrænset omfang i nedbør, hvilket understøtter konklusionen om, at fordampningen af dichlobenil er stærkt begrænset og uden betydning som fjernelsesmekanisme for danske forhold. Fordampning er derfor ikke inddraget i nærværende modelbaserede massebalance.

Dichlobenil omdannes relativt hurtigt til BAM, samtidig med at stoffet sorberer kraftigt, og dichlobenil vurderes derfor ikke i sig selv at udgøre en udbredt trussel for grundvandet (Miljøstyrelsen, 2002). Den videre transport af den udbragte mængde dichlobenil vil derfor være styret af sorptionen af BAM. I sandede sedimenter og oxiderede morænelerssedimenter er sorptionen af BAM generelt begrænset, hvorfor mobiliteten af BAM vil være stor (Clausen et al., 2002). Imidlertid peger resultaterne fra dette projekt og fra det tidligere projekt (Clausen et al., 2002) i retning af, at der kan forventes en betydende sorption af BAM i reducerede morænelere (gennemsnitlig retardationsfaktor  $R=7,5$ ). Desorptionsforsøg udført i forbindelse med dette projekt viser endvidere, at BAM sidder relativt stærkt bundet til reducerede morænelerssedimenter, idet mindst 40% af den sorberede mængde BAM ikke umiddelbart desorberes (frigives) igen. Om den påviste irreversible sorption udført ved laboratorieforsøg over en kort periode kan overføres til naturlige miljøer over en lang årrække er uvis; dog viser resultaterne tydeligt, at desorptionen af BAM foregår meget langsomt. Idet kompleksiteten i sorptionsprocessen ikke indtil videre kan modelleres (i typiske relevante strømningsmodeller), må det forventes, at den modellerede transport af BAM fra reducerede morænelersdæklag til underliggende grundvandsmagasiner - uden hensyntagen til irreversible sorption af BAM - er for høj med for høje BAM-koncentrationer i grundvandet til følge. Den modellerede transport af BAM er derfor - hvad angår sorption - en "worst case" betragtning.

I det tidligere projekt "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002) er der ikke detekteret en signifikant nedbrydning af BAM i uforurenede grundvandsedimenter. For at undersøge om der forekommer en mikrobiel adaptation til BAM i grundvandsmagasiner, som kan fremme nedbrydningen af BAM under mættede forhold, er der i dette projekt udført forsøg med tre forurenede, aerobe grundvandssedimenter, uden at der dog er detekteret en signifikant nedbrydning. Der er således til dato endnu ingen påvisninger af BAM-nedbrydning i grundvandsmagasiner, og i varighedsmodelleringer bør den tidligere anvendte forudsætning (Jørgensen og Kistrup, 2002), om at BAM ikke nedbrydes i grundvandsmagasiner, derfor ikke ændres.

Idet der ikke er detekteret nedbrydning af BAM i grundvandsedimenter har fokus i dette projekt været på at bestemme nedbrydningsrater af BAM i umættet zone. Forsøgene viser en relativt hurtig nedbrydning af BAM i den øverste meter under terræn, men herunder er nedbrydningen minimal. Forsøgene viser endvidere, at nedbrydningen foregår klart hurtigere i forurenede sedimenter end i uforurenede sedimenter, hvorfor der tydeligt forekommer en mikrobiel adaptation i forurenede sedimenter. Behandlingshyppigheden med dichlobenil bliver derfor en vigtig parameter, idet nedbrydningen af BAM paradoksalt nok kan have været hurtig på lokaliteter, der hyppigt er blevet behandlet med dichlobenil, mens nedbrydningen er langsom/begrænset på lokaliteter, som kun har fået tilført dichlobenil et par gange, i den årrække hvor dichlobenil har været tilladt. Endvidere har nedbrydningsforsøgene vist eksempler på, at høje BAM-koncentrationer også medfører høje nedbrydningsrater (sandsynligvis pga. vækstkinetik). Nedbrydningsrater for BAM vil derfor afhænge af såvel koncentrationsniveauer af BAM, som af det adaptationspotentiale der historisk set har været i behandlingsperioden. Det er imidlertid umuligt at beregne størrelsen af de reelle historiske nedbrydningsrater i behandlingsperioden (1967-1997), idet det i dag ikke er muligt at genskabe de historiske forhold. At tolke ud fra de modelsimulerede koncentrationsforløb i årene efter en typisk doseret udbringningsmængde af Prefix og Casoron (bilag A) skulle koncentrationerne i jorden have været høje (op til ca. 4.000 µg/kg). Nedbrydningsraterne i dette projekt er derfor bestemt i koncentrationsintervaller mellem 5 og 5.000 µg/kg. Hvorvidt de oprindelige nedbrydningsrater har været højere end de i nærværende projekts anvendte rater, som er bestemt ud fra det adaptationspotentiale, som i dag forekommer i forurenede sedimenter, er imidlertid vanskeligt at vurdere. På en lokalitet (Eskærhøjvej) er dog ikke observeret vækstkinetik, hvilket kan skyldes, at antallet af specifikke nedbrydere i forvejen er højt, hvorfor det historiske adaptationspotentiale muligvis er bevaret. Dette taler derfor for, at de beregnede nedbrydningsrater er repræsentative for den nedbrydning, der historisk har forekommet på behandlede arealer.

Ovenstående underbygges endvidere af, at nedbrydningsraterne indsat i en modelleret massebalance kan forklare en meget stor del af den masse af BAM, der er fjernet fra jord- og grundvandssystemet, således at massebalancen kommer til at passe i forhold til dels det forbrug af dichlobenil, man ved, der har været i Danmark, samt dels de koncentrationer man p.t. finder i jord og grundvand. Dette er selvfølgelig under forudsætning af, at de øvrige massestrømme for fjernelse af dichlobenil og BAM er realistisk fastsat, som fx den skønnede stoffjernelse ved overfladisk afstrømning og afskylning fra terræn.

En følsomhedsanalyse viser, at nedbrydningens størrelse er den mest afgørende parameter for, i hvilken grad den modellerede massebalance passer. I modelsimuleringerne er der anvendt en gennemsnitlig nedbrydningsrate bestemt i den øverste meter på den sandlokalitet, hvor det største nedbrydningspotentiale er målt, og raten, der er indsat i modellen (halveringstid på 0,33 år), er derfor højere, end hvad der typisk er målt. For de dybere sedimenter er der kun målt en begrænset nedbrydning uafhængigt af geologi, og her er i modellen indsat den gennemsnitlige rate for sand (halveringstid på 45 år) og for ler (halveringstid på 77 år). Sættes nedbrydningsraten for den øverste meter til at ligge i den lave ende af, hvad der ved forsøg er konstateret, vil nedbrydningen forårsage langt mindre BAM-fjernelse, og den samlede massebalance vil i så fald ikke stemme.

Stoffjernelsen ved overfladisk afstrømning og afstrømning til kloak og dræn er en anden betydelig parameter for massebalancen, der har været vanskelig at bestemme på grund af de få tilgængelige data, herunder stort set ingen historiske data for massejernelsen i selve anvendelsesperioden, hvor stoffjernelsen må formodes at have været størst. Undersøgelser af afskylning fra halvbefæstede arealer viser, at op til knap 50% af den doserede mængde pesticider kan blive afskyllt til kloak med førstkomende nedbør efter behandling (Beltman, 2003). Der findes ikke konkrete data for dichlobenil. Som et groft skøn er det antaget, at kloakafstrømningen i byområdet udgør 25% af nettonedbøren, og at 25% af det samlede dichlobenilforbrug er fjernet denne vej, men fjernelsen af dichlobenil på denne vis kan have været både meget større og meget mindre. For den sekundære grundvandsafstrømning og drænastrømning til vandløb er der anvendt områdespecifikke måledata for vandføring (HYMER-database), hvor bidragene er fordelt på dræn og sekundær afstrømning ved at antage generelle forholdstal i vandbalancen taget fra Danmarksmodellen. Vandbalancen er sammenholdt med de antagede stofkoncentrationer i umættet zone og sekundært grundvand/dæklag. Den udarbejdede følsomhedsanalyse viser imidlertid, at massebalancens enkelte komponenter kun ændres med 10 –70%, ved at nedsætte kloakafstrømningen med en faktor 2,5. Tilsvarende ses en relativt lille indflydelse på massebalancen (maksimalt 15% afvigelse), hvis der ses bort fra dræning, bortset fra den sekundære afstrømning, som stiger med en faktor 2,45. Stofmængden, som er bortledt ved dræning eller sekundær afstrømning repræsenterer mængder, som er fjernet over en historisk periode og dermed ses relativt lille indflydelse på den resterende stofmængde i massebalancen. Når de generelle usikkerheder forbundet med de konceptuelle og modelberegnedede massebalancer tages i betragtning, vurderes det, at usikkerheden forbundet med fastlæggelsen af vandbalancebidraget til kloak og dræn ikke er afgørende for den samlede massebalance.

Kildestyrken af dichlobenil, som påføres et område, er af stor betydning for en modelleret massebalance. Der er derfor udarbejdet en kildestyrkemodel for de udvalgte værkstedsområder, som ud fra en kortlægning af potentielle kilder og antagelser om kildestyrken (forventet dosering, forventet behandlingshyppighed og forventet behandlet areal) har fastlagt kildestyrken. Kildestyrkemodelen har præciseret andelen af behandlede arealer for by og land til henholdsvis 1,4% og 0,15%, hvilket er højere end de tilsvarende skøn for by og land (på henholdsvis 0,3% og 0,04%) i de tidligere udførte modelsimuleringer i "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002). Imidlertid er kildestyrken for de behandlede arealer vurderet noget lavere i nærværende projekt, hvorfor den samlede tilførte mængde dichlobenil pr. km<sup>2</sup> i by og land er af samme størrelsesorden i de to opgørelser. En ændret arealdistribueret kildestyrke, som udført med nærværende kildestyrkemodel, kan dog få betydning for fordeling og koncentration i grundvandet i fremtidige varighedsanalyser.

Sammenholdt med de forudsætninger og antagelser, der er gjort for de udførte varighedsanalyser i "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002), foreligger der med den nye viden om fordampning, sorption, nedbrydning, overfladeafstrømning samt kildestyrkemodel (med et præciseret behandlingsmønster for land og by) et bedre grundlag for at udføre varighedsanalyser af BAM-forureningen i grundvandet. Herudover er modelmetoden forbedret, idet der tages hensyn til umættede forhold og benyttes arealfordelte data for vandbalance og lertykkelse, hvilket ikke var tilfældet for modelmetoden anvendt i "Pesticider og Vandværker". I "Pesticider og Vandværker" blev der ikke regnet med nedbrydning af BAM, og for at få massebalancen til at stemme forudsattes, at 50% af den tilførte mængde dichlobenil er afskyllt fra ter-

ræn til kloak. I nærværende projekt er massestrømmene således blevet væsentligt mere præcise, og den modellerede massebalance viser, at 40% (Bedsted; hedesletteområde) og 77-84% (Søndersø By og Land; lerområder) af den tilførte dichlobenil mængde er fjernet ved nedbrydning og afstrømning. Den største fjernelse af BAM på lerområder end antaget i det tidligere projekt (Miljøstyrelsen, 2002) indebærer derfor en kortere varighed og en lavere koncentration af BAM-forurening i primært grundvand end tidligere vurderet. På hedesletteområdet er der fjernet nogenlunde samme mængde masse ved afstrømning og nedbrydning, som antaget i modelsimuleringerne i "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002). Men herudover viser beregninger for hedesletteområdet, at en meget stor del (61%) af den tilførte mængde dichlobenil afstrømmer til vandløb, hvilket ikke er inddraget i de tidligere udførte varighedsmodelleringer for sandområder. Med baggrund i de nye antagelser om nedbrydning og afstrømning til vandløb kan der således også for sandområder forventes en kortere varighed og lavere koncentrationer i grundvandet sammenlignet med de tidligere vurderinger.

For vandforsyningerne indebærer den udførte modelbaserede massebalance med inddragelse af nedbrydning, at varigheden af BAM-forureningen i primære magasiner vil være kortere end hidtil modelleret. Resultaterne fra massebalancen viser dog også, at der stadig "hænger" en stor mængde stof (dichlobenil og BAM) i umættet zone – specielt på lerlokalteter. Idet den hurtige nedbrydning (med halveringstider på typisk under 1 år) alene synes knyttet til den øverste del af umættet zone (indenfor den øverste meter), vil massen af BAM i den dybereliggende del af dæklagene – også qua den betydelige sorption i disse lag - kun meget langsomt fjernes eller nedsive til det underliggende grundvandsmagasin. Massebalancen peger på, at ca. 3% af den forbrugte mængde dichlobenil p.t. findes som BAM i grundvandet, mens der i sekundært dæklag fortsat er op til 13% BAM tilbage. Da der i nærværende projekt (og andre projekter) ikke er påvist nedbrydning af BAM i dybereliggende dæklag og forurenede grundvandsmagasiner, vil denne masse med stor sandsynlighed ikke blive fjernet ved nedbrydning. Den fremtidige koncentrationsudvikling vil således være et spørgsmål om den tilførte masse af BAM fra umættet zone vil være større eller mindre end den tilsvarende fjernelse af stof ved oppumpning eller afstrømning. Den modelbaserede massebalance og den anvendte modelopsætning vil således være et godt udgangspunkt for udførelse af fornyede fremskrivninger af varigheden af BAM-forurening i grundvandet.

# 11 Konklusion

I nærværende projekt er der tilvejebragt ny viden om BAM's skæbne i jord og grundvand. Der er i de udførte nedbrydnings- og sorptionsforsøg med forskellige sedimenttyper fundet, at:

- BAM nedbrydes mikrobielt i overjord og i den øverste meter af den umættede zone på lokaliteter, der har været forurenet med BAM. BAM-nedbrydningen er relativt hurtig med halveringstider på max 1/3 år. Nedbrydningen er højst for sandede, forurenede sedimenter.
- BAM-nedbrydningen er markant lavere i jordlag dybere end 1 m (med halveringstider varierende fra 20-221 år) på såvel forurenede som uforurenede lokaliteter.
- BAM nedbrydes fuldstændigt til CO<sub>2</sub>, dvs <sup>14</sup>C-ringmærket BAM mineraliseres til <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>. Ved nedbrydningen er endvidere påvist dannelsen af 2,6-dichlorbenzoesyre.
- koncentrationen af BAM i jordlagene kan have betydning for nedbrydningshastigheden og bakteriernes evne til at nedbryde BAM
- BAM ikke nedbrydes i grundvandssedimenter.
- BAM-sorptionen til reduceret moræneler er irreversibel (mindst 40% af den sorberede mængde BAM frigives ikke umiddelbart igen fra sedimentet i den målte forsøgsperiode).

Dichlobenils mulige spredning (og dermed BAM's spredning) i miljøet er undersøgt i projektet:

- Litteraturgennemgang sandsynliggør, at fordampning af dichlobenil udstrøet som granulat ikke har været en betydende proces under danske forhold. Dette støttes af, at dichlobenil ikke synes at være spredt via nedbør.
- Detailkortlægning af potentielt behandlede arealer i tre værkstedsområder har givet en model for, hvorledes dichlobenil kan være spredt i by- og landområder. Ud fra forventet dosering, behandlingshyppighed og forventet behandlet areal (procentvis andel af den potentielle kilde som reelt udgør en kilde) er der beregnet en udbringning af dichlobenil i intervallet ca. 1,3-5,3 kg/år/km<sup>2</sup> for byområde mod ca. 0,2-1 kg/år/km<sup>2</sup> for landområder.

Med udgangspunkt i denne viden er der opstillet massebalancer for BAM for henholdsvis by- og landområde. Massebalancerne er beregnet ved to metoder: 1) en konceptuel massebalance baseret på fundværdier og med udgangspunkt i forventede doserede mængder og 2) en modelbaseret massebalance baseret på modelsimulerede jord- og grundvandskoncentrationer beregnet ud fra det kortlagte forbrugsmønster og dichlobenils og BAMs spredning i jord og grundvand. Massebalancerne viser, at:

- der ved inddragelse af BAM-nedbrydning ses god overensstemmelse med det beregnede forbrug af dichlobenil i værkstedsområderne. Det vil sige, at der ikke er massebalanceunderskud, når modellen tager hensyn til BAM-nedbrydning. Nedbrydningen tæller en stor andel af fjernelsen af stof svarende til mellem 30-72% af den udbragte mængde dichlobenil.

- ved at inddrage BAM-nedbrydning er der god overensstemmelse mellem de ved den modelbaserede massebalance beregnede størrelser af stofmængder i 'umættet zone', sekundært grundvand/dæklag og primært grundvand, og hvad der er beregnet konceptuelt ud fra monitoringsdata i jord og grundvand. Dette indikerer, at modellen realistisk beskriver BAM massestrømmene gennem jord og grundvand i tid og rum.
- der aktuelt forekommer en betydelig mængde dichlobenil og BAM i lagene over det primære grundvand.

Følsomhedsanalyser af massebalancen har vist:

- Ved at ændre udvalgte parametre (behandlingshyppighed med dichlobenil, deaktivering af dræn, nedbrydningsrate, tykkelse af den øvre reaktive zone, afstrømning via kloak, tykkelse af umættet zone for hedesletten) ændres massebalancen en faktor 0,4-3 for de enkelte opgørelser i massebalancen.
- At den mest følsomme parameter er nedbrydningsraten, og ved at anvende en langsommere nedbrydning (svarende til de længste halveringstider målt i projektet) end den i massebalancen anvendte, reduceres den nedbrudte mængde BAM væsentligt (til 2% af den beregnede tilførte masse af dichlobenil). Følsomhedsanalysen viser, at såfremt det reaktive lag (fyldlagene) justeres fra 1 m til kun 0,5 eller 0,25 m reduceres nedbrydningen med henholdsvis 30% og 60%. Dermed udvaskes der en større mængde BAM til dæklaget og videre i grundvandssystemet.
- At de kortlagte variationer i følsomhedsanalysen er relativt små. Dermed vurderes de modelsimulerede massebalancer at være relativt robuste i forhold til de usikkerheder der er forbundet med fastlæggelsen af de enkelte parametre, som indgår i beregningerne.

Sammenfattende har den nye viden i projektet og den opstillede massebalance tilvejebragt et grundlag for med større sikkerhed at kunne vurdere konsekvenserne af BAM-forureningen for grundvandet og den danske vandforsyning.





## 12 Referencer

- Albrechtsen H.-J., M. Mills, J. Aamand og Bjerg, P.L. 2001. Degradation of herbicides in shallow Danish aquifers – an integrated laboratory and field study. *Pest Management Science*, 57, 341-350.
- Ahrens, J. F. 1968. Effects on soil incorporation on the persistence and phytotoxicity of dichlobenil. *Proc. 22<sup>nd</sup> S. Weed Control Conf.* 22, 209
- Amternes Videncenter for Jordforurening. 2002. Erfaringsopsamling - Amternes undersøgelser af pesticidpunktkilder. *Teknik og Administration* nr. 2.
- Asman, W.A.H. E-mail korrespondance, 8. september 2004.
- Asman W.A.H, Felding, G., Kudsk, P., Larsen, J., Mathiassen, S. og Spliid, N.H. 2001. Pesticides in air and in precipitation and effects on plant communities. *Miljøstyrelsen, Pesticides Research* No. 57.
- Asman, W, Jørgensen, A. og Jensen, K. P. 2003. Dry deposition and spray drift of pesticides to nearby water bodies. *Miljøstyrelsen, Pesticides Research* No. 66.
- Barnsley, G.E og Rosher, P.H. 1961. The relationship between the herbicidal effect of 2,6-dichlorobenzonitrile and its persistence in the soil. *Weed Research*. 1, 147-158.
- Bossi, R. seniorforsker ved DMU., Telefonkommunikation den 17. august 2004.
- Beltman, W.H.J., H.J.J. Wieggers og de Rooy, M.L. 2003. Run-off of atrazine, and glyphosate from a pavement of concrete bricks. *Non-Agricultural Use of Pesticides – Environmental Issues and Alternatives*, 7<sup>th</sup>-9<sup>th</sup> maj 2003.
- Bendix, I., Andersen, T. og Bruun, L. 1999. Hurtige analysemetoder – BAM-analyse ved hjælp af immunkemisk metode. *VANDteknik* nr. 9.
- Beynon, K.I. og Wright, A.N. 1968. Breakdown of the herbicide <sup>14</sup>C-chlorthiamid. I.-Laboratory studies of the breakdown in soils. *J. Sci. Fd. Agric.* 19, 723-726.
- Briggs, G.G. og Dawson, J.E. 1970. Hydrolysis of 2,6-Dichlorobenzonitrile in Soils. *J. Agr. Food Chem.* 18, 97-99.
- Broholm, M.M., Rügge, K., Tuxen, N., Højberg, A.L., Mosbæk, H. og Bjerg, P. L. 2001. Fate of herbicides in a shallow aerobic aquifer: A continuous field injection experiment (Vejen, Denmark). *Wat. Res. Research.* 37, 3163-3176.
- Chowdhury A., Vodkel, D., Moza, P.N., Klein, W. og Korte, F. 1981. Balance of conversion and degradation of 2,6-dichlorobenzonitrile-<sup>14</sup>C in humus soil. *Chem.* 10, 1101-1108.

- Christensen K.R., Bennedsen L., Brandt G. og Møller, H. M. F. 2001. BAM i overfladevand og grundvand, et dårligt varsel ? VANDteknik 2001, nr. 4.
- Chrintz, T., Bay, H. og Rügge, K. 2000. BAM fra gårdspladser i det åbne land? VANDteknik nr. 8.
- Clausen, L., Arildskov, N.P. og Larsen, F. 2002. Nedbrydning og sorption af dichlobenil og BAM – Litteraturopsamling samt laboratorieforsøg. Delrapport 3. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 35.
- Clausen,L., Larsen,F. og Albrechtsen,H.-J. 2004: Sorption of the herbicide dichlobenil and the metabolite 2,6-dichlorobenzamide on soils and aquifer sediments. Environmental Science and Technology, 38, 4510-4518.
- Connick, W.J., Bradow, J.M, Wells, W., Steward, K.K., og Van, T.K. 1984. Preparation and Evaluation of Controlled-Release Formulations of 2,6-Dichlorobenzonitrile. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 32, 1199-1205.
- Daams, J. og Barnsley G.E. 1961. Les propriétés herbicides du 2,6-dichlorobenzonitrile. Compt. Rend. J. d'Etudes sur les Herbicides (Paris), p. 60.
- Danmarks Statistik. 2000. Statistisk Årbog 2000.
- Dunham, C. W. og Fretz, T. A. 1968. Licorice-root-dichlobenil mulch combination for control of weeds in boxwood plantings. Proc. 22<sup>nd</sup> N.E. Weed Control Conf. 22, 255.
- Frederiksborg Amt. 2002. Prioritering af punktkilder – Jægerspris, Landerslev. Hedeselskabet, Miljø & Energi as, november 2002.
- Fetter, C.W. 1994. Applied Hydrogeology. 3. ed. Macmillan College Publishing Company. New York, 691.
- Foged, N. og Wille, E. 1992. Forureningsbetingede ændringer af hydraulisk ledningsevne i lerede aflejringer: Laboratorieforsøg (in Danish). Geoteknisk Institut. Lossepladsprojektet, Rapport P7-2.
- Frich. P. , Rosenørn,S., Madsen, H. og Jensen, J.J. 1997. Observed Precipitation in Denmark. Technical report 97-8.
- Frugt og Grøntrådgivningen, 2004. Interview af konsulent Svend Ramborg, som har rådgivet frugt og grønt avlere i området omkring Søndersø på Fyn.
- Fyns Amt. 2003a. Pesticidkortlægning, Søndersø. RAMBØLL, juli 2003.
- Fyns Amt. 2003b. Grundvandsmodellering ved Søndersø. Modelopstilling og Modelanvendelse. Udført af DHI. Slutrapport, April 2003.
- GEUS. 2003. Grundvandsovervågning 2003. Rapport udarbejdet af Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelser samt Miljø- og Energiministeriet.
- GEUS. 2004. Pesticide leaching Assessment Program, Monitoring Results, May 1999.

- GEUS. 2004a. Rekvirerede data (fra Jupiter databasen) vedrørende fund af 2,6-dichlorbenzoesyre i grundvandsboringer frem til år 2002.
- GEUS. 2004b. Pesticidforurenede vand i små vandforsyninger. Undersøgelsesrapport 2004/9.
- GEUS. 2004c. Grundvandsovervågning 1998-2003. Rapport udarbejdet af Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelser samt Miljø- og Energiministeriet.
- Hartley, G.S. 1969. Evaporation of pesticides. Adv. Chem. Series 86, 115.
- Hein, E., Parochetti, J. V. og Colby, S.R. 1968. Volatility of dichlobenil from soil. Abstr. Weed Sci. Soc. Amer., 72.
- Heinonen-Tanski, H. 1981. The interaction of microorganisms and the herbicides chlorthiamid and dichlobenil. J. Scientific Agric. Soc. Finland. 53, 341-390.
- Henriksen, H. J. 2003. Bag om drikkevandet, Aktuel Naturvidenskab, s. 6-10.
- Hirvi J.-P. og Rekolainen, S. 1995. Pesticides in precipitation and surface water in Finland. I "Pesticides in precipitation and surface water". Ed. A. Helweg. TemaNord, 558, 12-19.
- Holtze, M.S., Christensen, A.M.J. og Aamand, J. 2004. Mikrobiel nedbrydning af BAM. Vintermøde om Jord- og grundvandsforurening.
- Horowitz, M. 1966. Experiments with granules of dichlobenil under glasshouse conditions. Weed Research 6, 91.
- Hüskes, R. og Levsen, K. 1997. Pesticides in rain. Chemosphere. 35, 3013-3024.
- Hvidovre Kommune. 2004. Undersøgelse af gårdsplads til gartneri. Rapport udarbejdet af Rambøll.
- Høysæter, T. 1995. Pesticides in surface water and in sediments in Norway. I "Pesticides in precipitation and surface water". Ed. A. Helweg. TemaNord, 558, 103-117.
- Jaeschke, W., Gath, B. og Pfäfflin. 1995. Deposition monitoring of pesticides in southern Germany. I "Pesticides in precipitation and surface water". Ed. A. Helweg. TemaNord. 558, 65-74.
- Jørgensen, P.R. og Kistrup, J.P. 2002. Vurdering af koncentration og varighed af BAM-forurening i grundvand. Delrapport 4. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 36.
- Jørgensen, P.R., Hoffmann, M., Kistrup, J., Bryde, C., Bossi, B. og Villholth, K. 2002. Preferential flow and pesticide transport in clay-rich till: Field, laboratory and modeling analysis. Water Resources Research, vol. 38, no. 11.

- Jørgensen P.R., McKay, L.D. og Kistrup, J.P. 2004. Aquifer Vulnerability to Pesticide Migration Through Till Aquitards. In press. *Ground Water*.
- Jørgensen, P.R., J. Baumann, T. Helstrup, J. Urup og K. Butzbach. 1998a. Hydraulik i sprækket ler. *Geologisk Nyt*. 1998,2, 13-16.
- Jørgensen P.R., McKay, L.D. og Spliid, N.H. 1998b. Evaluation of chloride and pesticide transport in a fractured clayey till using large undisturbed columns and numerical modeling. *Water Resour. Res.* 34, 539-553.
- Jørgensen P.R., Klint, K.E.S., Kistrup, J.P. 2003. Monitoring well interception with fractures in clayey till. *Ground Water*. Nov. – Dec. 772-779.
- Jørgensen, P.R., Helstrup, T., Urup, J. og Seifert, D. 2004b. Modeling of Non-reactive Solute Transport in Fractured Clayey Till During Variable Flow Rate and Time. *J. of Contamn. Hydrol.* 68, 193-216.
- Koch, A.-M., Friedrichsen, M.F. og Vinther, L.A. 2004. Nedbrydning af BAM. Projektrapport. Miljø & Ressourcer DTU.
- Kreuger, J. 1995. Pesticider i raegnvaatten i Sverige. I "Pesticides in precipitation and surface water". Ed. A. Helweg. TemaNord, 558, 33-44.
- Kreuger, J., Holmberg, H., Kylin, H. og Ulén, B. 2003. Bekämpningsmedel i vatten från typområden, åar och i nederbörd under 2002. Swedish University of Agricultural Sciences, Ekohydrologi 77 Rapport 2003:12, Uppsala.
- Københavns Amt. 2001. Indledende forureningsundersøgelser af 25 gartnerier i Taastrup og Ishøj Kommuner. Udført af HOH Vand & Miljø A/S.
- Københavns Energi. 2004. Undersøgelse af BAM-forurening på Kilde III og VI. Rapport udarbejde af Rambøll.
- Københavns Vand. 2000. Pesticider i grundvand og drikkevand - hvor længe endnu ? ATV møde, maj 2000, s. 25-30.
- Larsen, P. og Sørensen, M.B. 1996: Geografiske data hos Afd. for Arealanvendelse, Forskningscenter Foulum.
- Larsbo, M. og Jarvis, N. 2003. MACRO 5.0 A model of water flow and solute transport in macroporous soil. Technical description. Swedish University of Agricultural Sciences - Emergo 2003:6. Report ISSN 1651-7210, ISBN 91-576-6592-3
- Lanphear, F.O. 1968. Incorporation of Dichlobenil in Mulches. *Weed Science*. 16, 230-231.
- Lode, O., Eklo, O.M., Holen, B., Svensen, A. og Johnsen, Å.M. 1995. Pesticides in precipitation in Norway. *Sci. Total Environ.* 160/161, 421-431.
- Linde, J.J., Winther, L., Jensen, T., Mathiasen, L.L. og Johansen, N.B. 2002. Afløbsteknik. Polyteknisk forlag. 4. udgave, 1. oplag.

- Ludvigsen, L. 2002. Kilder til BAM-forurening og forureningsudbredelse – Undersøgelseserfaringer. Delrapport 2. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 34.
- Maas, W. og Popp, P. 1976. Granular formulations of dichlobenil. British Corp Protection Council Monographs, no. 16, 53-58.
- Miljøministeriet. 2001. Bekendtgørelse nr. 871 af 21. september 2001. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Miljøministeriet
- Miljøstyrelsen. 1990a. Bearbejdning af danske måledata af regn og afstrømning. Miljøprojekt nr. 136. Udarbejdet af PH-Consult .
- Miljøstyrelsen. 1990b. Spredning af forurening i moræneler. Miljøprojekt 155. Miljøstyrelsen.
- Miljøstyrelsen. 1995. Bilag 1: Vurdering af dokumentation indsendt i forbindelse med vilkår for Casoron G indeholdende aktivstoffet dichlobenil. Miljøstyrelsen Bekæmpelsesmiddelkontoret, 15. november 1995 (J. nr. M 741-0079). Upubliceret.
- Miljøstyrelsen. 1997a. Boringskontrol på vandværker. Vejledning fra Miljøstyrelsen. nr.2.
- Miljøstyrelsen. 1997b. Miljøfremmede stoffer i overfladestrømning fra befæstede arealer. Miljøprojekt nr. 355.
- Miljøstyrelsen. 2002. "Pesticider og Vandværker". Udredningsprojekt om BAM-forurening. Hovedrapport. Miljøprojekt nr. 732.
- Miljøstyrelsen. 2003. Pesticides in Streams and Subsurface Drainage Water within Two Arable Catchments in Denmark: Pesticide Application, Concentration, Transport and Fate. Pesticide Research nr. 69.
- Miljø- og Energiministeriet 2000. AIS. Areal Informations Systemet.
- Millet, M., Palm, W.-U. og Zetsch, C. 1998. Abiotic degradation of Halobenzonitriles: investigation of the Photolysis in Solution. 41,44-50.
- Miller, C.W., Demoranville, I. E. og Charig A.J. 1967. Effect of Water on the Persistence of Dichlobenil. Weed Research. 7, 164-167.
- Miyazaki, S., Sikka, H.C. og Lynch, R.S. 1975. Metabolism of Dichlobenil by Microorganisms in the Aquatic Environment. J. Agric. Food Chem. 23, 365-368.
- Mogensen, B. B. og Spliid, N. H. 1995. Pesticider i overfladevand i Danmark. I "Pesticides in precipitation and surface water". Ed. A. Helweg. TemaNord. 558, 126-137.
- 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.

- Nölle, H. H. 1967. Die Bedeutung der Granulierung von Dichlobenil für die Unkrautbekämpfung in mehrjährigen Kulturen. Mitt. Aus der Biol. Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem 121, 251.
- Organisation for Economic Co-operation and Development. 1993. OECD guidelines for testing of chemicals. 106 Adsorption/desorption. OECD, Paris, France.
- Parochetti, J.V., Hein, E.R og Colby, S.R. 1971. Volatility of Dichlobenil. Weed Science. 19, 28-31.
- PEGASE. 2004. Pesticides in European Groundwaters: detailed study of representative aquifers and simulation of possible evolution Scenarios. Final Report. BRGM/RP-52897-RR, Februar 2004, Orlean, France.
- Pedersen, P. G. 2000. Pesticide degradability in groundwater: Importance of redox conditions. PhD Thesis. Department of Environmental Science and Engineering, Technical University of Denmark.
- Poul Crististensen, PC-Consult, 2004. Interview af konsulent indenfor skovdyrkning.
- Richards, M. 1968. Dichlobenil and Chlorothiamid: A review. Proceedings of the New Zealand Weed and Pet Control Conference, 82-86.
- Richards, R. P., Kramer, J. W., Baker, D. B. og Krieger, K. A. 1987. Pesticides in rainwater in the northeastern United States. Nature. 327,
- Scarling, M. og Kern Hansen, C. 2000. Praktisk anvendelse af nedbørskorrektion på gridværdier. Dansk Meteorologisk Institut, Tech. Rap. 00-21.
- Sheets T.J., Harris C.I. og Smith J.W. 1968. Persistence of Dichlobenil and SD-7961 in Soil. Weed Science. 16, 245-249.
- Siebers, J., Gottschild, D. og Nolting H.-G. 1994. Pesticides in precipitation in northeren Germany. Chemosphere. 28, 1559-1570.
- Skroch, W. A. 1969. Surface versus incorporated herbicides for weed control, soil residue and growth effects on young peach trees. Proc. 22<sup>nd</sup> S. Weed Conf. 22.
- Smit, A.A.M.F.R., van den Berg, F., og Leistra, M.1997. Estimation method for the volatilization of pesticides from fallow soil. Report Environmental Planning Bureau Series 2, DLO Winand Staring Centre, Wageningen, the Netherlands.
- Smit, A.A.M.F.R., Leistra, M., og van den Berg, F. 1998. Estimation method for the volatilization of pesticides from plants. Report Environmental Planning Bureau Series 4, DLO Winand Staring Centre, Wageningen, the Netherlands.
- Spencer-Jones og Wilson. 1972. Results of differing techniques in the application of dichlobenil 7,5% granules in forestry. Proceedings of the British Weed Control Conference. 2, 578-582.

Stenemo F., P.R. Jørgensen, Jarvis N. Linking a one-dimensional pesticide fate model to a three-dimensional groundwater model to simulate pollution risks of shallow and deep groundwater underlying fractured till. (i review).

Sønderjyllands Amt. 2003. Vandmiljøovervågning – teknisk rapport maj 2003.

Therrien, R. og Sudicky, E.A. 1996. Three-dimensional analysis of variably-saturated flow and transport in discretely-fractured porous media: Model development and illustrative examples, Jour. Contam. Hydrol., 23(1-2), s. 1-44.

Tomlin, C. (ed). 1997. The Pesticide Manual. 11<sup>th</sup> edition. British Crop Protection Council.

Traub-Eberhard, D. 1992. Final report, Project: Dichlobenil Mobility and Degradation in Soil in Outdoor Lysimeters. Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Germany. Upubliceret.

Trevisan M., Montepiani C., Ragozza, L., Bartoletti, C., Ioannilli, E. og Del Re, A.A.M. 1993. Pesticides in Rainfall and Air in Italy. Environmental Pollution. 80, 31-39.

Tucker, W. A og Nelken, L. N.1990. Diffusion coefficients in air and water. Handbook of Chemical property estimation methods., Eds. W.J. Lyman, W. Reehl, and D.H. Rosenblatt. American Chemical Society, Washington DC.

Tuxen, N., Tüchsen, P.L., Rügge, K., Albrechtsen, H-J. og Bjerg, P.L. 2000. Fate of seven pesticides in an aerobic aquifer studied in column experiments. Chem. 41, 1485-1494.

US EPA. 1998. EPA Reregistration Eligibility Decision (RED), Dichlobenil. United States Environmental Protection Agency.

U.S. Geological Survey, Fact Sheet FS-152-95. URL:  
[http://ca.water.usgs.gov/pnsp/atmos\\_7.html](http://ca.water.usgs.gov/pnsp/atmos_7.html)

Verloop A. og Nimmo, W.B. 1969. Adsorption, translocation and metabolism of dichlobenil in bean seedlings. Weed Research. 9, 357-370.

Verloop A. og Nimmo W. B. 1970. Metabolism of dichlobenil in sandy soil. Weed research. 10, 65-70.

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 (3<sup>rd</sup> ed.), Van Nostrand Reinhold.

[www.statistikbanken.dk](http://www.statistikbanken.dk) Danmarks Statistik på nettet, 03/07/04





## Bilag A. Modellerede koncentrationer af BAM i umættet zone – historisk set.

For at opsætte nedbrydningsforsøg med BAM i realistiske koncentrationer er de forventede koncentrationer af BAM i umættet zone i den periode, hvor dichlobenil har været anvendt i Danmark, estimeret ud fra modelberegninger baseret på modelopsætningen beskrevet i Jørgensen og Kistrup (2002).

Modelberegningerne er udført for hhv. en sandlokalitet og en lerlokalitet, med sorptions- og nedbrydningsværdier baseret på målte værdier fra Clausen et al., (2002) for hhv. dichlobenil og BAM. De anvendte parametre er vist i tabel A1 og A2. Der er udført beregninger med en doseringsperiode af dichlobenil fra 1966 til 1997 og derefter er modelberegningerne fortsat frem til 2004.

I figur A1 til A8 er der vist jord- og vandfase-koncentrationerne af BAM og dichlobenil for hhv. en sand- og lerlokalitet.

Selv om der er væsentlige usikkerheder forbundet med modelopsætningen i Jørgensen og Kistrup (2002) er de modellerede BAM-koncentrationer i jorden i 2004 i størrelsesorden 100 µg/kg, hvilket er i samme størrelsesorden som fundkoncentrationer (tabel 8.1). De modellerede BAM-koncentrationer i jorden anses derfor for et rimeligt estimat af BAM-koncentrationen historisk set, og laboratorieforsøgene er derfor opsat med BAM-koncentrationer i intervallet 1 til 5000 µg/kg.

Tabel A1. Anvendte  $K_d$  og  $T_{1/2}$ -værdier i modelberegninger af BAM og DCB indholdet i et dybdeprofil for

dybde (m.)	DCB $K_d$ (l/kg)	DCB $T_{1/2}$ (dage)	BAM $K_d$ (l/kg)	BAM $T_{1/2}$ (dage)
0-0,25	11.25	1009	0.41	∞
0,25-0,5	6.75	225	0.25	∞
0,5-0,75	5.58	234	0.20	∞
0,75-1,5	3.31	1100*	0.07	∞
1,5-2	3.31	1773*	0.07	∞
2-3	3.31	2875	0.07	∞
3-6	126	∞	0.93	∞

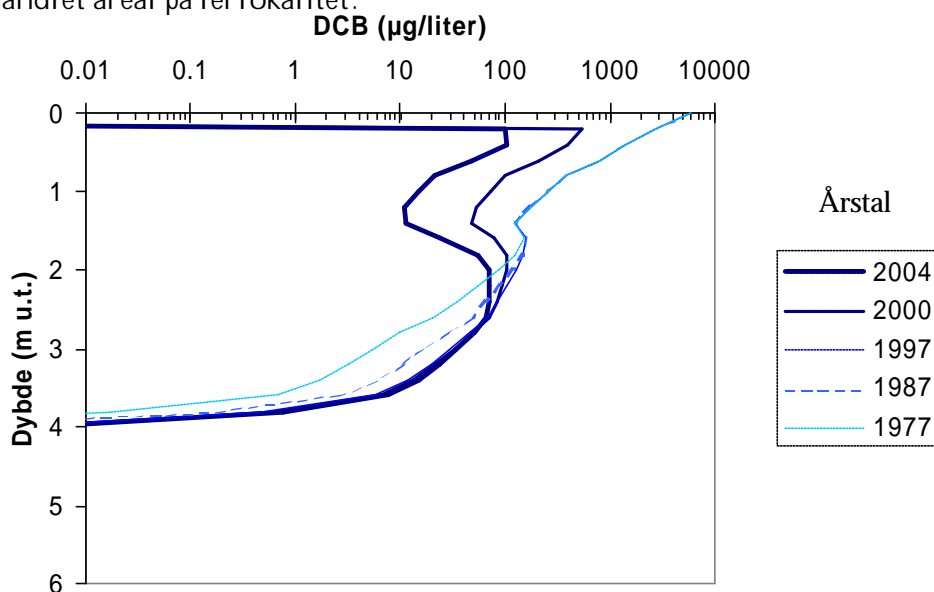
\* interpolerede data mellem målte data fra 0,5-0,75 og 2-3 m u.t.

Tabel A2. Anvendte  $K_d$ - og  $T_{1/2}$ -værdier i modelberegninger af BAM og DCB indholdet i et dybdeprofil for sandlokalitet.

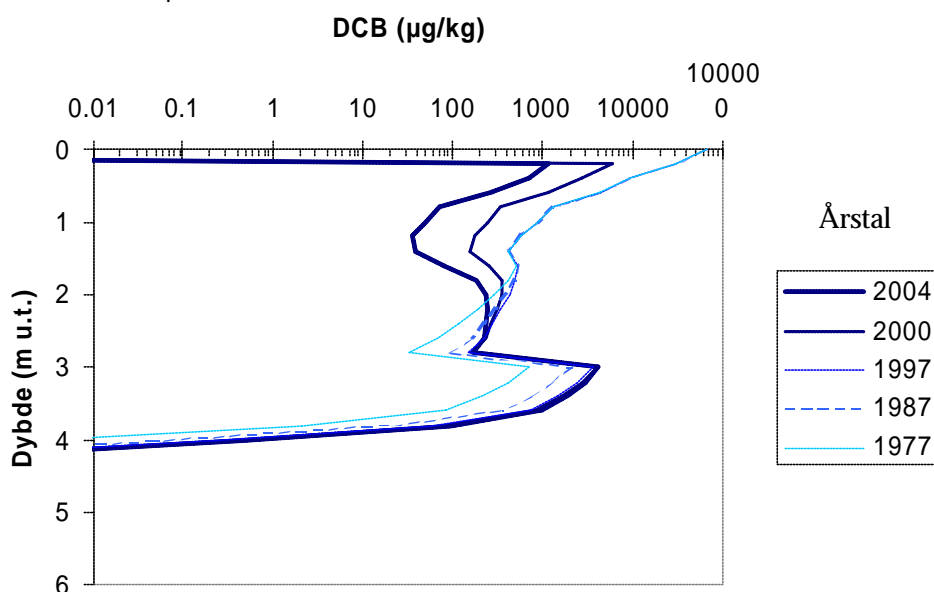
dybde (mut.)	DCB Kd (l/kg)	DCB $T_{1/2}$ (dage)	BAM Kd (l/kg)	BAM $T_{1/2}$ (dage)
0-0,25	11.25	1009	0.41	$\infty$
0,25-0,5	6.75	225	0.25	$\infty$
0,5-0,75	5.58	234	0.20	$\infty$
0,75-1,5	0,82	1100*	0.04	$\infty$
1,5-2	0,82	1773*	0.04	$\infty$
2-3	0,82	2875	0.04	$\infty$
3-6	0,82	$\infty$	0.04	$\infty$

\* interpolerede data mellem målte data fra 0,5-0,75 og 2-3 m u.t.

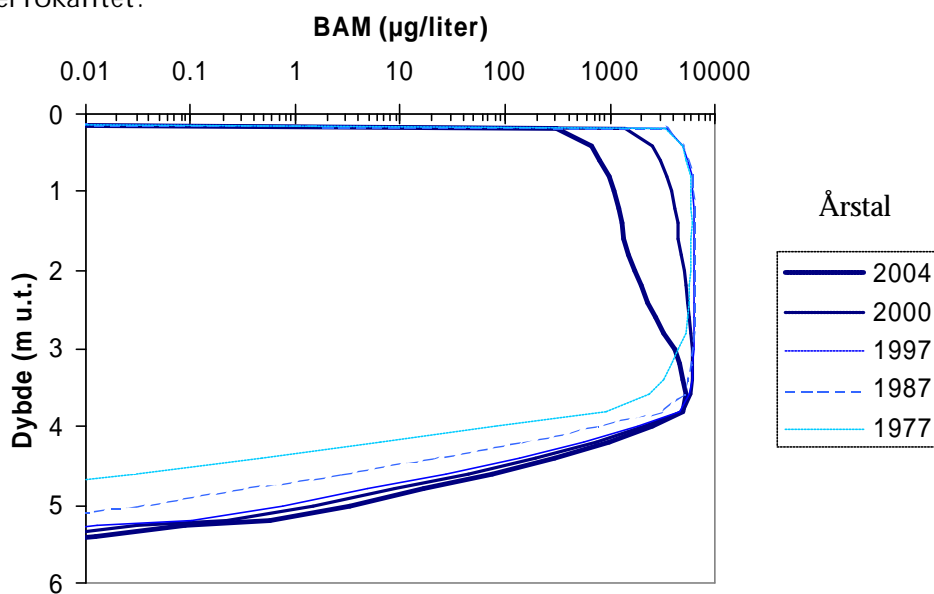
Figur A1. Modeleret indhold af dichlobenil (DCB) i vædskefasen under behandlet areal på lerlokalitet.



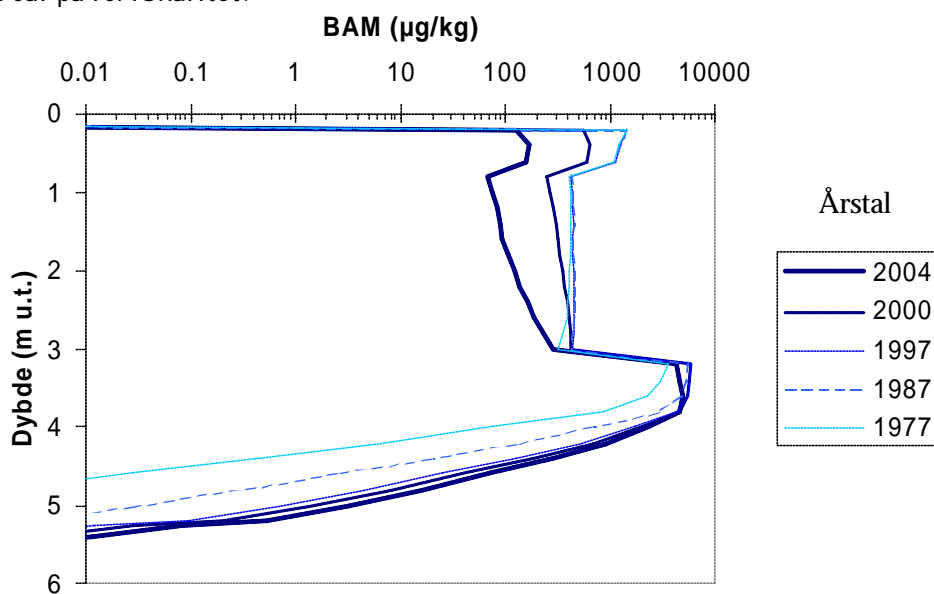
Figur A2. Modeleret indhold af dichlobenil sorberet til jorden under behandlet areal på lerlokalitet



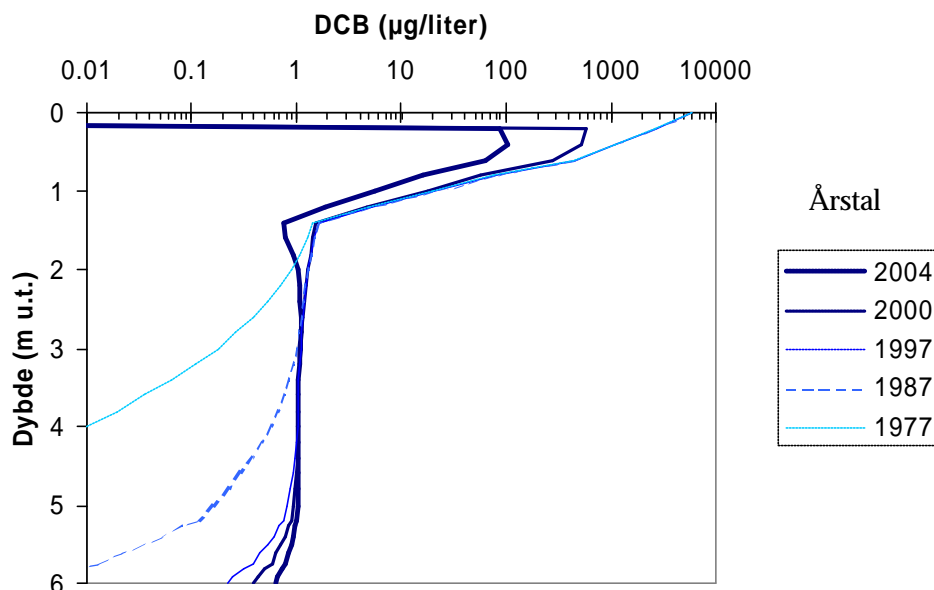
Figur A3. Model leret indhold af BAM i vædskefasen under behandlet areal på lerlokalitet.



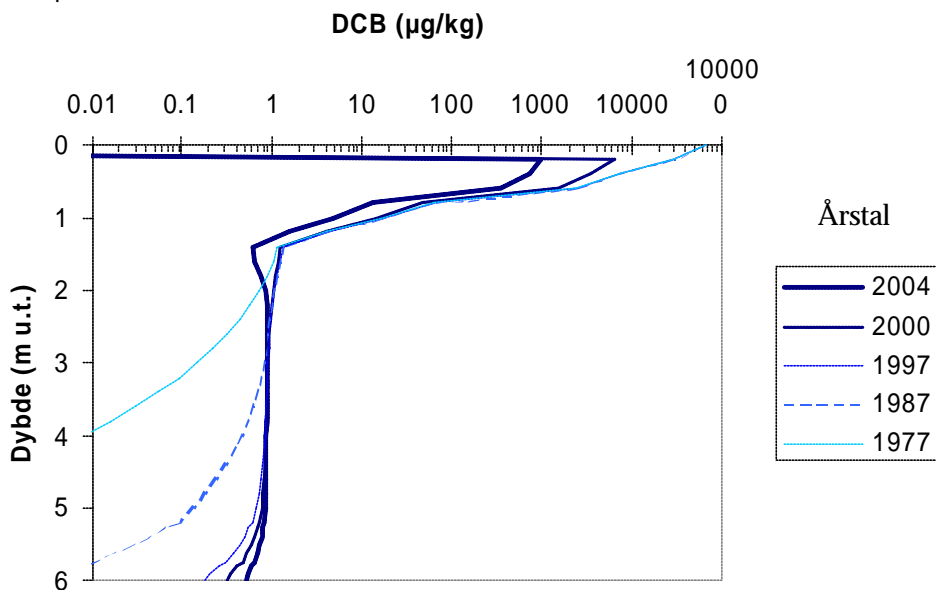
Figur A4. Model leret indhold af BAM sorberet til jorden under behandlet areal på lerlokalitet.



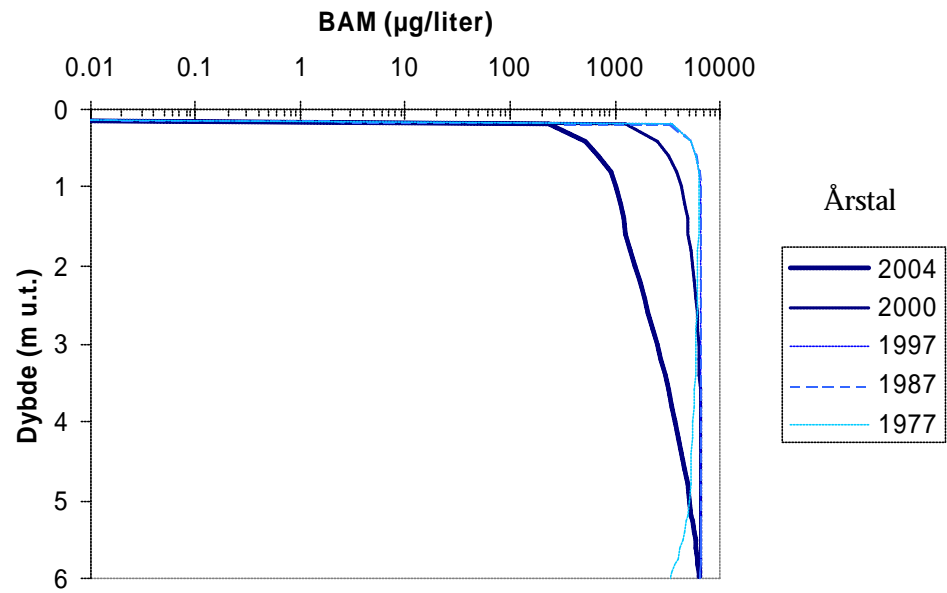
Figur A5. Modeleret indhold af dichlobenil sorberet til jorden under behandlet areal på sandlokalitet



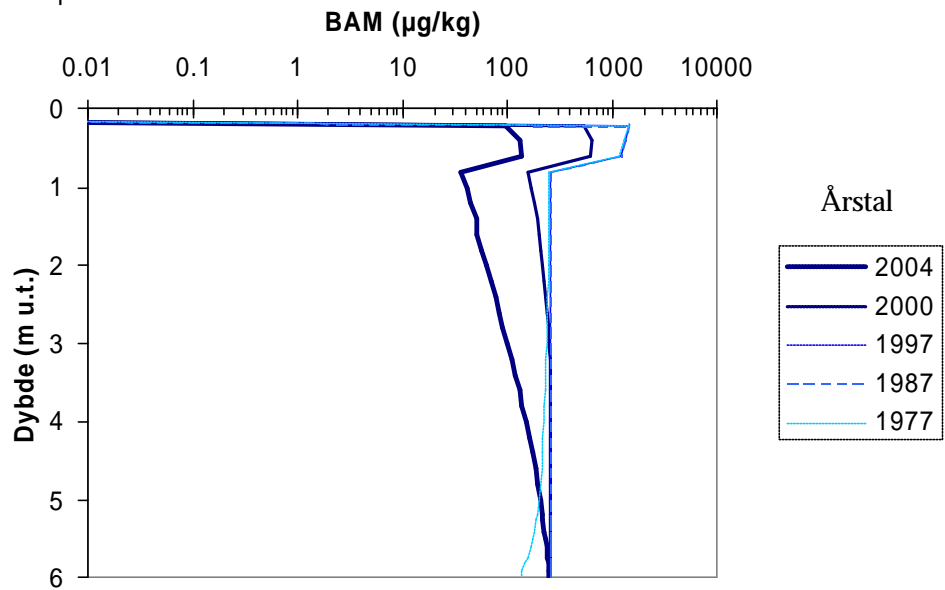
Figur A6. Modeleret indhold af dichlobenil i vædskefasen under behandlet areal på sandlokalitet.



Figur A7: Modeleret indhold af BAM i vædskefasen under behandlet areal på sandlokalitet.



Figur A8: Modeleret indhold af BAM sorberet til jorden under behandlet areal på sandlokalitet





## Bilag B. Oversigt over opsatte inkubationer til undersøgelse af BAMs nedbrydning

Tabel B.1. Oversigt over inkubationer opsat på sandsedimenter til undersøgelse af BAMs nedbrydning

Lokalitet	Dybde (m.u.t.)	Nedbrydningsforsøg (koncentration µg/kg)												
		Ring-mærket					Sidekæde mærket							
		5	20	50	100	1000	1	5	10	50	100	1000	5000	
<b>Eskærhøj</b>	0-0,25	2+1	1	1	2	1+1		2					2	
Eskærhøjvej	0,25-0,50	2			2									
	0,50-0,75	2			2									
	0,75-1,0	2+1	1	1	2	1+1		2					2	
	1,0-1,5	2			2									
	1,5-2,0	2+1	1	1	2	1+1		2					2	
	2,0-2,5	2			2									
	3,0-3,5	2			2									
	6,0-6,5	2			2									
<b>Eskærhøj</b>	0-0,25	2	1		2	1								
Mark	1,5-2,0	2			2									
	2,0-2,5				2									
<b>Eskærhøj</b>	0-0,25	2	1		2	1								
Kløvervænget	0,25-0,50				2									
	0,50-0,75				2									
	0,75-1,0	2	1		2	1								
	1,0-1,5				2									
	1,5-2,0	2			2									
	3,0-3,5				2									
	5,0-5,25				2									
<b>Eskærhøj, 2AB</b>	1.06-2.2 <sup>VF</sup>	2+1			2+1									

Tabel B.2. Oversigt over inkubationer opsat på lersedimenter til undersøgelse af BAMs nedbrydning

Lokalitet	Dybde (m.u.t)	Nedbrydningsforsøg (koncentration µg/kg)											
		Ring-mærket					Sidekæde mærket						
		5	20	50	100	1000	1	5	10	50	100	1000	5000
<b>Søndersø</b>	0-0,25	2	1	1	2	1+1							
Floravænget	0,25-0,50	2			2								
	0,50-1,0	2+1	1	1	2	1+1		2				2	
	1,0-1,5	2			2								
	1,5-2,0	2+1	1	1	2	1+1		2				2	
	2,0-2,5	2			2								
	2,5-3,0	2			2								
	3,0-3,5	2			2								
	3,5-4,0	2			2								
	8,0-8,5 <sup>VF</sup>	2+1			2+1								
<b>Søndersø</b>	0-0,25	2	2		1	1							
Sandvad	0,25-0,50				2								
	0,50-0,75				2								
	0,75-1,0	2	1		2	1							
	1,0-1,5				2								
	1,5-2,0	2			2								
	2,0-2,5				2								
	2,5-3,0				1								
	3,0-3,5				2								
	6,0-6,5				2								
	8,0-8,5				2								
<b>Hvidovre boligfor.</b>													
A-overjord	0-0,05						2	2	2	2	2	2	2
B-overjord	0-0,05						2	2	2	2	2	2	2
C-underjord	0,30						2	2	2	2	2	2	2
<b>Strøby Egede</b>	0-0,25	2+1						2+1					
løbebane	0,25-0,50	2+1											
	0,50-0,75	2+1											
	0,75-1,0	2+1						2+1					
	1,0-1,5	2+1											
<b>Hvidovre</b>	0-0,25	2+1						2+1					
Gartneri (1)	0,25-0,50	2+1											
	0,50-0,75	2+1											
	0,75-1,0	2+1						2+1					
	1,0-1,5	2+1											
<b>Hvidovre Gartneri (2)</b>	1,5-1,65 + 1,87-1,95 <sup>VF</sup>	1			2								
	1,80-1,87 <sup>VF</sup>	1											

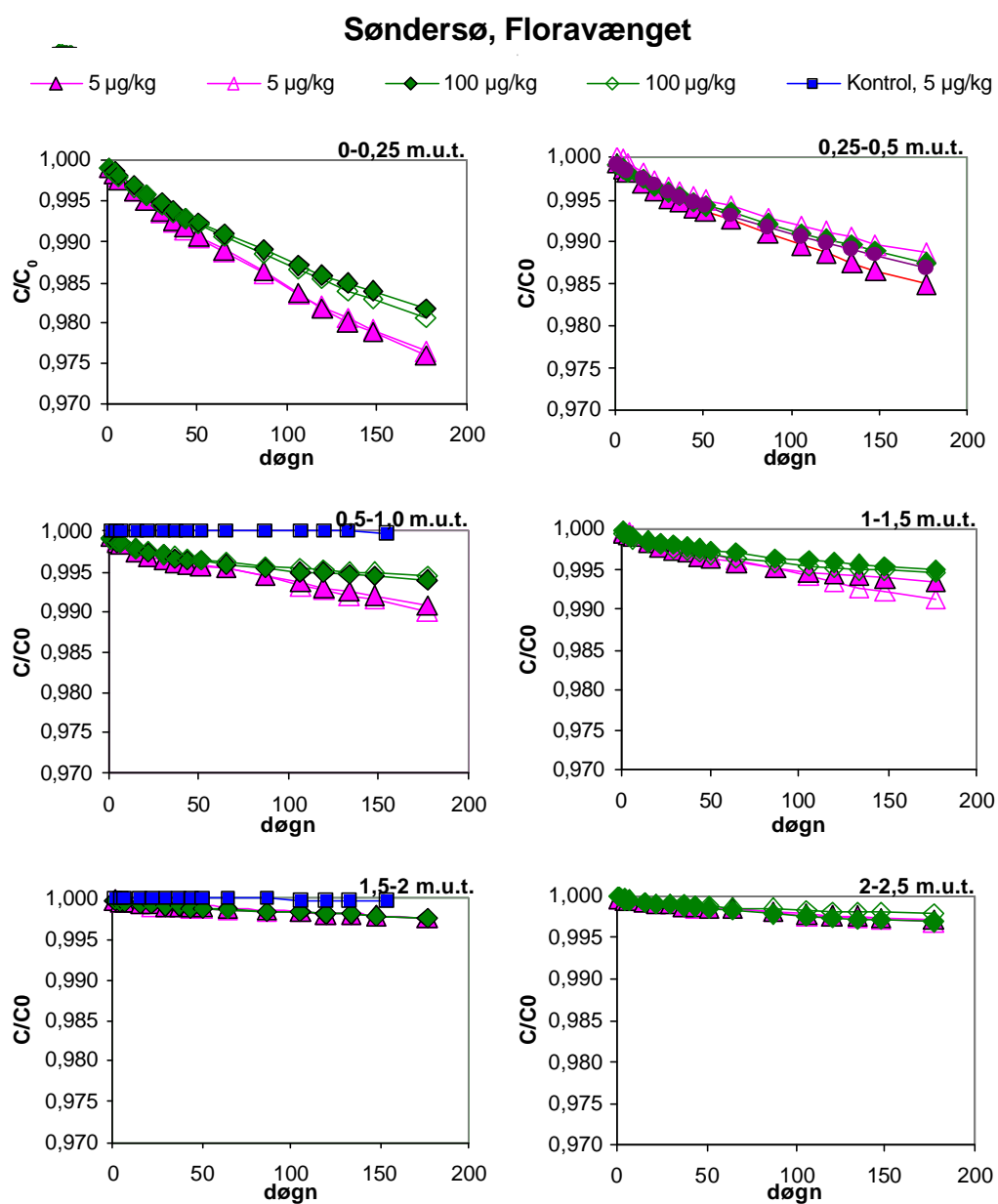
<sup>VF</sup> Vandførende lag, inkubation opsat

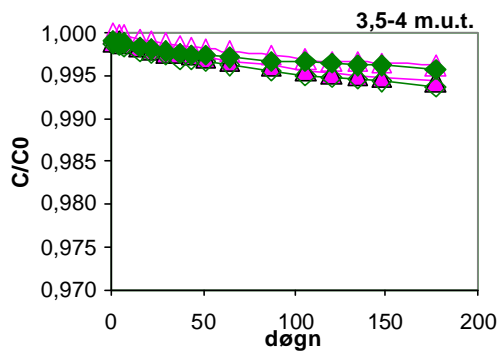
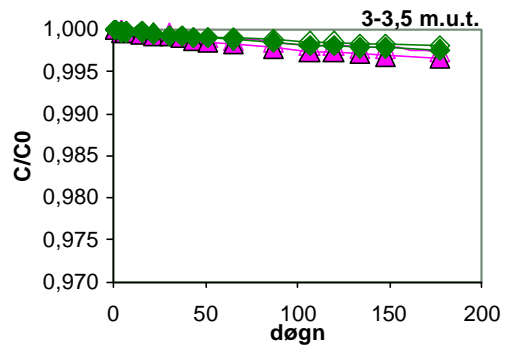
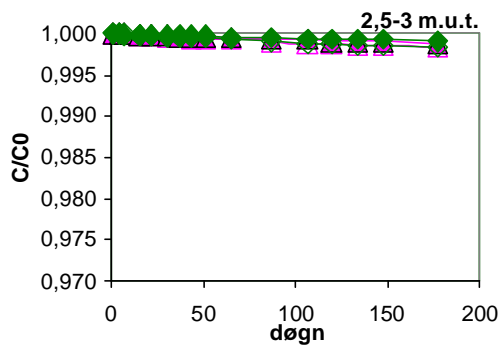


# Bilag C. Data med nedbrydningsforsøg med BAM

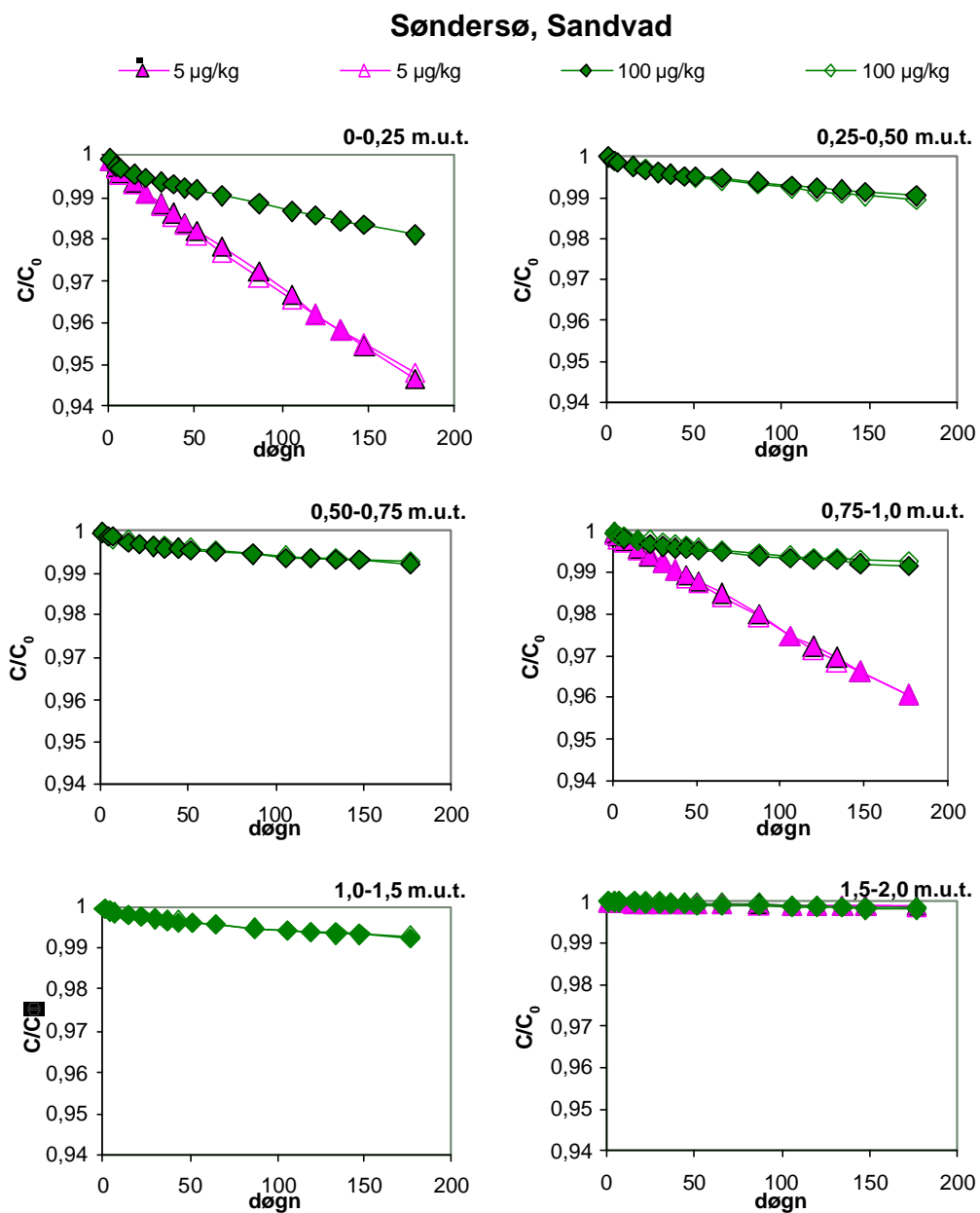
## 1.1 Nedbrydningen af BAM som funktion af dybden

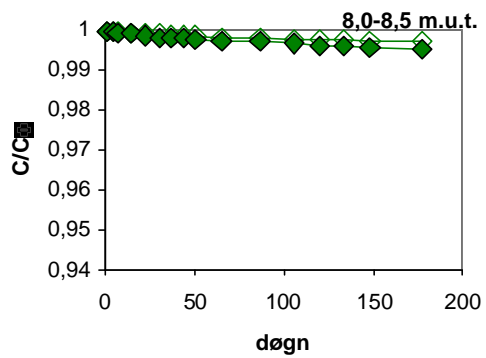
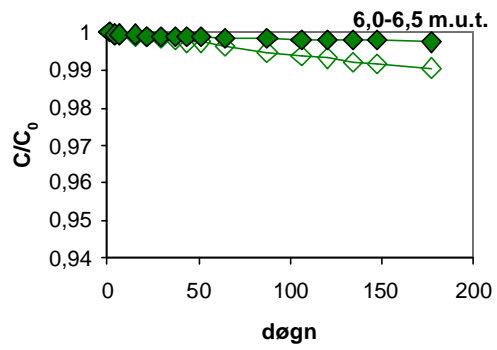
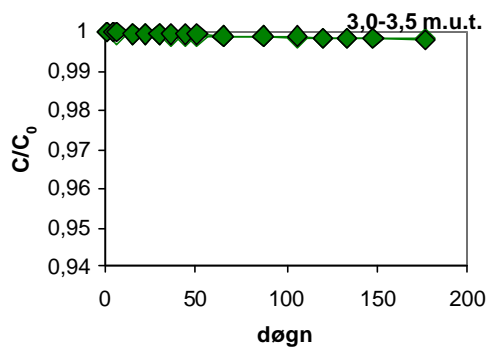
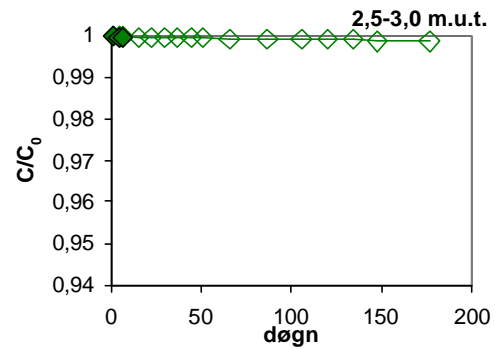
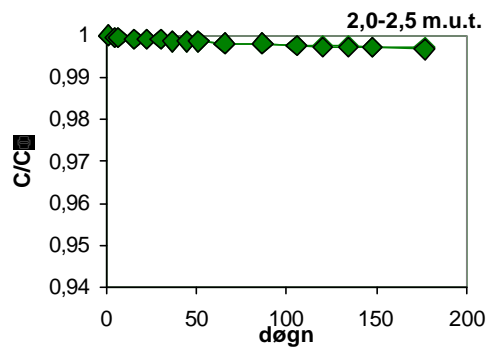
Figur C.1 Nedbrydning af BAM i forskellige dybder i moræner udtaget fra Sønder sø, Floravænget. For hver dybde og koncentration er der dobbeltbestemmelser, mens der kun er enkeltbestemte kontrolbatch i udvalgte dybder.



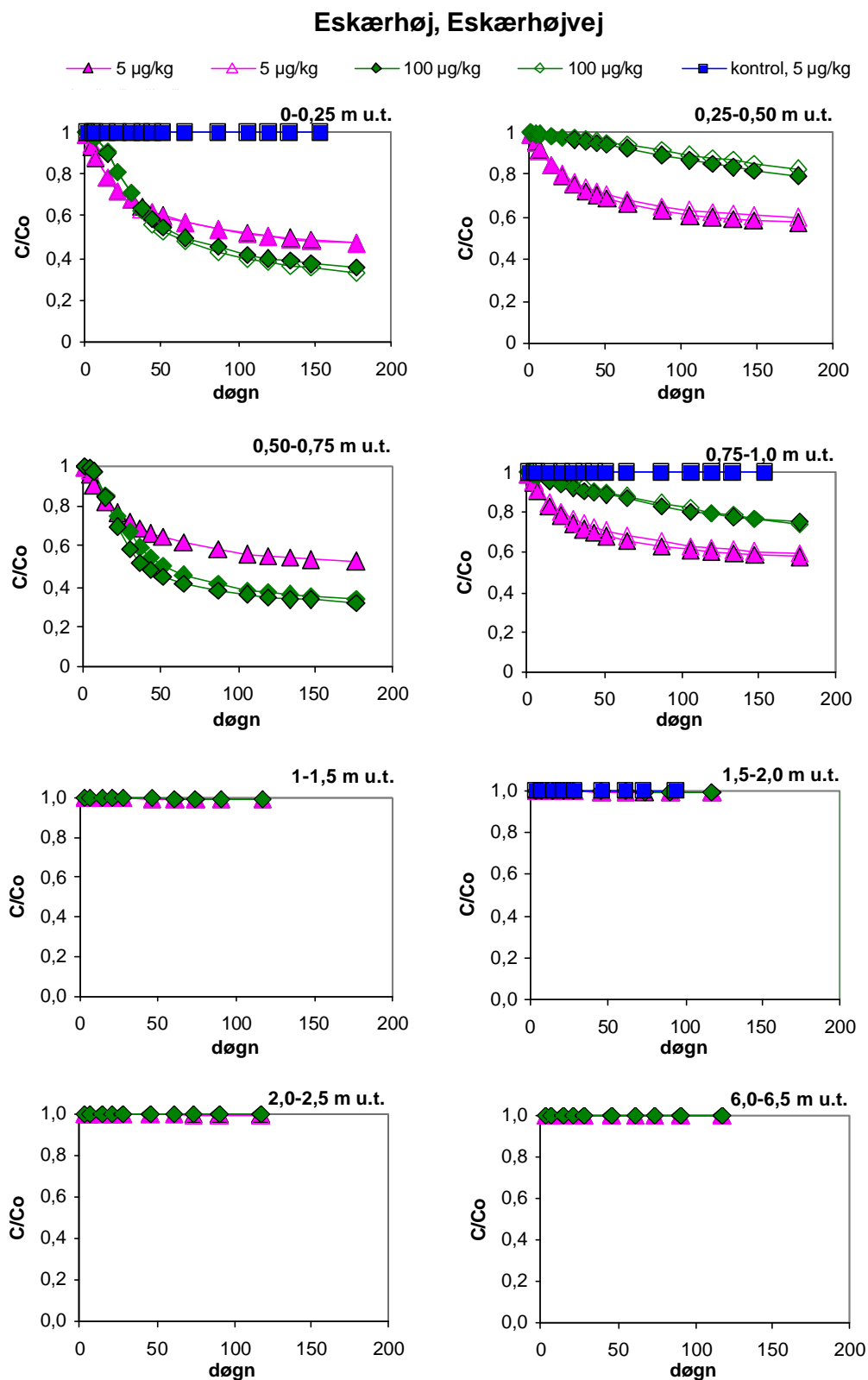


Figur C.2 Nedbrydning af BAM i forskellige dybder i moræner udtaget fra Sønder sø, Sandvad. For hver dybde og koncentration er der dobbeltbestemmelser.



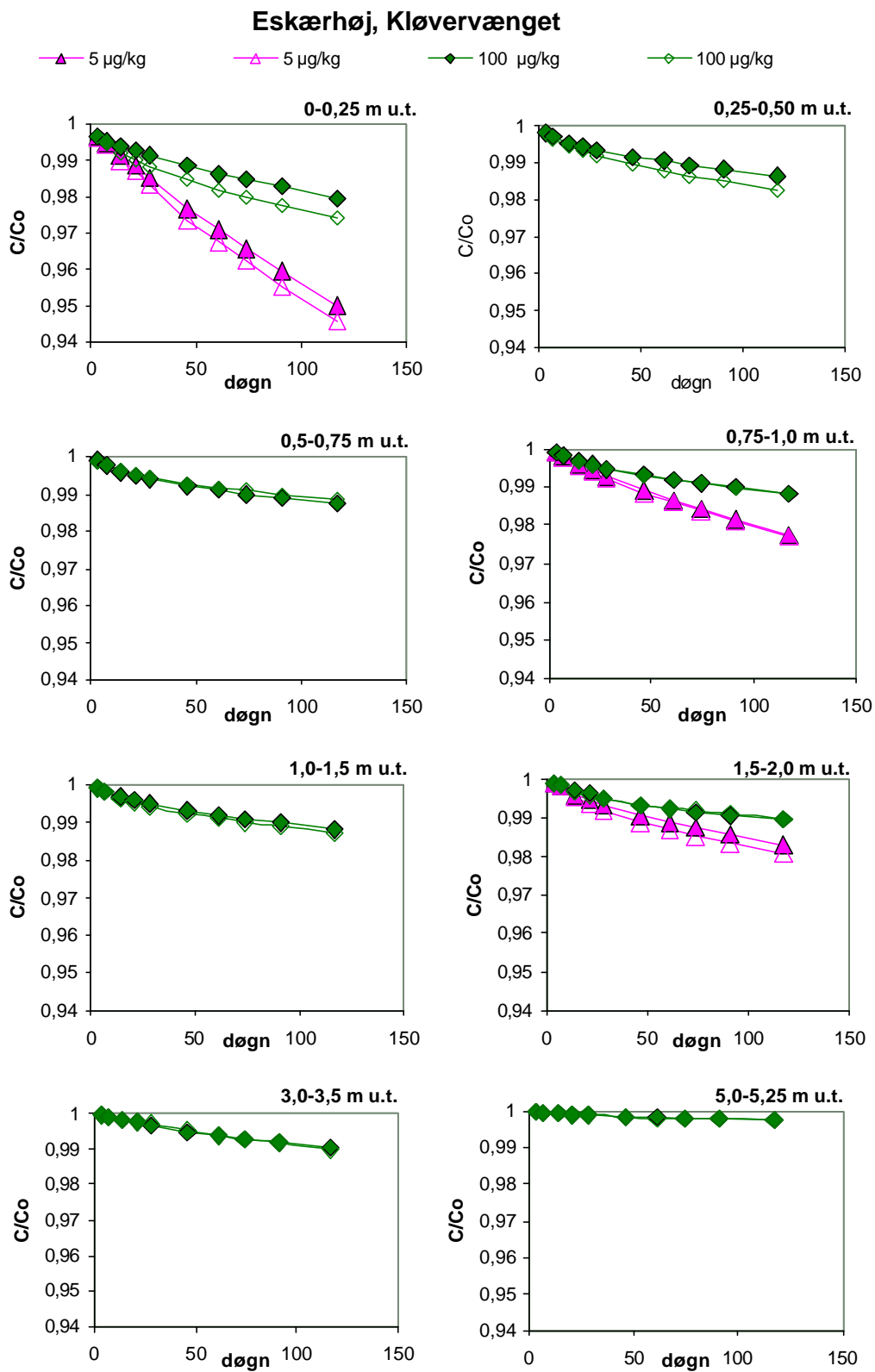


Figur C.3 Nedbrydning af BAM i forskellige dybder i smeltvandssand udtaget fra Eskærhøj, Eskærhøjvej. For hver dybde og koncentration er der dobbeltbestemmelser, mens der kun er enkeltbestemte kontrolbatch i udvalgte dybder.



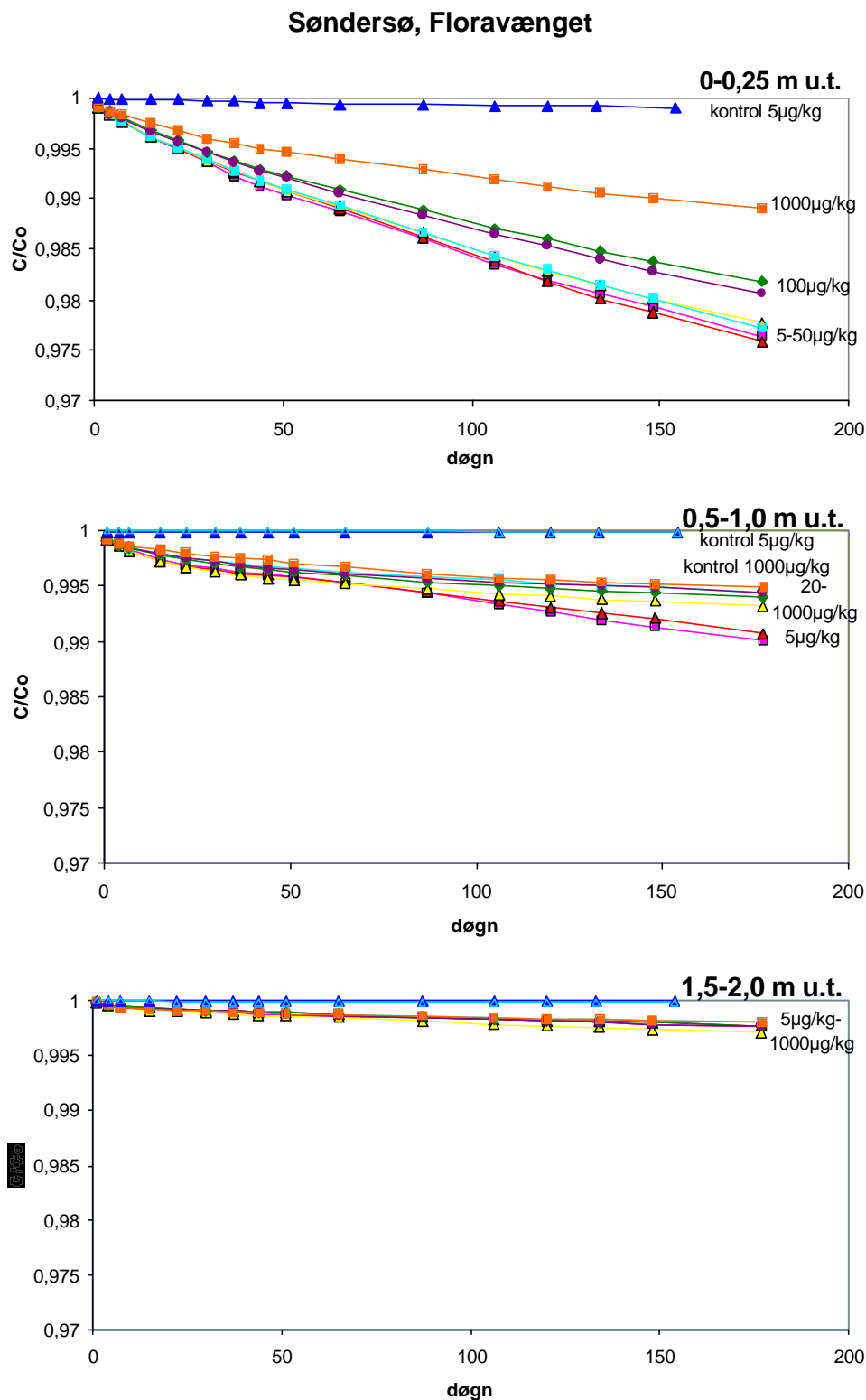
”s

Figur C.4 Nedbrydning af BAM i forskellige dybder i smeltevandsand udtaget fra Eskærhøj, Klørvænget. For hver dybde og koncentration er der dobbeltbestemmelser.



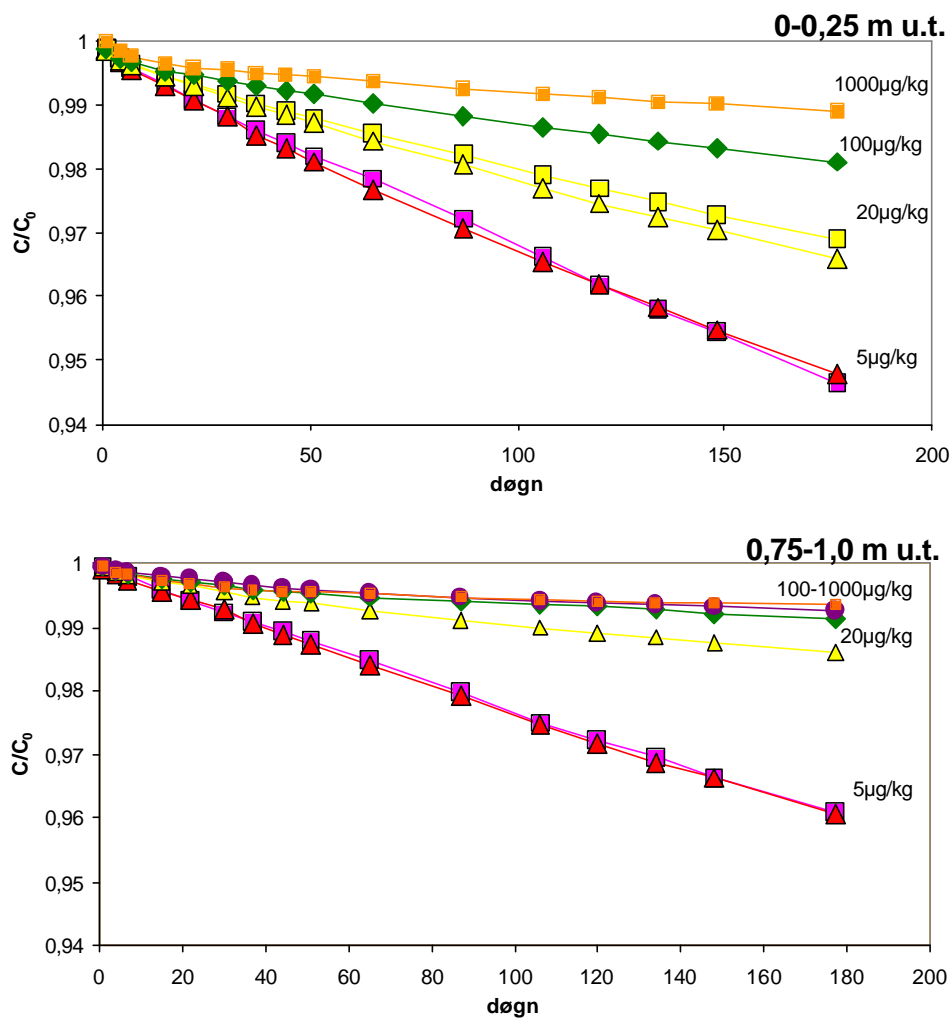
## 1.2 Udgangskoncentrationens betydning for BAM nedbrydning

Figur C.5 Nedbrydning af BAM i tre dybder med forskellige koncentrationer i moræner udtaget fra Søndersø, Floravænget. Der er dobbeltbestemmelser for 5 og 100 µg/kg, mens resten er enkeltbestemmelser.



Figur C.6 Nedbrydning af BAM i to dybder med forskellige koncentrationer i moræner udtaget fra Søndersø, Sandvad. Der er dobbeltbestemmelser for 5 og henholdsvis 20 og 100 µg/kg, mens resten er enkeltbestemmelser.

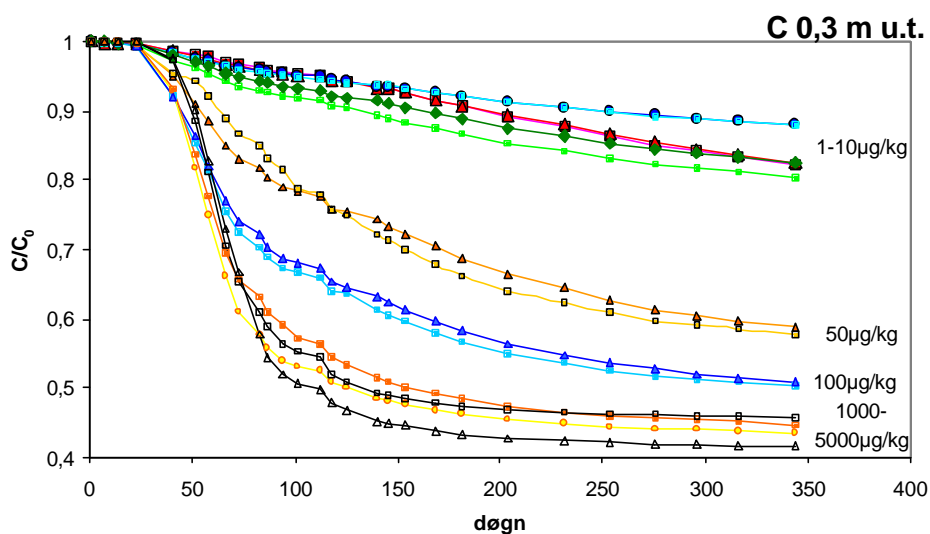
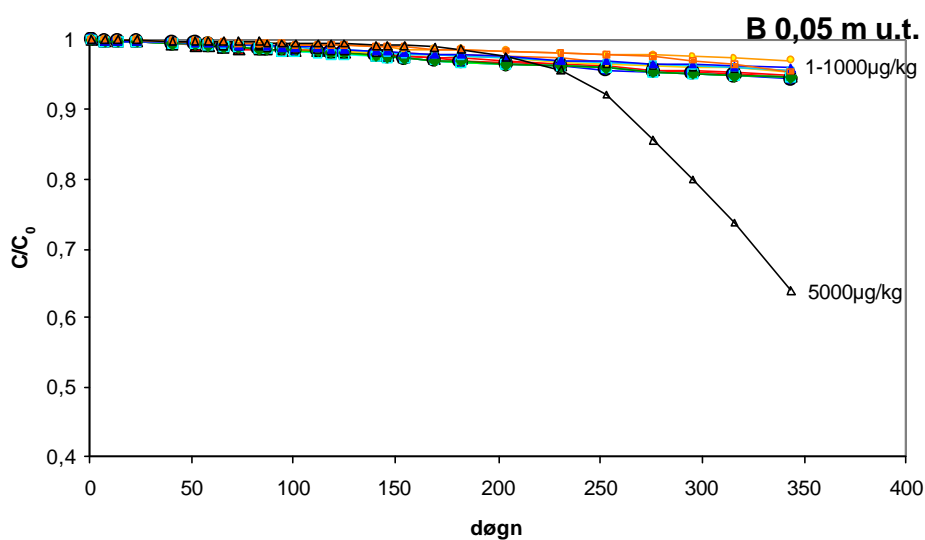
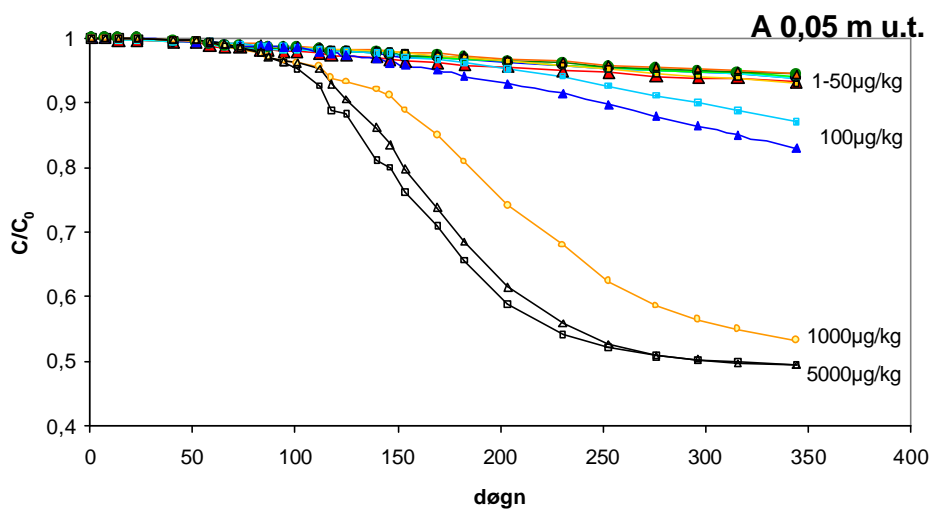
### Søndersø, Sandvad





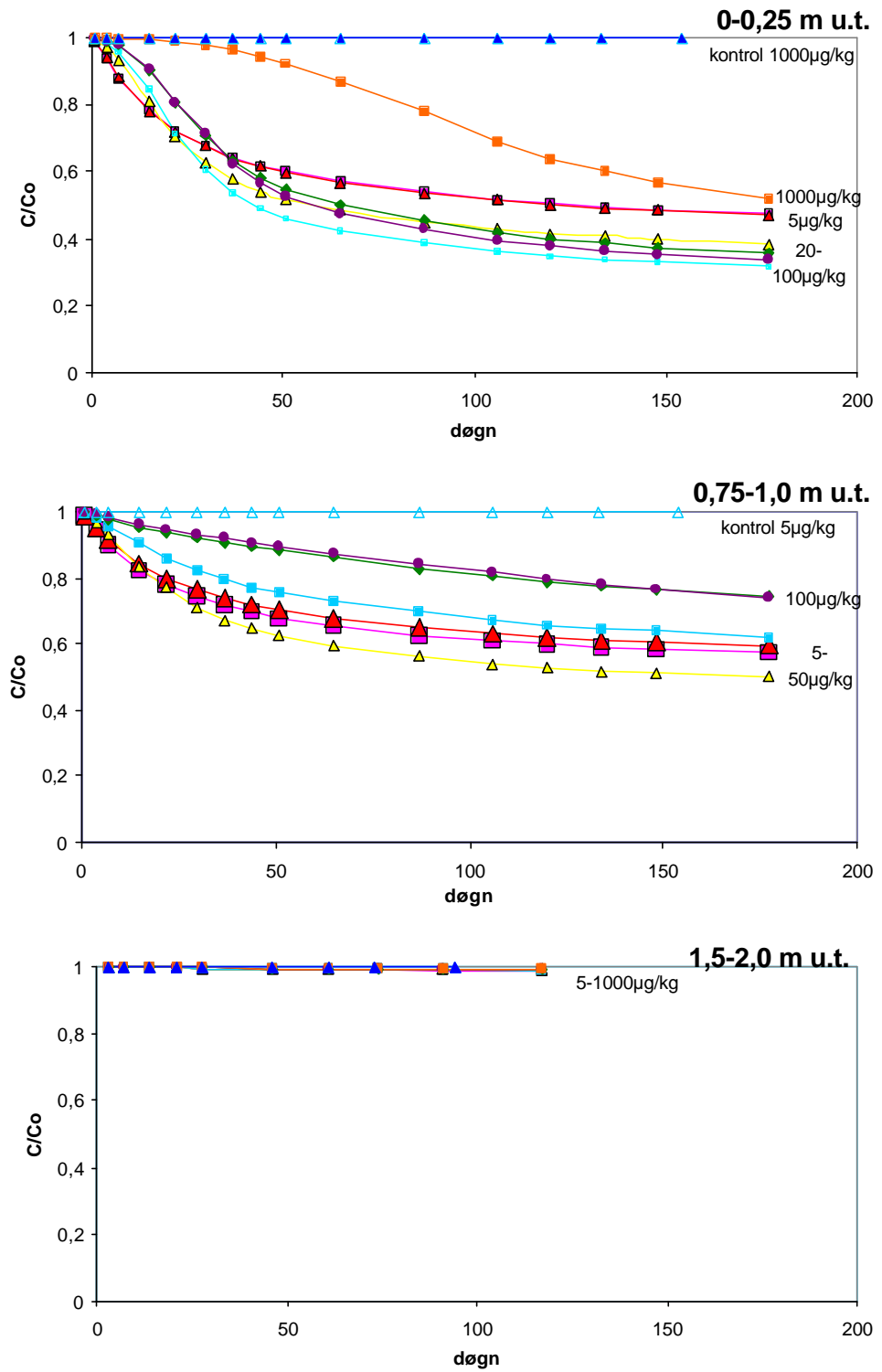
Figur C.7 Nedbrydning af BAM med forskellige koncentrationer i moræneler udtaget fra Hvidovre, boligforening. Der er dobbeltbestemmelser for samtlige koncentrationer.

### Hvidovre, boligforening



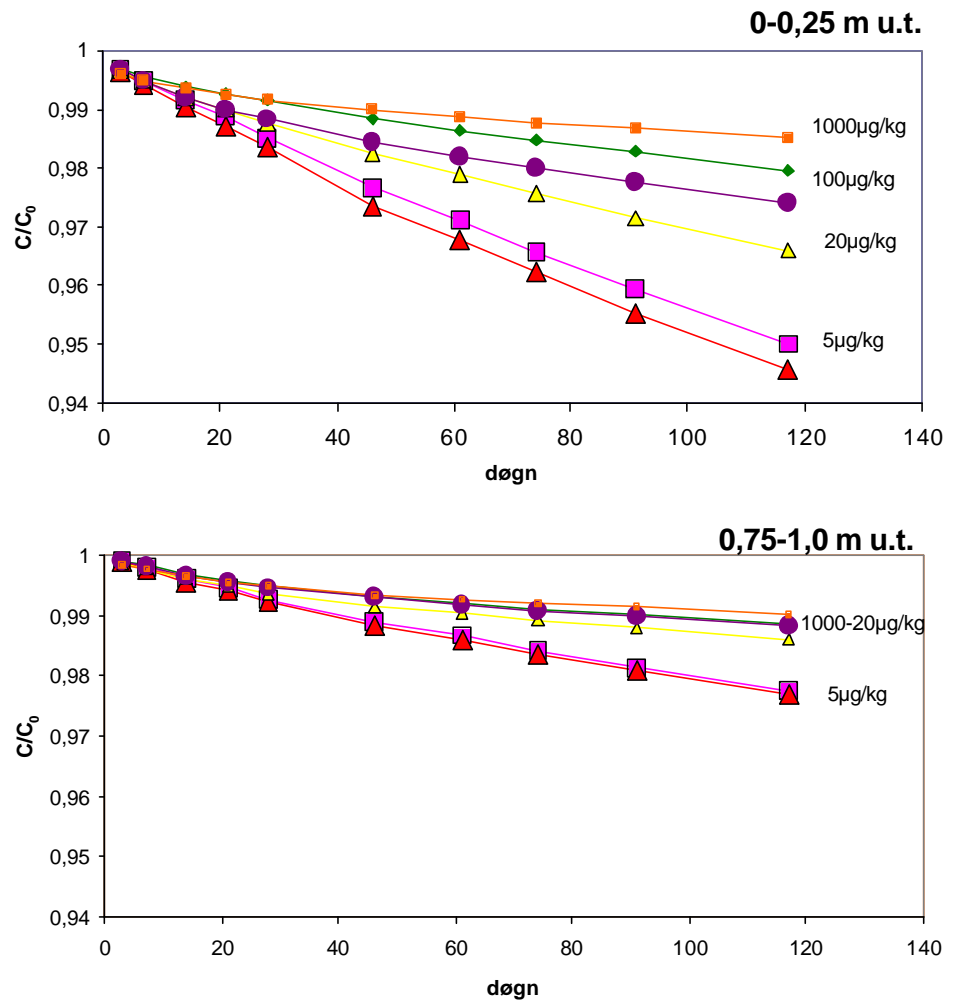
Figur C.8 Nedbrydning af BAM i tre dybder med forskellige koncentrationer i smeltevandsand udtaget fra Eskærhøj, Eskærhøjvej. Der er dobbeltbestemmelser for 5 og 100 µg/kg, mens resten er enkeltbestemmelser.

### Eskærhøj, Eskærhøjvej



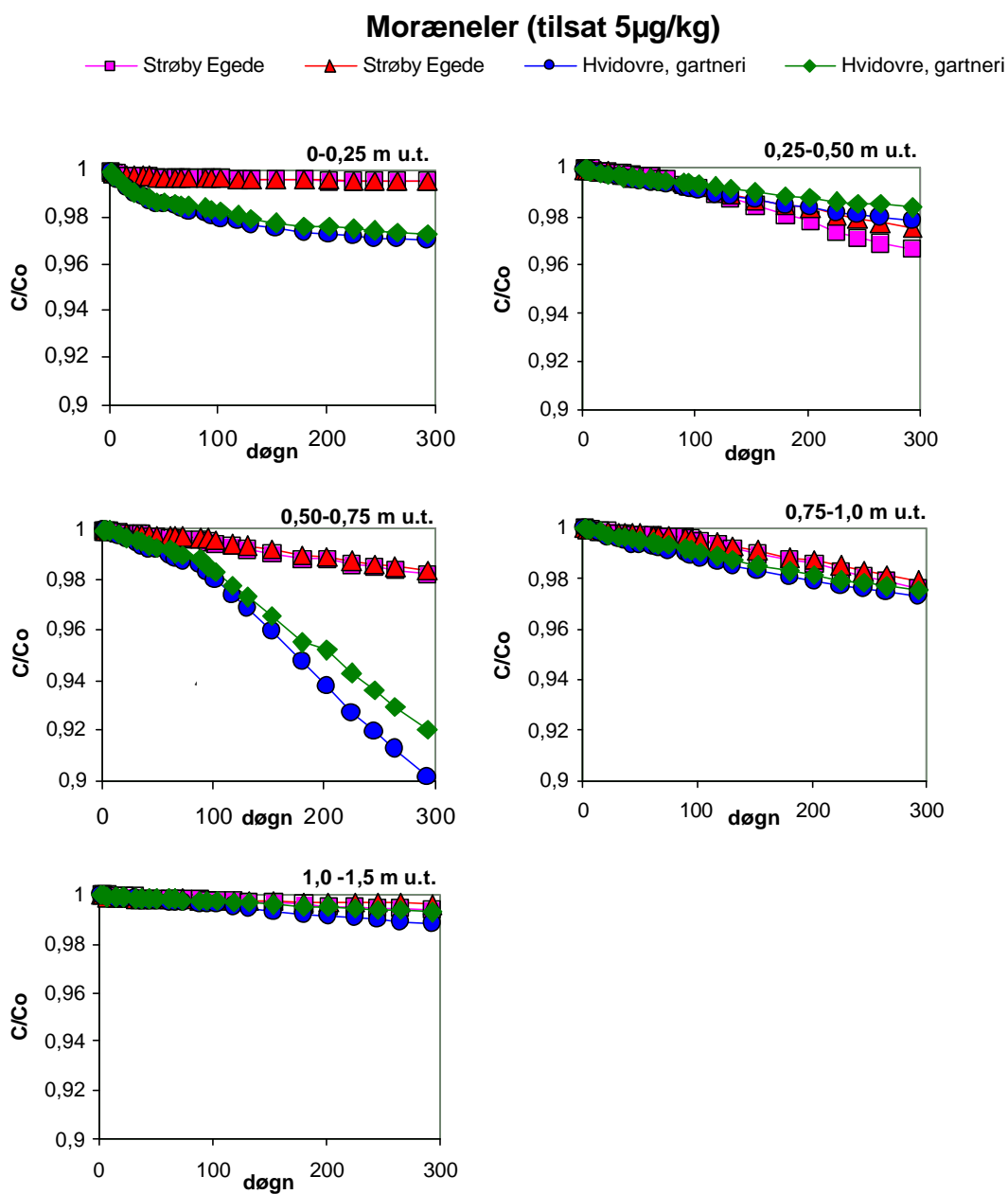
Figur C.9 Nedbrydning af BAM i to dybder med forskellige koncentrationer i smeltevandsand udtaget fra Eskærhøj, Klørvænget. Der er dobbeltbestemmelser for 5 og henholdsvis 20 og 100 µg/kg, mens resten er enkeltbestemmelser.

### Eskærhøj, Klørvænget



### 1.3 Variation mellem lokaliteter

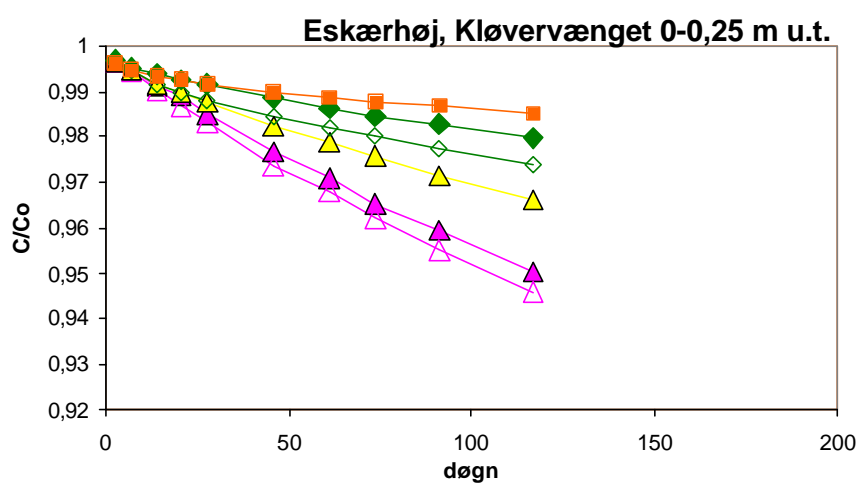
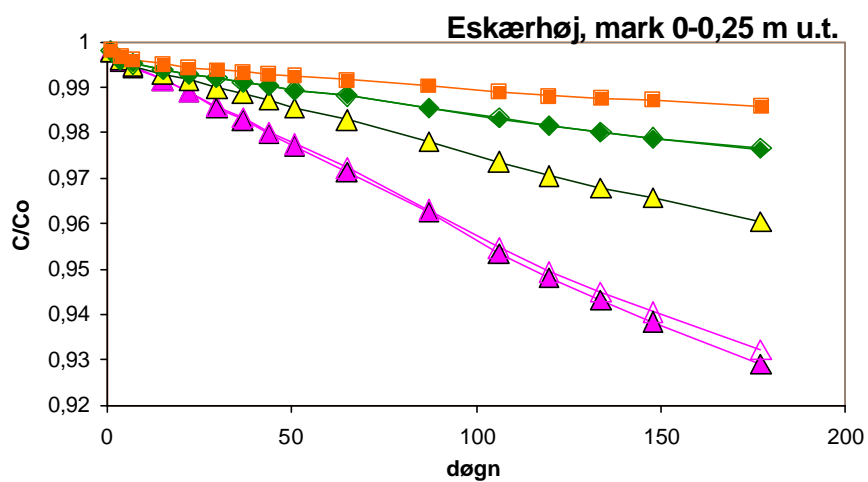
Figur C.10 Nedbrydning af BAM I forurenede moræner fra Strøby Egede og Hvidovre gartneri.



Figur c.11 Nedbrydning af BAM i uforurenat smeltevandssand fra to steder i Eskærhøj (mark og Klørvænget)

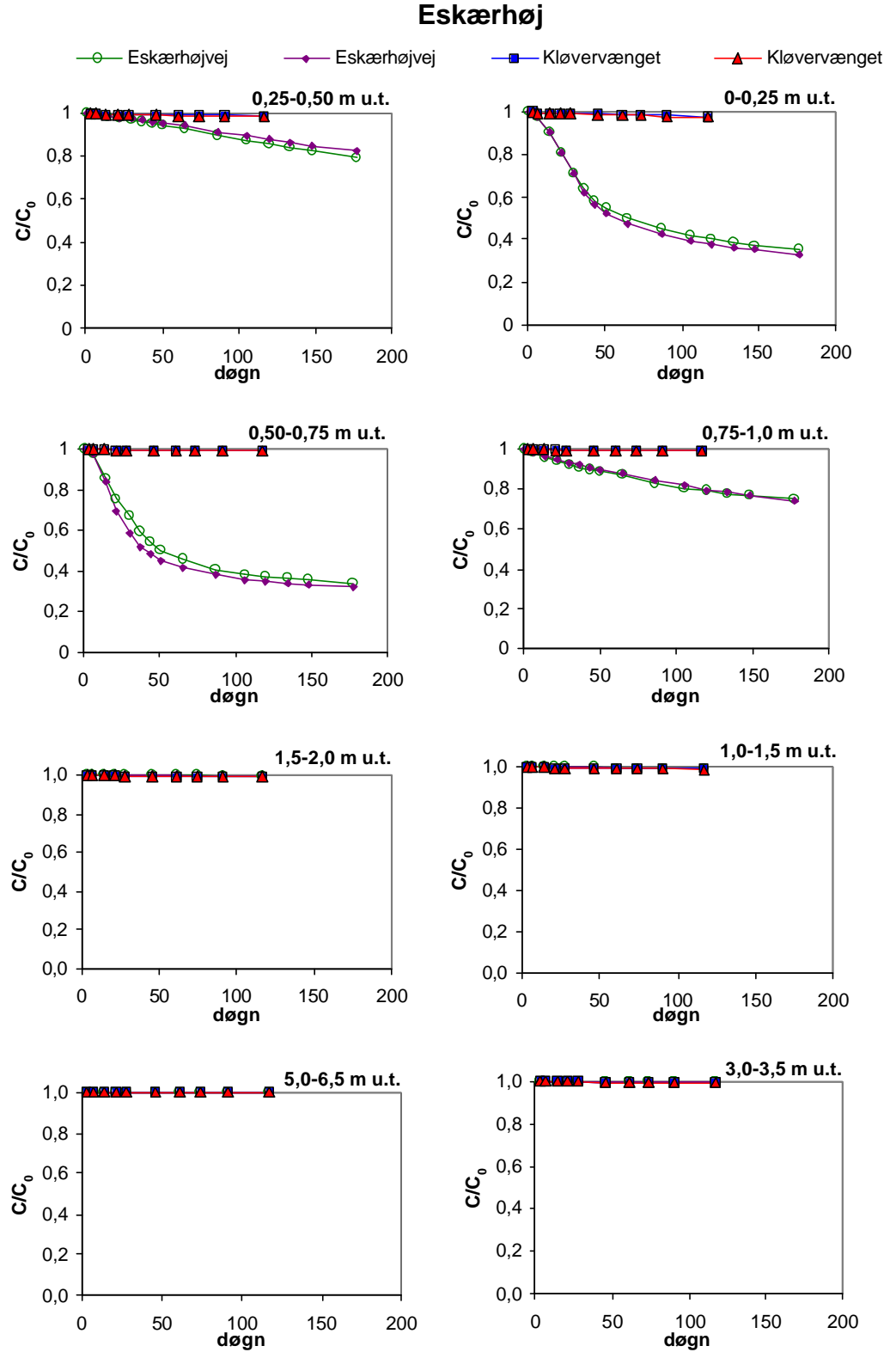
### Smeltevandssand

▲ 5 µg/kg    ▲ 5 µg/kg    ▲ 20 µg/kg    ◆ 100 µg/kg    ◆ 100 µg/kg    ■ 1000 µg/kg



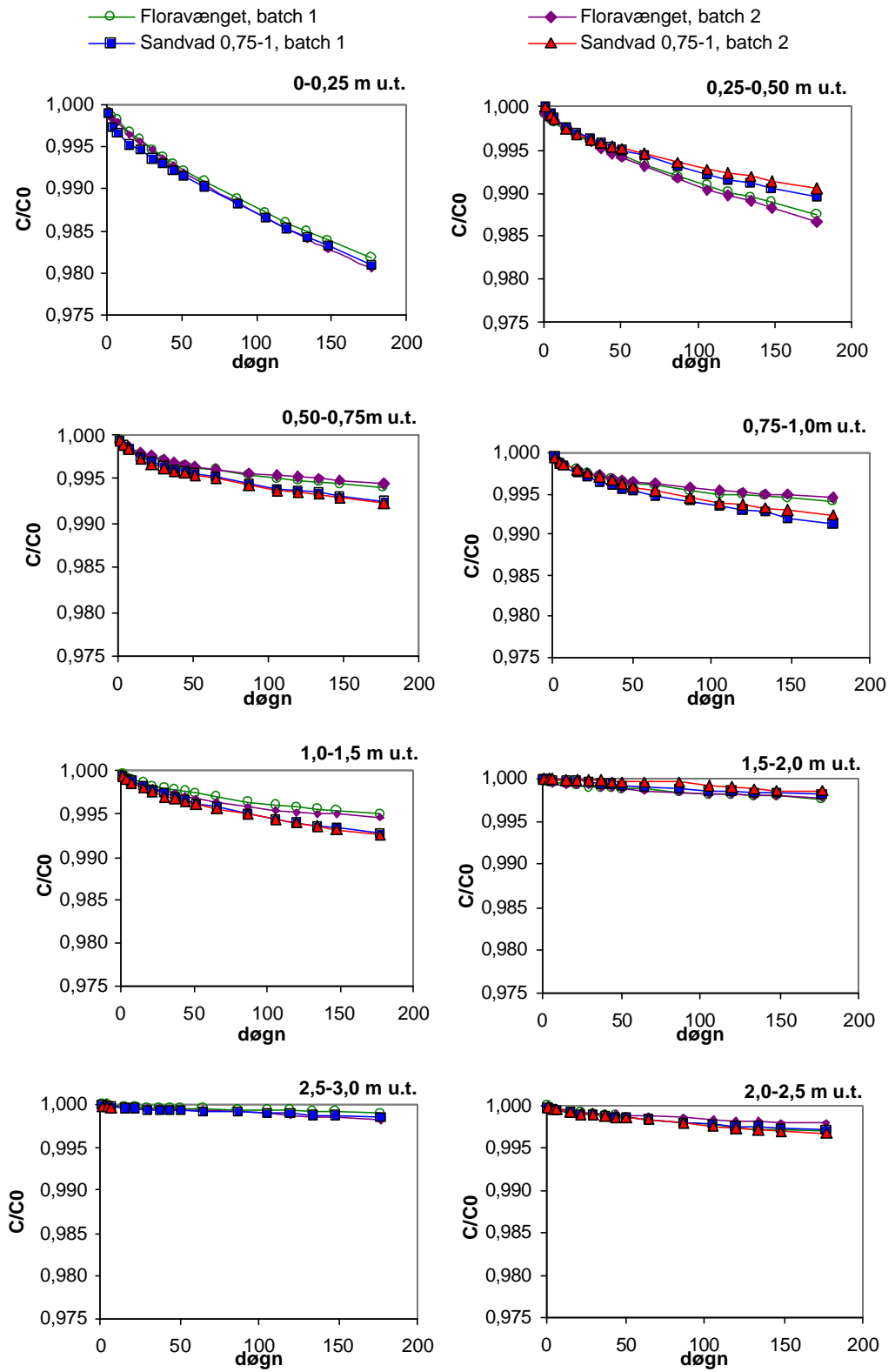
## 1.4 Mikrobiel adaptation

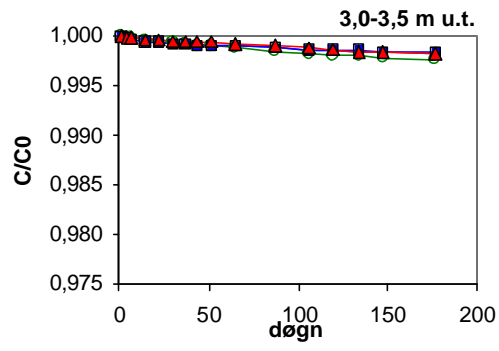
Figur c.12 Nedbrydning af BAM i smeltevandssand fra to steder i Eskærhøj, hvor Eskærhøjvej (ES) er et forurenet sediment, mens Kløverbænget (KV) er uforurenet.



Figur c.13 Nedbrydning af BAM i moræneler fra Sønderlø, hvor Florevænget er et tidligere forurenat sediment, mens Sandvad er uforurenat.

### Sønderlø (tilsat 100 µg/kg)



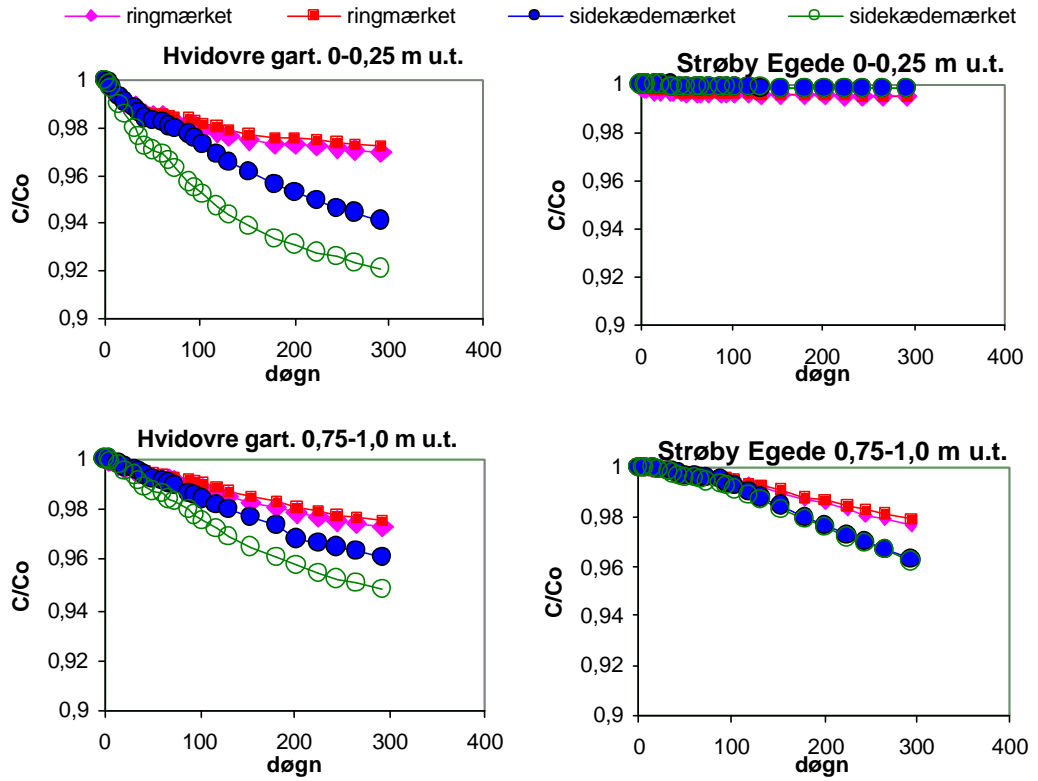




## 1.5 Nedbrydningsveje

Figur c.14 Nedbrydning af ring- og sidekædemærket BAM i moræneler Hvidovre gartneri og Strøby Egede

### Moræneler

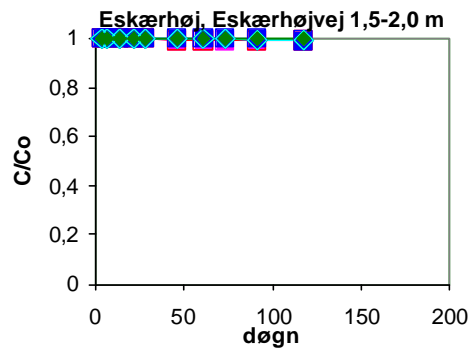
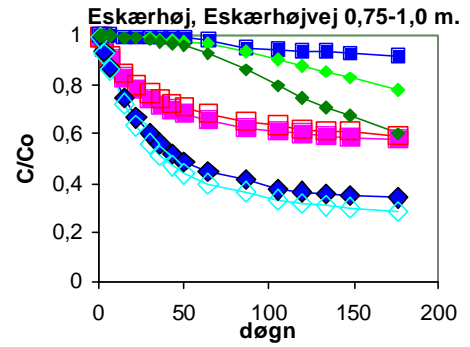
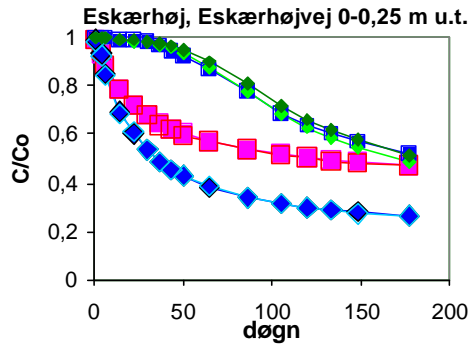


Figur c.15 Nedbrydning af ring- og sidekædemærket BAM i smeltevandsand fra Eskærhøj, Eskærhøjvej.

### Smeltevandsand

- ringmærket, 5 µg/kg
- ringmærket, 1000 µg/kg
- ◇ sidekædemærket, 5 µg/kg
- ◇ sidekædemærket, 1000 µg/kg

- ringmærket, 5 µg/kg
- ◇ sidekædemærket, 5 µg/kg
- ◇ sidekædemærket, 1000 µg/kg



# Bilag D. Nedbrydningskonstanter og halveringstider

Tabel D.1 Nedbrydningskonstanter ( $k_1$ ) og halveringstider ( $T_{1/2}$ ) for inkubationer opsat på forurenede sandsediment fra Eskærhøj, Eskærhøjvej. Tiden er den benyttede afskæringstid for beregning af  $k_1$ .

Eskærhøj, Eskærhøjvej								
Dybde (m.u.t.)	Mærkning	Konc. tilsat ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Inkubation Tid (døgn)	Rate $k_1$ ( $\text{døgn}^{-1}$ )	std. afv. ( $\text{døgn}^{-1}$ )	$T_{1/2}$ (år)	std. Afv. (år)	
0-0,25	Ring	5	Batch 1	51	-1,19E-02	6,96E-04	0,16	0,03
		5	Batch 2	51	-1,20E-02	6,83E-04	0,16	0,03
		20	Batch 1	44	-1,47E-02	4,98E-04	0,13	0,01
		50	Batch 1	65	-1,50E-02	7,03E-04	0,13	0,01
		100	Batch 1	51	-1,13E-02	6,31E-04	0,17	0,03
		100	Batch 2	51	-1,17E-02	7,30E-04	0,16	0,04
		1000	Batch 1	37-148	-4,96E-03	1,27E-04	0,38	0,04
	Side	5	Batch 1	51	-1,95E-02	8,61E-04	0,10	0,01
		5	Batch 2	51	-1,95E-02	9,11E-04	0,10	0,01
		1000	Batch 1	51-177	-5,55E-03	1,39E-04	0,34	0,03
		1000	Batch 2	44-177	-4,98E-03	1,41E-04	0,38	0,04
	0,25-0,50	Ring	5	Batch 1	51	-8,53E-03	4,17E-04	0,22
5			Batch 2	51	-8,07E-03	4,71E-04	0,24	0,07
100			Batch 1	177	-1,30E-03	1,18E-05	1,47	0,07
100			Batch 2	177	-1,05E-03	1,19E-05	1,80	0,15
0,50-0,75	Ring	5	Batch 1	51	-9,98E-03	4,73E-04	0,19	0,03
		5	Batch 2		mangler			
		100	Batch 1	51	-1,33E-02	6,13E-04	0,14	0,02
		100	Batch 2	51	-1,61E-02	9,54E-04	0,12	0,02
0,75-1,0	Ring	5	Batch 1	51	-8,93E-03	5,40E-04	0,21	0,06
		5	Batch 2	51	-8,05E-03	4,56E-04	0,24	0,07
		20	Batch 1	51	-1,03E-02	3,32E-04	0,18	0,01
		50	Batch 1	51	-5,95E-03	1,49E-04	0,32	0,02
		100	Batch 1	177	-1,94E-03	6,57E-05	0,98	0,41
		100	Batch 2	177	-1,86E-03	3,90E-05	1,02	0,17
		1000	Batch 1		mangler			
	Side	5	Batch 1	51	-1,60E-02	5,87E-04	0,12	0,01
		5	Batch 2	51	-1,82E-02	6,54E-04	0,10	0,01
		1000	Batch 1	37-177	-1,62E-03	8,33E-05	1,18	1,34
		1000	Batch 2	37-177	-3,50E-03	1,18E-04	0,54	0,12

Eskærhøj, Eskærhøjvej								
Dybde	Mærkning	Konc. til- sat	Inkubation	Tid	Rate k1	std. afv.	T½	std. Afv.
(m.u.t.)		(µg/kg)		(døgn)	(døgn <sup>-1</sup> )	(døgn <sup>-1</sup> )	(år)	(år)
1-1,5	Ring	5	Batch 1	117	-9,12E-05	3,83E-06	21	279
		5	Batch 2	117	-1,00E-	3,82E-06	19	188
		100	Batch 1	117	-6,83E-05	3,74E-06	28	848
		100	Batch 2	117	-6,70E-05	3,57E-06	28	833
1,5-2,0	Ring	5	Batch 1	117	-9,85E-05	1,43E-06	19	29
		5	Batch 2	117	-7,39E-05	3,41E-06	26	513
		20	Batch 1	91	-7,89E-05	7,02E-06	24	1.675
		50	Batch 1	91	-8,65E-05	5,05E-06	22	602
		100	Batch 1	117	-5,75E-05	2,86E-06	33	983
		100	Batch 2	117	-6,20E-05	2,23E-06	31	444
	Side	1000	Batch 1	21-91	-2,44E-05	2,09E-06	78	16.066
		5	Batch 1	117	-4,57E-05	5,47E-07	42	90
		5	Batch 2	117	-5,09E-05	7,70E-07	37	116
		1000	Batch 1	117	-1,81E-05	3,75E-07	105	1.732
2-2,5	Ring	1000	Batch 2	117	-2,30E-05	4,30E-07	83	872
		5	Batch 1	117	-3,60E-05	7,32E-07	53	419
		5	Batch 2	117	-5,79E-05	7,89E-07	33	73
		100	Batch 1	117	-3,58E-05	2,38E-06	53	4.566
3-3,5	Ring	100	Batch 2	117	-4,12E-05	3,07E-06	46	4.292
		5	Batch 1	117	-3,35E-05	1,06E-06	57	1.165
		5	Batch 2	117	-2,41E-05	1,24E-06	79	5.996
		100	Batch 1	117	-3,09E-05	2,50E-06	61	8.958
6-6,5	Ring	100	Batch 2	117	-2,26E-05	1,36E-06	84	9.315
		5	Batch 1	117	-1,61E-05	6,71E-07	118	8.908
		5	Batch 2	117	-1,82E-05	6,53E-07	104	5.088
		100	Batch 1	117	-2,32E-05	1,27E-06	82	7.311
		100	Batch 2	117	-1,87E-05	9,60E-07	101	9.827

Tabel D.2 Nedbrydningskonstanter ( $k_1$ ) og halveringstider ( $T_{1/2}$ ) for inkubationer opsat på forurennet lersediment fra Hvidovre boligforening, Strøby Egede samt Hvidovre gartneri (1). Tiden er den benyttede afskæringstid for beregning af  $k_1$ .

Hvidovre boligforening (A)								
Dybde (m.u.t.)	Mærkning	Konc. tilsat ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Inkubation Tid (døgn)	Rate $k_1$ ( $\text{døgn}^{-1}$ )	std. afv. ( $\text{døgn}^{-1}$ )	$T_{1/2}$ (år)	std. Afv. (år)	
0-0,25	Side	1	Batch 1		mangler			
		1	Batch 2	316	-2,14E-04	2,04E-06	8,9	2,6
		5	Batch 1	316	-1,81E-04	1,95E-06	10	4,6
		5	Batch 2	316	-1,83E-04	1,75E-06	10	3,6
		10	Batch 1	316	-1,73E-04	2,26E-06	11	7,6
		10	Batch 2	316	-1,70E-04	1,89E-06	11	5,7
		50	Batch 1	316	-1,54E-04	2,99E-06	12	21
		50	Batch 2	316	-1,82E-04	4,77E-06	10	27
		100	Batch 1	231-316	-6,76E-04	4,45E-06	2,8	0,1
		100	Batch 2	154-316	-7,31E-04	2,08E-05	2,6	2,0
		1000	Batch 1	154-317	-3,20E-03	1,25E-04	0,6	0,2
		1000	Batch 2		mangler			
		5000	Batch 1	94-316	-3,64E-03	2,01E-04	0,5	0,3
		5000	Batch 2	101-316	-3,75E-03	1,92E-04	0,5	0,2
Hvidovre, boligforening (B)								
Dybde	Mærkning	Konc. tilsat ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Inkubation Tid (døgn)	Rate $k_1$ ( $\text{døgn}^{-1}$ )	std. afv. ( $\text{døgn}^{-1}$ )	$T_{1/2}$ (år)	std. Afv. (år)	
0-0,25	Side	1	Batch 1	316	-1,59E-04	1,17E-06	12	2,8
		1	Batch 2	316	-1,54E-04	9,58E-07	12	2,2
		5	Batch 1	316	-1,69E-04	1,74E-06	11	4,9
		5	Batch 2	316	-1,70E-04	1,45E-06	11	3,3
		10	Batch 1	316	-1,67E-04	1,47E-06	11	3,7
		10	Batch 2	316	-1,66E-04	1,56E-06	11	4,2
		50	Batch 1	316	-1,26E-04	1,22E-06	15	7,8
		50	Batch 2	316	-1,34E-04	2,24E-06	14	20
		100	Batch 1	316	-2,28E-04	1,57E-06	8,3	1,2
		100	Batch 2	316	-1,21E-04	1,64E-06	16	16
		1000	Batch 1	316	-7,97E-05	1,27E-06	24	53
		1000	Batch 2	182-316	-1,59E-04	1,48E-05	12	459
		5000	Batch 1	204-316	-1,40E-04	1,83E-05	14	1146
		5000	Batch 2	204-316	-2,46E-03	3,29E-04	0,8	3,9

Hvidovre, boligforening (C)								
Dybde	Mærkning	Konc. til- sat (µg/kg)	Inkubation	Tid (døgn)	Rate $k_1$ (døgn <sup>-1</sup> )	std. afv. (døgn <sup>-1</sup> )	$T_{1/2}$ (år)	std. Afv. (år)
0,25-0,50	Side	1	Batch 1	316	-5,43E-04	1,03E-05	3,5	1,6
			Batch 2	316	-5,38E-04	7,65E-06	3,5	0,9
			Batch 1	316	-4,35E-04	7,28E-06	4,4	1,9
			Batch 2	316	-4,37E-04	8,55E-06	4,3	2,6
			Batch 1	316	-7,50E-04	1,33E-05	2,5	0,7
			Batch 2	316	-6,33E-04	8,79E-06	3,0	0,6
			Batch 1	316	-1,98E-03	5,49E-05	1,0	0,3
			Batch 2	316	-2,03E-03	5,41E-05	0,9	0,2
			Batch 1	182	-3,61E-03	1,08E-04	0,5	0,1
			Batch 2	182	-3,40E-03	1,11E-04	0,6	0,1
			Batch 1	41-94	-1,11E-02	7,19E-04	0,2	0,0
			Batch 2	23-125	-6,96E-03	4,54E-04	0,3	0,1
			Batch 1	23-125	-7,86E-03	5,90E-04	0,2	0,1
			Batch 2	23-118	-9,20E-03	7,57E-04	0,2	0,1
Strøby Egede								
Dybde	Mærkning	Konc. til- sat (µg/kg)	Inkubation	Tid (døgn)	Rate $k_1$ (døgn <sup>-1</sup> )	std. afv. (døgn <sup>-1</sup> )	$T_{1/2}$ (år)	std. Afv. (år)
0-0,25	Side	5	Batch 1	293	-8,05E-06	3,06E-07	236	29291
			Batch 2	293	-8,26E-06	2,47E-07	230	17170
	Ring	5	Batch 1	22-293	-9,35E-06	3,17E-07	203	17249
			Batch 2	22-293	-8,60E-06	3,91E-07	221	36703
0,25-0,50		5	Batch 1	293	-1,11E-04	2,87E-06	17	72
Batch 2			265	-8,51E-05	9,81E-07	22	24	
0,50-0,75		5	Batch 1	293	-6,21E-05	7,15E-07	31	45
			Batch 2	293	-5,58E-05	9,76E-07	34	129
0,75-1,0	Side	5	Batch 1	265	-1,20E-04	2,68E-06	16	45
			Batch 2	265	-1,21E-04	3,10E-06	16	59
	Ring	5	Batch 1	293	-7,29E-05	2,17E-06	26	220
			Batch 2	293	-6,48E-05	1,72E-06	29	221
1,0-1,5	Ring	5	Batch 1	293	-2,19E-05	3,70E-07	87	789
			Batch 2	22-293	-8,58E-06	2,93E-07	221	20762

Hvidovre gartneri (1)								
Dybde	Mærkning	Konc. til- sat	Inkubation	Tid	Rate $k_1$	std. afv.	$T_{1/2}$	std. Afv.
		( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )		(døgn)	( $\text{døgn}^{-1}$ )	( $\text{døgn}^{-1}$ )	(år)	(år)
0-0,25	Side	5	Batch 1	265	-2,42E-04	5,76E-06	7,8	13
			Batch 2	265	-3,74E-04	1,65E-05	5,1	18
0,25-0,5	Ring		Batch 1	22-293	-7,63E-05	4,92E-06	25	939
			Batch 2	22-293	-6,64E-05	3,37E-06	29	769
0,5-0,75			Batch 1	293	-8,29E-05	1,60E-06	23	71
			Batch 2	293	-6,25E-05	1,67E-06	30	241
0,75-1,0	Side		Batch 1	265	-3,21E-04	1,12E-05	5,9	15
			Batch 2	265	-2,58E-04	6,96E-06	7,3	14
0,75-1,0	Ring		Batch 1	293	-1,04E-04	2,07E-06	18	48
			Batch 2	293	-9,18E-05	9,94E-07	21	18
1,0-1,5	Ring	Batch 1	293	-4,23E-05	5,40E-07	45	120	
		Batch 2	293	-2,47E-05	4,21E-07	77	629	





# Bilag E. Litteraturstudie om fordampning af dichlobenil

## E.1 Indledning

Dichlobenil kan teoretisk fjernes efter udbringning ved nedbrydning, overfladeafstrømning, udvaskning eller fordampning. I det tidligere Miljøstyrelsesprojekt Pesticider og vandværker (Miljøstyrelsen, 2002) har der været fokus på dichlobenils nedbrydelighed og sorptionsegenskaber i jord og grundvand, mens der i Danmark aldrig har været fokus på fordampning af dichlobenil som en væsentlig transportvej i forhold til vurdering af grundvandsforurening med BAM. Dichlobenil har en relativ høj Henrys konstant jf. tabel E.1, hvilket betyder at fordampning af dichlobenil kan være en mulig transportvej.

Formålet med litteraturstudiet har derfor været at belyse, om der sker en væsentlig fordampning af dichlobenil, og i givet fald om det ud fra litteraturen er muligt at estimere rater for fordampningen. Følgende forhold gør det relevant at undersøge dichlobenilfordampningen:

- Såfremt fordampningen af dichlobenil er en væsentlig fjernelsesproces er overjordens kildestyrke i forhold til nedsivning mindre end hidtil antaget, hvilket har betydning for massebalancen.
- Fordampning af dichlobenil kan føre til en spredning af dichlobenil, idet dichlobenil kan udvaskes med nedbøren og efterfølgende nedbrydes til BAM, og dermed udgøre en fladeforurening.

Tabel E.1. Stofdata for dichlobenil og BAM. Hvis ikke andet er angivet er data fra Tomlin (1997)

Data	Enhed	2,6-dichlorobenzonitril	2,6-dichlorobenzamid
Synonym	-	Dichlobenil	BAM
CAS-nr.	-	1194-65-6	2008-58-4 <sup>a</sup>
Brutto formel	-	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> N	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sup>a</sup>
Molvægt	g/mol	172,0	190,03 <sup>a</sup>
Damptryk	·10 <sup>-3</sup> mmHg	5 (20 °C) <sup>b</sup>	0,0475 – 3,26 (25 °C) <sup>b</sup>
	mPa	88 (20 °C)	
Opløselighed, vand	mg/l	14,6 (20°C)	2700 (20-25 °C) <sup>c</sup>
Henrys konstant K <sub>H</sub>	atm·m <sup>3</sup> /mol	8,3·10 <sup>-6</sup> <sup>d</sup>	0,00122·10 <sup>-6</sup> (25 °C) <sup>d</sup>
	Pa·m <sup>3</sup> /mol	1,10	

Referencer: <sup>a</sup>Verschueren (1996), **b, c, d**

Strategien bag litteraturstudiet af fordampning af dichlobenil var en gennemgang dels af den tilgængelige videnskabelige litteratur, dels af Miljøstyrelsens data bag ansøgningen om miljøgodkendelse af dichlobenil. Derudover blev der taget kontakt til kemikalieproducenterne, som producerer eller har produceret dichlobenilholdige herbicider (Bayer CropScience AG og Crompton (tidligere Uniroyal)), men det har ikke været muligt at få data herfra.

## E.2 Produkter

I 1960 og 1963 introducerede firmaerne Philips-Duphar, Amsterdam og Shell Limited, London dichlobenil og chlorthiamid som herbicider. Chlorthiamid nedbrydes til dichlobenil og/eller direkte til BAM, som også er nedbrydningsproduktet for dichlobenil. I Danmark blev chlorthiamid solgt i form af handelsproduktet Shell Prefix i perioden 1965-1981, mens dichlobenil blev solgt i form af handelsprodukterne Casoron G, Prefix G, Prefix 8 og Shell Prefix G i perioden 1969-1994 (Miljøstyrelsen, 1997a). Disse produkter er hovedsageligt granulatformuleringer af dichlobenil med et indhold på 6,75 % aktivt stof (Box E.1). Produkterne er hovedsageligt blevet brugt på gårdspladser, flise- eller perlestensbelagte arealer, plantager og gartnerier (Ludvigsen, 2002). Granulatstørrelsen for Casoron G var 0,25-1 mm og skulle opbevares tørt, køligt og i tæt lukket beholder, da dichlobenil ellers til en vis grad kan fordampe. Dichlobenil kan desuden undergå sublimering under fugtige forhold. (Casoron manual, MST)

Box E.1. Produktinformation om dichlobenil- og chlorthiamid-holdige produkter solgt i Danmark (Miljøstyrelsen, 1997a), (AVJ, 2001).

Handelsnavn	aktivt stof	% aktivt stof	Formulering
Prefix	Chlorthiamid	7,5	Granulat
Shell Prefix	Chlorthiamid	?	?
Shell Prefix G	Dichlobenil	6,75	Granulat
Casoron G	Dichlobenil	6,75	Granulat
Prefix G	Dichlobenil	6,75	Granulat
Prefix 8	Dichlobenil	?	?

Udover granulatformuleringen af dichlobenil er der en pulverformulering, der opblandes i vand inden udspreddingen. Denne formulering vil i det følgende blive benævnt opløst pulver.

## E.3 Fordampning af dichlobenil

Gennemgang af litteraturen har vist, at fordampningen af dichlobenil afhænger af faktorer som granulatets partikelstørrelse, temperatur, vindhastighed, jordens vandindhold og om herbicidet bliver opblandet i jorden. I en del undersøgelser tilskrives fjernelse af dichlobenil fordampning, uden at det er dokumenteret f.eks. ved direkte måling eller ved opstilling af total massebalance. I det følgende gengives litteratur, omhandlende fordampning af dichlobenil.

### E.3.1 Kontrollerende forhold for fordampning

#### E.3.1.1 Partikelstørrelse

Maas et al. (1976) har undersøgt fordampningen af dichlobenil over tid (0 timer til 7 døgn) for opløst pulver (50% aktivt stof) og granulat med forskellig partikelstørrelse (7,5% aktivt stof). Undersøgelsen er udført i et lille-skala feltforsøg ved 20 °C, 75% relativ luftfugtighed, fugtig jord og ingen regn. Jorden er sandet med 5% organisk indhold. Initialkoncentration er ikke givet. Maas et al. (1976) konkluderer, at den granulære formulering reducerer fordampningen betydeligt i forhold til det opløselige pulver (Tabel E.2), men uden at redegøre for, hvorvidt den forsvundne mængde dichlobenil udeluk-

kende skyldes fordampning, dvs. om der i de opgivne værdier er taget højde for nedbrydning og udvaskning. Resultaterne skal derfor fortolkes med et vist forbehold, men det kan konkluderes at granulat med lav partikelstørrelse forsvinder hurtigere end granulat med større partikelstørrelse.

Tabel E.2. Procentvise tilbageblevne mængder dichlobenil over tid for tre typer Casoron (Maas et al., 1976)

Formulering	Genfindning (%) af initial dose efter tilførsel			
	0 timer	3 timer	24 timer	7 døgn
Opløst pulver	100	65	25	20
Granulat, 0,1-0,25 mm	100	95	70	10
Granulat, 0,6-0,7 mm	100	100	95	35

Verloop (1972) fandt ligeledes, at granulat nedsætter fordampningen 2-4 gange i forhold til opløst pulver i mindst en uge, men efter ca. 1,5 måneder er fordampningen fra de to formuleringer tilnærmelsesvis ens jf. Tabel E. 3. Konklusionerne er baseret på feltforsøg på sandet jord med 3,5% organisk indhold og dichlobenilkoncentration 4 kg/ha aktivt stof (ikke iblandet). Der er benyttet opløst pulver (50% aktivt stof) og granulat (7,5% aktivt stof) og forsøgene er udført ved to ikke nærmere beskrevne klimatiske forhold. Detaljerede data omkring forsøgene var i 1972 ikke publiceret, men der er refereret til resultaterne i Verloop (1972), men i denne litteratursøgning har det ikke været muligt at finde de refererede data. På baggrund af de opgivne data kan det ikke konkluderes, hvor stor en procentdel dichlobenil der er fordampet, kun hvor meget der er tilbage i jorden, så fjernelsen kunne også skyldes nedbrydning eller udvaskning. Det interessante i denne undersøgelse er, at der efter ca. 1,5 måned er den samme mængde dichlobenil tilbage i jorden uanset de klimatiske forhold og pesticidformuleringen. Dvs. at en lige stor andel er fjernet (i form af fordampning, udvaskning og nedbrydning) fra de 4 forsøgs-setup.

Tabel E. 3. Genfindning (%) af dichlobenil i sandet jord til forskellige tider efter tilførsel (Verloop, 1972) A og B indikere to forskellige klimatiske forhold, som der ikke er yderligere redegjort for.

Klimatiske forhold	Formulering	Genfindning (%) af initial dose efter tilførsel				
		0 timer	3 timer	24 timer	200 timer	1000 timer
A	Pulver	100	60	30	15	15
	Granulat	100	95	80	30	15
B	Pulver	100	80	65	20	20
	Granulat	100	100	100	80	15

Resultaterne fra Verloop (1972) og Maas (1976) viser, at formuleringen har ringe betydning for fjernelsen af dichlobenil for tidsforløb længere end en uge. I den første uge efter udbringning fjernes dichlobenil hurtigere fra jord behandlet med opløst pulver end med granulat, og granulat med stor partikelstørrelse giver længere "holdbarhed" i jorden.

### E.3.1.2 Temperatur

For tørt og fugtigt (markkapacitet; 8,7%) sand fandt Parochetti et al. (1971) en tilnærmelsesvis lineær sammenhæng mellem fordampning fra granulat (4% aktivt stof) og temperatur (30, 40 og 50 °C) efter tre timer, om end fordampningen fra den tørre jord var yderst begrænset (<1%). 6 % dichlobenil fordampede fra den fugtige jord ved 30°C og 16,5 % ved 50 °C efter tre timer. Den tilsvarende fordampning af dichlobenil fra opløst pulver (50% aktivt stof) var ca. tre gange hurtigere for den tørre jord, mens fordampningen

fra den fugtige jord var omkring 18% ved 50 °C jf. Tabel E.4. Fordampningen af dichlobenil er målt direkte ved at tørret luft med et flow på 0,027 m<sup>3</sup>/t (6 m/t) er tilført et fordampningskammer og denne luft er derefter ført gennem magnesia silica absorbant, der absorberer dichlobenil. Resultaterne vurderes derfor at være pålidelige. Undersøgelsen har imidlertid ikke bestemt fordampningen af dichlobenil ved lavere temperaturer, som umiddelbart er mere relevante for danske forhold. Verloop (1972) har observeret, at lave temperaturer (7-9°C) mindsker fordampningen, men kun i de første uger efter udbringning, men som før omtalt er udsagnet baseret på upublicerede data.

Tabel E.4. Fordampning af dichlobenil i procent efter 3 timer ved 3 temperaturer (aflæst fra figur i Parochetti, 1971).

Jordforhold	Formulering	Fordampet på 3 timer ved 3 temperaturer (%)		
		30 °C	40 °C	50 °C
Fugtig	Pulver	10	18	18
	Granulat	6	11,5	16,5
Tør	Pulver	2	4	4
	Granulat	0,3	0,4	1

Dette tyder på, at dichlobenil til en vis udstrækning kan fordampe hele året, men at den primære fordampning sker i perioder, hvor det er varmt og nedbøren stor. En tør dansk sommerdag vil der således ikke fordampe dichlobenil fra granulat benyttet på befæstede arealer. Ud fra undersøgelsen forventes det, at lavere temperaturer end de undersøgte vil give tilsvarende lav fordampning.

### E.3.1.3 Vandindhold

Parochetti et al. (1971) har ved laboratorieforsøg vist jf. Tabel E.4, at fugt er nødvendig for at granulatet kan frigive dichlobenil, der efterfølgende kan fordampe. Desuden fordamper dichlobenil betydeligt nemmere ved tilstedeværelse af vand (Mass et al., 1976), idet to fordampningsmekanismer virker: én der er afhængig af fordampningen af vand (kaldet wick evaporation) og én, der kun kræver tilstedeværelse af vand (Hartley, 1969). Dette tyder på, at det først og fremmest er opløst dichlobenil, der fordamper, hvorimod fordampning fra fast fase (sublimering) synes begrænset.

Dichlobenil på granulatform forbliver længere tid i jorden, når der vandes lige efter udbringning end når der vandes inden udbringning (Miller et al., 1967 og Maas et al., 1976). Ved en initialkoncentration på 4,4 kg/ha aktivt stof (4 lb/acre) var residualkoncentrationen efter 115 dage dobbelt så høj i jord, der blev vandet efter udbringning i forhold til jord, som blev vandet inden udbringning jf. Tabel E.5 (Miller et al., 1967). De dybere jordlag (10-20 cm u.t.) blev analyseret for dichlobenil, og da stoffet ikke blev fundet, konkluderer de, at dichlobenil ikke blev udvasket. Der kan dog være sket nedsivning og nedbrydning af dichlobenil i disse lag, da dichlobenil nedbrydes hurtigere i denne dybde end i topjorden (Clausen et al., 2002). Miller et al. (1967) konkluderer, at vanding efter udbringning medfører øget sorption af dichlobenil til jordpartiklerne. Dichlobenil nedbrydes meget langsomt i de øverste 25 cm under terræn (Clausen, 2002), og fjernelsen kan derfor ikke alene tilskrives nedbrydning af dichlobenil, hvorfor størstedelen af den forsvundne mængde dichlobenil må være fordampet. Verloop (1972) fandt, at fordampningen forsinkes i op til 1,5 måned ved kraftig regn i de første 24 timer efter udbring-

ning. Barnsley & Rosher (1961) fandt ligeledes, at fordampningen mindskes ved udbringning efterfulgt af regnfald, antageligt fordi dichlobenil sorberer og/eller udvaskes.

Tabel E.5. Dichlobenil residual i ppm til varierende tider i dybden 0-10 cm på tranebær dyrket mose ved udbringning af granulat i koncentrationen 4,4 kg/ha aktivt stof (Miller et al., 1967).

Vanding	Organisk indhold (%)	Tid (dage)				
		3	10	35	65	115
		Residual dichlobenil i ppm				
Vandet efter tilførsel	8	2,17	2,16	2,19	2,15	1,34
	9	2,94	2,58	2,63	2,65	1,37
Vandet før tilførsel	6	3,40	2,33	1,41	0,96	0,78
	9	3,40	1,21	1,56	1,00	0,80
Ingen vanding	10	3,37	1,11	0,69	0,77	0,71
	8	3,90	3,68	1,88	1,88	0,83

Små-skala feltforsøg viste ifølge Maas et al. (1976) øget fordampning ved udtørrende forhold i form af høj jordfugtighed og lav relativ luftfugtighed jf. Tabel E.6, især ved høje lufttemperaturer (Hein et al. (1968), Horowitz (1963) og Nölle (1967) citeret af Verloop (1972)). Dette er som forventet i forhold til fordampningsmekanismen wick evaporation, da vandet medriver dichlobenil. Kolde og tørre forhold medfører relativ lav fordampning, mens varme og tørre forhold giver øjeblikkeligt tab (Maas et al., 1976). Verloop (1972) har lavet tilsvarende feltundersøgelser, og finder at jordens vandindhold og luftens relative fugtighed kun har lille betydning for fordampningen, men dette er baseret på udokumenterede data.

Tabel E.6. Genfinding af dichlobenil (vandopløselig formulering, 50% aktivt stof) udbragt på sandet jord (Mass et al., 1976) RH: relativ luftfugtighed.

T (°C)	Forhold			Genfinding (%) af dichlobenil til tiden:			
	Jord	Vejr	RH (%)	0 timer	3 timer	24 timer	7 dage
9	Fugtig	Skyet	-	100	80	65	25
19	Fugtig	Sol	50	100	65	25	10
23	Tør	Sol	40	100	80	50	15
29	Tør	Sol	55	100	60	35	20

Verloop & Nimmo (1970) har lavet forsøg med sandet jord indeholdende 4% organisk stof og 14 % vand. Forsøg blev opsat i 200 ml Erlenmeyer flasker (lukket med prop med glasslib) med 60 g (ww) steriliseret sediment og tilsat 2 ppm aktivt stof <sup>14</sup>C-mærket dichlobenil, svarende til 4 kg/ha i et 15 cm lag. Den tilsatte væskemængde (10 ml) medførte fuldstændig vandmætning af sedimentet. Efter 6 måneder i mørke ved 20 °C kunne 89% af den totale radioaktivitet genfindes som dichlobenil i jorden, mens total metabolitter og residual i jorden tilsammen udgjorde 9 % (Tabel E.7). Dvs. at kun 2 % er gået tabt i deres massebalance, og er muligvis fordampet. Dette resultat er overraskende, da der er forholdsvis høj temperatur og jordfugtighed, hvorfor en betydeligt højere fordampning skulle forventes.

Tabel E.7. Genfinding af radioaktivitet fra <sup>14</sup>C-Dichlobenil i steriliseret sandjord (Verloop & Nimmo, 1970).

Tid (mdr.)	Dichlobenil	% af initial <sup>14</sup> C		
		Metabolitter	Residual i jord	sum
1	95	0	3	98
3	94	2	4	100
6	89	3	6	98

Disse data er endvidere i uoverensstemmelse med en undersøgelse af dichlobenil i akvatisk miljø (Miyazaki et al. 1975). 5 g silt (silt 59%, sand 24%, ler 17% og 10,8% organisk materiale) blev opslæmmet i 20 ml søvand og steriliseret (autoklaveret i 30 min., og kontrollen fik tilsat 0,1% natrium azid). Denne suspension blev derefter tilsat dichlobenil til en koncentration på 5 ppm. Flaskerne (50 ml erlenmeyer) blev lukket med bomuldsprop og placeret på rystebord ved 25 °C. Efter 4 uger var 75% af den tilførte mængde dichlobenil forsvundet jf. Tabel E.8, og forfatterne tilskriver det fordampning og nedbrydning.

Tabel E.8. Genfinding af  $^{14}\text{C}$  i steriliseret søsediment behandlet med  $^{14}\text{C}$ -dichlobenil (efter Miyazaki et al., 1975).

Fase	Dage efter behandling			
	7	14	21	29
	% af initial $^{14}\text{C}$			
Genfundet	57,2	40,8	26,5	25,0
Forsvundet	42,8	59,2	73,5	75,0

Miyazaki et al. (1975) fandt således, at op til 75% af den tilsatte mængde  $^{14}\text{C}$ -dichlobenil fordamper, mens Verloop & Nimmo (1970) fandt at maksimalt 2% fordamper efter en måned. Formålet med forsøgene opstillet af Miyazaki et al. (1975) har ikke været at belyse fordampning, og deres tab i massebalancen kan således ud over fordampning skyldes fx sorption til bomuldspropperne.

#### E.3.1.4 Opblanding i jord

Sorption af dichlobenil til jord er betydende i forhold til fordampningen, og fordampningen kan mindskes ved at iblande eller dække herbicidet med et tyndt jordlag (Parochetti et al. 1971), (Lanphear, 1968), (Barnsley & Rosher, 1961). Verloop (1972) henviser til Ahrens (1968), Skroch (1969) og Dunham & Fretz (1968), der er kommet frem til enslydende konklusioner. Parochetti et al. (1971) fandt at stigende CEC (jordens kationsudbytningskapacitet) for sand, ler og lerholdigt silt reducerede fordampningen af dichlobenil. Denne sammenhæng kan tilskrives, at CEC stiger med stigende lerindhold, og at dichlobenil sorberer til lerminerale (Clausen, 2004). I forsøg med vandig opløsning af dichlobenil (4 kg/ha) fandt Parochetti et al. (1971), at på tør sandet jord (0,5% organisk materiale) er 0,3 cm tørt jorddække tilstrækkeligt til at nedsætte fordampningen næsten 100%, mens jord ved markkapacitet og mættet jord krævede et dække på 1,3 cm for at nedsætte fordampningen med ca. 50% i forhold til intet jorddække jf. Tabel E.9. Fordampningen af dichlobenil er i disse forsøg målt direkte ved at opsamle vapor/luften i magnesia silica absorbant. Parochetti et al. (1971) konkluderer, at en af de primære faktorer, der begrænser fordampningen af dichlobenil, er stærk adsorption til jordoverfladen. Barnsley & Rosher (1961) fandt ved feltforsøg i England på murstensler (brick-earth) med flint, at dichlobenils halveringstid i jord blev forlænget med mere end 40 dage ved at iblande herbicidet i jordens øverste 15 cm ved jordfræsning (rotary cultivation).

Tabel E.9. Dichlobenil forsvundet, målt i procent af initialkoncentration, på 3 timer ved forskellige vandindhold i sandet jord og forskellige dæklagstykkelser (aflæst fra figur i Parochetti, 1971). Luft-flow på 0,027 m<sup>3</sup>/time. Vandindhold ved makrkapacitet: 8,7% og 12,3% ved mættet. Ingen data.

Dæklag	Jordforhold		
	Tør % af initial dichlobenil fordampnet efter 3 timer	Markkapacitet	Mættet
Intet	3,8	18	18
0,3 cm	0,2	-	-
1,3 cm	-	10	9,4

Sheets et al. (1968) har lavet feltforsøg med opløst dichlobenil (50% aktivt stof i pulver) i blandet jorden og fandt, at dichlobenil forsvinder hurtigt i sommermånederne og inden for en to-måneders periode efter "rotorpløjning". Da initialkoncentrationen på 8,5 kg/ha var faldet til omkring 10% var det efterfølgende tab meget langsomt. På baggrund af resultaterne kan det ikke vurderes, hvor stor en andel af den forsvundne mængde dichlobenil, der kan tilskrives henholdsvis fordampning og nedbrydning, det kan kun konkluderes at høje temperatur og fornyet eksponering ved jordoverfladen øger fjernelsen.

Udbringningsmetoden er således af stor betydning for fordampningen af dichlobenil, og selv om Parochettis forsøg ikke er udført med granulat må konklusionen, at fordampningen af dichlobenil mindskes ved at dække den behandlede jord med et tyndt jordlag, kunne overføres til den granulære formulering.

Barnsley & Rosher (1961) fandt i feltforsøg på fræset (rotary cultivated) og ubehandlet jord, at 4 døgn efter udbringning af opløst dichlobenil (50 % aktivt stof) med en koncentration på 8 lb/ac. aktivt stof (svarer til 7,7 kg/ha aktivt stof) var der fra de øverste 7,6 cm forsvundet 28% fra fræset jord og 92 % fra ubehandlet jord. Barnsley & Rosher tilskriver fjernelsen fordampning, da de ikke observerede udvaskning til det underliggende lag, og da dichlobenil er svært nedbrydeligt. Dog registreres 2 % af tilført dichlobenilmængde i dybden 7,6-15,2 cm u.t. umiddelbart efter udbringning, men denne mængde tilskrives forurening med overliggende jord under prøvetagning. Den tilførte koncentration af dichlobenil er meget høj i forhold til anbefalingerne, og forsøgene er udført i England i oktober måned, dvs. temperaturerne har været lave. Betydningen af initialkoncentration er ikke nærmere belyst, men litteraturen peger på, at temperaturen er af betydning for fordampningsraten, hvorfor en større fordampning kunne forventes om foråret.

Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie udførte i 1992 tre lysimeterforsøg (Traub-Eberhard, 1992). Forsøgene blev udført over to år på sandet jord med <sup>14</sup>C-dichlobenil med initialkoncentrationerne 2,39, 3,46 og 7,11 kg aktivt stof/ha. Efter udsprøjtningen, der foregik i et 'lysimeter-telt', blev en svag luftstrøm pumpet gennem 'lysimeter-teltet' i 21 timer og efterfølgende igennem 2 fælder (aktivt kul og ethylenglycol) til at opfange eventuelt fordampet dichlobenil. Der var imidlertid ingen signifikant fordampning umiddelbart efter udsprøjtningen (ca. 13°C) idet mindre end 0,02% af den udsprøjtede mængde blev opsamlet i fælderne. Imidlertid sad 9-13% af den udsprøjtede mængde på plastic lysimeter-teltet, hvilket kunne skyldes fordampning og i givet fald må dette tab udgøre et maksimalt estimat for initial fordampning, men forsøgsrapporten tilskriver dette tab (drift) under selve udsprøjtningen.

21 timer efter udbringning blev lysimeterens overflade dækket med 0,5 cm jord. Ved forsøgets afslutning var den totale genfinding (jord, perkolat og vegetation) i de 3 lysimetre: 34, 36 og 24 % af den tilsatte  $^{14}\text{C}$  jf. Tabel E.10. Dichlobenil blev efter to år ikke genfundet under 30 cm u.t., og af den samlede mængde  $^{14}\text{C}$  i jorden udgjorde dichlobenil i de tre lysimetre kun 6,2, 6,3 og 3,3 %. Den fjernede mængde (66, 64 og 76%) tilskrives fordampning og/eller mineralisering. Desværre er fordampningen af  $^{14}\text{C}$ -mærket dichlobenil ikke kvantificeret undervejs, og det er derfor ikke umiddelbart muligt at vurdere, hvor stor en andel dichlobenil,  $\text{CO}_2$  eller andre kulstofforbindelser udgør. Dog kan det udledes, at mindre end 66, 64 og 76 % af den tilførte dichlobenil fordampede i løbet af 2 år. I topjord er halveringstiden ca. 0,48 år for dichlobenil (Clausen et al., 2002) og ca. 0,33 år for BAM (Kapitel 4), hvorfor dichlobenilkoncentrationen teoretisk kunne blive halveret 4 gange på de to år, mens BAM kan halveres ca. 6 gange, hvis der ikke skete udvaskning, optag af planter eller fordampning. Det kan således ikke afvises, at størstedelen af den fjernede mængde skyldes mineralisering og ikke fordampning af dichlobenil. Forsøgene er udført under forhold som Miljøstyrelsen vurderer som repræsentative for danske nedbørsrige egne i nedbørsrige år (Miljøstyrelsen, 1995).

Tabel E.10. Genfinding af  $^{14}\text{C}$  udbragt som dichlobenil i 3 Lysimeterforsøg med forskellig initialkoncentration efter to år. 1: I perioden 16. maj 1990 til 21. oktober 1991 (Traub-Eberhard, 1992).

Initialkoncentration (kg/ha aktivt stof)	Genfinding af $^{14}\text{C}$ i %			
	Jord	Perkolat	Vegetation <sup>1</sup>	Fjernet
2,39	28 (6,2)	5,87	0,4	66
3,46	22 (6,3)	14,28	0,5	64
7,11	12 (3,3)	12,21	0,2	76

### E.3.1.5 Vindhastighed

Verloop (1972) fandt (baseret på udokumenterede data), at vindhastigheder under 2 m/sek. har negligeabel betydning for fordampningsraten, men henviser til Daams & Barnsley (1969), der fandt at vindhastigheden har stor indflydelse. Dette behøver dog ikke være en uoverensstemmelse, men kan skyldes, at vindhastigheder over 2 m/sek. har betydning for fordampningsraten af dichlobenil. Dvs. at jo mere det blæser jo større fordampning, da det følger vandets fordampning, hvilket er forventeligt, da fordampningen tildels skyldes wick evaporation.

### E.3.2 Fordampningshastighed og fordampningsomfang

Verloop (1972) har beregnet, at fordampningen af dichlobenil i løbet af de første 24 timer efter udbringning varierer mellem 0 og 3,2 kg/ha aktivt stof afhængig af formulering og klimatiske forhold. Fordampningsraten for granulatet er 2-4 gange lavere end for det opløselige pulver. Forsøgene blev udført på sandet jord med 3,5 % organisk materiale og herbicidkoncentration på 4 kg/ha aktivt stof. Herbicidet blev ikke iblandet jorden, og der blev brugt henholdsvis opløst pulver (Casoron 133W, hvor 50% er aktivt stof) og granulat (Casoron G, hvor 7,5% er aktivt stof). Tabel E. 3 viser den procentvise genfinding af initialkoncentration i jorden fra granulat-forsøgene. Da forsøgsdetaljerne ikke er beskrevet, er det uvist, om der er taget højde for andre fjernelsesmekanismer, men da der ikke er opstillet en massebalance, er dette næppe tilfældet og Verloops beregnede fordampningsrater må forkastes. På



baggrund af damptryk og en målt fordampning fra en glasplade har Hartley (1969) estimeret en fordampningsrate på 3 kg/ha/dag (2,7 lb/acre/day) for våd jord med en potentiel fordampningsrate for vand på 15 tons/ha/dag, hvilket svarer til milde somre i England.

Den amerikanske miljøstyrelse (US EPA) gengiver i deres "Reregistration Eligibility Decision (RED)" for dichlobenil /US EPA, 1998/ resultater fra undersøgelser af dichlobenil, blandt andet upubliceret materiale fra Duphar (producent af dichlobenil). En af undersøgelserne beskriver aerob bionedbrydning i akvatisk miljø, hvor fjernelse af dichlobenil tilskrives fordampning, da <97% af den tilførte dichlobenil (1 ppm) blev fundet i basefælden som BAM. Forfatterne skriver, at basen katalyserer hydrolyse af dichlobenil, hvorved BAM dannes. Der er sandsynligvis ikke taget højde for at basefælden påvirker ligevægtssystemet, så fordampningen af dichlobenil bliver unaturlig høj. Det vides ikke, hvordan følgende undersøgelser er udført, om der er målt direkte på fordampningen eller om der er beregnet, eftersom det er upubliceret data, men hovedkonklusionerne er:

- Fotonedbrydningsstudie i vand med opløst ringmærket <sup>14</sup>C-mærket dichlobenil ved koncentration på 5,749 mg/l og pH 7 viste, at op til 5% af det tilførte dichlobenil var fordampet efter 21 dage.
- Aerob bionedbrydning er undersøgt på sandet lerjord, hvor 56,8 % af den opløste <sup>14</sup>C-mærkede dichlobenil fordampede. Fordampningsforsøg i laboratorium på sandet jord med dichlobenil i granulat med 4% aktivt stof viste, at der i løbet af 4 døgn gennemsnitlig var fordampet 35 % af den tilførte mængde. Den højeste koncentration (313 µg/m<sup>3</sup>) blev målt 24 timer efter tilførelse, og faldt til 49 µg/m<sup>3</sup> efter 96 timer. Dette giver en fordampningsrate på 0,15 µg/cm<sup>2</sup>/time i de første 24 timer og i de efterfølgende 72 timer 0,05 µg/cm<sup>2</sup>/time.

Chowdhury et al. (1981) har i lukkede ventilerede forsøg undersøgt fordampningen af <sup>14</sup>C-dichlobenil fra en sandet humus jord (2,89% organisk kulstof) opfugtet til 40 % af maksimal vandkapacitet. Initialkoncentrationen var 1 mg/kg og der var et luftflow hen over jorden på 15 ml/min. Luften blev efterfølgende ledt gennem fælder, hvor henholdsvis <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> og <sup>14</sup>C-organiske stoffer blev absorberet og efterfølgende målt. Fordampningen af dichlobenil var negligibel, idet kun 0,115% af oprindelig tilsat mængde radioaktivitet blev efter 61 døgn genfundet som fordampet dichlobenil og metabolitter. 61 døgn efter tilførelse af 1 mg/kg dichlobenil genfindes 105 % af den tilførte radioaktivitet (Tabel E.11). Forsøgstemperaturen er ikke oplyst. Chowdhury et al. (1981) forklarer den lave fordampning fra den fugtige jord med, at dichlobenil har en høj vandopløselighed og adsorptionskoefficienten til humusrige jorde er høj. Var forsøget udført med dichlobenilgranulat forventes en endnu lavere fordampning jf. resultater opnået af Parochetti et al. (1971).

Tabel E.11. Fordeling af dichlobenil (DCB) og metabolitter 61 dage efter tilførelse (Chowdhury et al., 1981).

	Fordampet		Jordfraktion		Totalt SUM
	CO <sub>2</sub>	DCB og metabolitter	Opløst	Uekstraherbart	
% af tilsat DCB	0,283	0,115	94	11	105,4

På baggrund af data samlet af Smit et al. (1997 og 1998) har Asman et al. (2003) beregnet for jord og afgrøder, at 48% af doseret mængde ren dichlo-

benil fordampede fra jord, mens 100% fordampede fra afgrøder. Disse beregninger er baseret på en række antagelser, heriblandt en konstant temperatur på 15 °C og at pesticidet sorberer til organisk stof og ikke lerminerale. Tilsvarende beregningerne kan ifølge Asman (Asman, 2004) ikke udføres for den granulære formulering af dichlobenil, da formuleringens betydning for dichlobenils resulterende damptryk og dichlobenils koncentration i gasfasen i jorden ikke kendes.

### E.3.3 Sammenfatning

Generelt er litteraturen om fordampning af dichlobenil af ældre dato. Endvidere er de anvendte forsøgssetup ofte ufuldstændige til vurdering af fordampning, ligesom beskrivelserne af hvorledes data er fremkommet kan være mangelfulde. Det er således ikke muligt at drage klare konklusioner angående fordampningen af dichlobenil eller estimere en generel fordampningsrate. Tendenserne i litteraturen peger dog i retning af:

- *Formulering:* Formuleringen af det dichlobenilholdige produkt har betydning for fordampningen af dichlobenil, der er hurtigere for pulverformen (der opløses i vand) end for den granulære formulering. Desuden vil en større kornstørrelse nedsætte fordampningen i forhold til en mindre kornstørrelse.
- *Klimatiske forhold:* Høje temperaturer forøger fordampningen, men fordampningen fra tør jord er yderst begrænset, selv ved høje temperaturer. Jorden skal således være fugtig, før dichlobenil fordampes. Høj vindhastighed hen over jordoverfladen forøger ligeledes fordampningen.
- *Udbringning:* Når jorden fugtes/vandes lige efter udbringning af det dichlobenilholdige produkt forøges holdbarheden i forhold til at vande inden udbringning. Dækkes det behandlede område med et tyndt jordlag, nedsættes fjernelsespotentialet betydeligt.

### E.4 Dichlobenil i atmosfæren

Fordamper dichlobenil til atmosfæren vil det kunne måles i nedbør og/eller luft, hvorfor litteraturen med koncentrationer af dichlobenil i regn er opsummeret i det følgende. Dichlobenil er fotokemisk stabil (Millet et al., 1998), og omdannes næppe til BAM i hverken luft eller nedbør. På trods af dichlobenils potentielle fordampning bliver der sjældent målt for dichlobenil i nedbør og luft, mens der oftere måles for BAM, som umiddelbart ikke forventes at fordampe, dels pga. den lave Henrys konstant (Tabel E.1) og dels pga. at BAM primært dannes under muldlaget. I en vurdering af dichlobenils fordampning ville data for dichlobenils forekomst i nedbør være særdeles relevante, især data fra før 1997, hvor Prefix og Casoron stadigvæk blev brugt, men sådanne data synes ikke umiddelbart tilgængelige.

Pesticider kan transporteres langt i atmosfæren, eftersom de detekteres i regnvand i lande, hvor de ikke længere bruges (Lode et al, 1995, Hirvi et al. 1995 og Kreuger, 1995).

Trevisan et al. (1993) har målt dichlobenil i nedbør, stemflow (flow langs træstamme) og throughfall (regn, der er faldet gennem træets løv) på 4 lokaliteter i Italien i perioden maj til oktober 1988. Kun i 10 ud af i alt 146 prøver blev der detekteret dichlobenil (Tabel E.12). De 10 positive prøver blev taget

fra maj til og med august 1988. Desuden blev der på den ene lokalitet også målt dichlobenil i luft og atmosfæriske partikler i perioden 14. april til 11. juli 1989, men ud af 20 døgnprøver blev der kun konstateret dichlobenil i én enkelt prøve (3,11 ng/m<sup>3</sup>).

Tabel E.12. Dichlobenil i stemflow, throughfall og nedbør samt atrazin i nedbør målt 146 prøver fra Italien i 1988 opgjort i µg/L. Detektionsgrænser: 0,022 µg /L for dichlobenil og 0,106 µg /L for atrazin. (Trevisan et al., 1993).

	Stemflow	Dichlobenil Throughfall	Nedbør	Atrazin Nedbør
Antal prøver	25	57	64	64
Positive fund	0,16	0,10	0,56	1,13
(µg/l)	0,22	0,55	0,30	0,84
	0,15		0,35	0,15
	0,14		3,12	

Stemflow og throughfall omfatter både tørdeposition og nedbør, men de lave koncentrationer i forhold til koncentrationen i nedbøren alene tyder ikke på en betydelig tørdeposition af dichlobenil.

Nedbørskoncentrationer af atrazin er med i tabel E.12 så dichlobenilkoncentrationen kan sammenlignes med koncentrationer af et pesticid, der ikke anses for flygtigt, idet Henrys konstant for atrazin er  $0,00296 \times 10^{-6} \text{ atm m}^3/\text{mol}$ . Det ses således, at selv pesticider, der ikke anses for at være flygtige, kan detekteres i nedbøren.

I Danmark falder der årligt omkring 700 mm regn, hvilket svarer til 700 l/m<sup>2</sup>. Hvis nedbøren i Danmark indeholdt dichlobenil i koncentrationer svarende til gennemsnitskoncentrationen (0,07 µg/l) for de 64 målte prøver i den italienske undersøgelse (jf. tabel E.3) hvor koncentrationer under detektionsgrænsen (0,022 µg/l), sættes til nul, ville der afsættes 49 µg/m<sup>2</sup> som fladeforurening pr år op til 1997. Nedbørskoncentrationen baseret på den italienske undersøgelse afspejler imidlertid kun et halvt år (30. april til 12. oktober), og netop perioden, hvor dichlobenil er udbragt, og hvor temperaturen er højest, og hvor fordampningspotentialer derfor er størst. Med forbehold for dette og at de italienske og danske forhold ikke er ens, så kan den beregnede afsætning af dichlobenil pr år i Danmark sandsynligvis ses som en maksimal afsætning. Under danske forhold kan der regnes med en dosering på ca. 11 kg/ha aktivt stof, hvilket svarer til 1,1 g/m<sup>2</sup> aktivt stof, så set i forhold til disse kilder kan nedbøren kun bidrage med minimal dichlobenilforurening.

Trevisan et al. (1993) benyttede desuden Mackay-Paterson modellen (level 1)<sup>1</sup>, der viste at pesticider har en naturlig tendens til at undslippe udbringningsstedet og at dichlobenil vil findes i signifikante og målbare koncentrationer i luft og vand. I praksis blev der målt betydeligt højere koncentrationer af dichlobenil i regnvand end estimeret. Det kan tyde på, at pesticider med lavt damptryk kun måles i nedbøren i udspretningsperioden, pga. aerosoler dannet under sprøjtning og i mindre grad fordampning, mens pesticider med højt damptryk kan måles hele året pga. reel fordampning (Lode et al., 1995). Siebers et al. (1994) og Jaeschke et al. (1995) fandt på baggrund af flere studier

<sup>1</sup> Model, der på baggrund af et stofs kemiske egenskaber, forudsiger hvordan stoffet vil fordele sig mellem jord, vand, luft, bundsediment, suspenderet stof og biota (Trevisan et al., 1993).

af regnvandsdata for pesticider, at der er en tydelig korrelation mellem udbringningsperiode og fund af pesticider i regnvand, også for Atrazin, hvilket Richards et al. (1987) ligeledes fandt, dog ikke for atrazin.

Hüskes & Levsen (1997) har analyseret for 59 pesticider på 40 regnvandsprøver indsamlet i og omkring Hannover, Tyskland fra april til november 1992, så de repræsenterer byområder (15 km fra områder med ekstensiv landbrug) og landområder med ekstensiv landbrug. Der er kun gengivet koncentrationer for de 10 pesticider, der er fundet mere end 10 gange i koncentrationer over 0,08 µg/l, og dichlobenil er ikke i blandt. 8 af de 10 stoffers damptryk ligger i intervallet  $0,22 \cdot 10^{-9}$  –  $1,7 \cdot 10^{-3}$  Pa ved 20 °C, mens de sidste to stoffers damptryk er angivet ved henholdsvis 40 og 25 °C til 1,3 og  $8,9 \cdot 10^{-2}$  Pa. Til sammenligning er dichlobenils damptryk ved 20 °C  $8,8 \cdot 10^{-2}$  Pa, dvs. at de fleste af de påviste stoffer er betydeligt mindre flygtige end dichlobenil, hvorfor det kunne forventes at dichlobenil var i blandt de ti pesticider. Desuden har forbruget af dichlobenil været mindre i Tyskland, hvor der i 1992 blev solgt mindre end 100 ton dichlobenil (Hüskes & Levsen, 1997), hvilket på landsplan svarer til 2,8 g/ha, mens tilsvarende tal for Danmark var 6,7 g/ha. Hüskes & Levsen (1997) fandt at der var sammenhæng mellem detektion af de ti pesticider i regnvand og stoffernes udspretningsperiode/brugsperiode, idet stofferne blev detekteret i eller lige efter udbringningsperioden.

I 2001 blev 10 regnvandsprøver fra Söderåsen, Sverige indsamlet i perioden maj-juni (6 prøver) og september-oktober (4 prøver), og i disse prøver blev 28 pesticider og 3 nedbrydningsprodukter detekteret heriblandt dichlobenil, som siden 1990 har været forbudt i Sverige. I de 10 prøver blev dichlobenil detekteret 6 gange i koncentrationer over detektionsgrænsen på 0,0007 µg/l., men under bestemmelsesgrænsen på 0,003 µg/l. De positive prøver var alle fra sommerperioden, og den samlede deposition af dichlobenil i de to perioder er beregnet til 0,21 µg/m<sup>2</sup>. Til sammenligning blev atrazin detekteret i 6 prøver med en maksimal koncentration på 0,03 µg/l og en beregnet deposition på 1,02 µg/m<sup>2</sup>, på trods af at atrazin blev forbudt i 1989 og at atrazin ikke er flygtigt (Kreuger et al., 2003). Det indikerer, at fund af dichlobenil i nedbør ikke kan henføres til fordampning alene.

I Danmark er der i år 2000-2001 blevet målt for en række pesticider i regnvand bl.a. BAM, men ikke dichlobenil. I disse prøver blev der ikke detekteret BAM (Asman et al, 2001). Det er forventeligt, at BAM ikke detekteres, da dichlobenil ikke nedbrydes fotokemisk (Millet et al., 1998). Det synes derfor relevant i fremtidige nedbørsmålinger at inddrage dichlobenil, eventuelt i stedet for BAM, som ikke er flygtigt

#### E.4.1 Sammenfatning

Langdistance transport af pesticider er en kilde til forurening, selv i områder hvor det pågældende pesticid ikke benyttes, og pesticider kan på den måde krydse landegrænser. Umiddelbart er der ikke målt dichlobenil i dansk nedbør, og italienske og svenske nedbørskoncentrationer af dichlobenil er så lave, at de ikke vurderes at have en væsentlig betydning for den jord- og grundvandsforurening af dichlobenil og BAM, der er konstateret i Danmark.

Litteraturen tyder på at pesticider primært genfindes i nedbør i udspre-  
dningsperioden, og skyldes udbringningsmetode mere end fordampning af  
stoffet fra jordoverflader.

#### A.5. Afrunding.

Ovenstående litteraturgennemgang bekræfter, at dichlobenil kan fordampe.  
Desuden viste gennemgangen, at de klimatiske forhold under og umiddelbart  
efter udbringning af dichlobenilholdige produkter har stor betydning for for-  
dampningen af det aktive stof. Fordampningen af dichlobenil øges primært  
ved høje temperaturer og vindhastigheder samt ved ikke at tildække eller op-  
blande herbicidet i jorden.

Dichlobenil er blevet målt i regnvand (Trevisan et. al, 1993, Hüskes & Lev-  
sen, 1997, Kreuger et al., 2003.) ligesom atrazin (Trevisan et al., 1993, Kre-  
uger et al., 2003), selvom dette stof ikke fordamper, men genfindes pga. ud-  
bringningsmetoden. Hvor stor en del af dichlobenilen i nedbøren, der kan  
henføres til udsprengningsmetoden vides ikke, men der vil kunne dannes aero-  
soler ved brug af opløst dichlobenil-pulver, som sprøjtes ud på jorden, hvilket  
ikke kan dannes ved brug af granulat. Det foreløbige litteraturstudie har des-  
uden vist, at fordampningen af dichlobenil sandsynligvis kun medfører et for-  
svindende bidrag til fladeforurening gennem nedbør.

Fordampningen er yderst kompleks og påvirkes af mange forhold, primært  
klimatiske. Det vil således være et yderst omfattende forsøgsprogram, der  
skulle opstilles for at kunne estimere de sidste 30 års fordampning af dichlo-  
benil. Historiske data for dichlobenil i regnvand i anvendelsesperioden ville  
være interessante for at få viden om fordampningen af dichlobenil, men hi-  
storiske regnvandsprøver gemmes ikke i Danmark (Bossi, 2004), og der er  
generelt kun få målinger for dichlobenil i regnvand. Eftersom den granulære  
formulerings betydning for fordampning af dichlobenil ikke er entydigt fast-  
slået gennem dette litteraturstudie er det ikke muligt at udføre modelbereg-  
ninger for fordampningen af dichlobenil (Asman, 2004).

Det er vanskeligt på det nuværende grundlag at estimere betydningen og stør-  
relsen af fordampningen. Resultater i litteraturen tyder på, at op til næsten  
100% kan fordampe under de rette forhold, men dette er tydeligvis ikke sket i  
praksis, da dichlobenil stadigvæk kan detekteres i jordmiljøet. Fordampningen  
fra granulat vil desuden være mindre end fra opløst pulver. Tre, af de i litte-  
raturstudiet gennemgæede undersøgelser, var særlig gode, og resultaterne i  
disse viser, at dichlobenil på granulatform ikke vil fordampe i udpræget grad  
under danske forhold (Parochetti et al., 1971, Chowdhury et al., 1981,  
Traub-Eberhard, 1992). Kun i tilfælde med fugtig jord og for danske forhold  
ekstremt høje temperaturer (30-50 °C) kan der fordampe 6-17 % af den til-  
førte dichlobenil, men når jorden er tør, vil fordampningen være under 1 %  
(Parochetti et al., 1971).



## Bilag F. Undersøgelser, hvor fundværdier af BAM og dichlobenil er tilvejebragt

*Amternes Videnscenter for Jordforurening, 2002. Erfaringsopsamling – amternes undersøgelser af pesticidpunktkilder. Teknik og Administration, nr. 2.*

Erfaringsopsamling fra amternes undersøgelser af pesticidpunktkilder. Der er undersøgt følgende lokaliteter: Maskinstationer, gartnerier, planteskoler, frugtavl, skovbrug, råstofgrave og vandhuller, korn- og foderstof, ubevoksede områder som veje, indkørsler og fortove og beplantede områder som bede, nyttehaver, en vandværksgrund og en sportsplads. Undersøgellesstrategien er baseret på identifikation af en bred vifte af pesticider og undersøgelserne er ikke målrettet efter dichlobenil eller BAM. Undersøgelserne er primært rettet mod kendte kildeområder på lokaliteterne i form af f.eks. oplag og vaskepladser. Der indgår 164 undersøgelser i erfaringsopsamlingen og undersøgelsesperioden strækker sig mellem 1998 og 2000. Der er udtaget vandprøver fra 123 lokaliteter og prøverne er primært udtaget fra sekundært grundvand. I de øverste 10 m u.t. (meter under terræn) er fundprocenten nogenlunde stabil, hvorefter den falder med stigende dybde under terræn. Der er udtaget jordprøver fra 109 lokaliteter og prøverne primært udtaget fra de øverste 4 m u.t. De fleste fund af pesticider er fra de øverste 0,5 m u.t.

*GEUS, 2003. Grundvandsovervågning 2003.*

Grundvandsovervågningen er baseret på 10.968 vandprøver fra 5.548 vandværksboringer. Prøverne er udtaget i perioden 1995-2002. Vandprøverne er udtaget i intervallet fra umiddelbart under terræn til ca. 120 meter dybde, med den største datamængde i dybden mellem 10 og ca. 40 m u.t.

*Miljøstyrelsen 2002. Pesticider og vandværker. Udredningsprojekt om BAM-forurening – Hovedrapport. Miljøprojekt nr. 732.*

I Miljøstyrelsens udredningsprojekt om BAM-forurening er der undersøgt følgende lokaliteter i 2001: vandværksgrunde, landbrugsejendomme, gartnerier, plantager, sportspladser, nyttehaver, vejrabatter, fortove, jernbanestrækning og diverse bebyggede områder. Undersøgelserne er direkte rettet mod identifikation af dichlobenil og BAM. Der er udtaget ca. 170 jordprøver fra 50 forskellige lokaliteter. Jordprøverne er primært udtaget i topjorden og ned til ca. 3 m u.t. De højeste fundværdier for dichlobenil er konstateret i de terrænnære jordlag og gennemsnitskoncentrationen på lokaliteter, hvor dichlobenil er påvist ligger på ca. 55 µg/kg. Få prøver er udtaget under 3 m u.t. (11 stk.) og blandt disse prøver er der påvist dichlobenil i én prøve og BAM i 4 prøver.

Der er endvidere udtaget 15 vandprøver fra terrænnære magasiner samt terrænnært porevand i dybder ned til 4 m u.t. Indholdet af BAM i overfladevandet er ligeledes undersøgt ved 10 vandprøver fra drænvand, vandløb og et regnvandsbassin.

*Københavns Vand 2000. Pesticider i grundvand og drikkevand - hvor længe endnu ? ATV maj 2000, s. 25-30.*

Københavns Vand har undersøgt vandløbsindholdet af BAM i to områder på Sjælland. Undersøgelserne er udført i perioden 1998-1999, hvor der løbende er udtaget vandprøver.

*GEUS, 2004. Pesticidforurenede vand i små vandforsyninger. Undersøgelserapport 2004/9.*

Undersøgelsen af pesticidindholdet i indvindingsvandet fra små vandforsyninger er baseret på undersøgelser i Københavns, Storstrøms, Sønderjylland samt Viborg Amt. Der er analyseret 628 boringer fra 230 anlæg i 2002. De undersøgte boringer indvinder vand fra varierende magasintyper, såvel sekundære som primære

*Miljøstyrelsen 1997b. Miljøfremmede stoffer i overfladestrømning fra befæstede arealer. Miljøprojekt nr. 355.*

Dichlobenilindholdet i overfladeafstrømmende vand fra 2 befæstede områder (hhv. motorvej og bebyggelse) er undersøgt ved 5 vandprøver i 1996.

*Christensen K.R., Bennedsen L., Brandt G. og H.M.F. Møller 2001. BAM i overfladevand og grundvand, et dårligt varsel ? VANDteknik 2001, nr. 4.*

BAM-indholdet i 22 udvalgte vandløb er undersøgt i perioden fra 1997 til 2000 ved 268 analyser. Der er påvist BAM i ca. 72% af vandløbene og det gennemsnitlige indhold af BAM er 0,095 µg/liter.

*Bendix, I., T. Andersen & L. Bruun 1999. Hurtige analysemetoder – BAM-analyse ved hjælp af immunkemisk metode. VANDteknik 1999, nr. 9.*

BAM-indholdet i udvalgte indvindingsboringer, samlevandsprøver, færdigbehandlet drikkevand tilhørende København Vand samt fra søer og åer er undersøgt ved 48 vandprøver i 1999. Enkelte prøver består af dobbeltprøver fra samme tidspunkt og udtagningssted. Der er udtaget 5 prøver fra åer fordelt på 2 udtagningssteder. Endvidere er der udtaget 22 prøver fra primært grundvand hvoraf der er udtaget 2 dobbeltprøver og prøverne i øvrigt dækker 6 kildepladser. De resterende prøver er udtaget som blandingsvand fra København Vand's kildepladser samt vandprøver fra søer.

Fyns Amt 2003a. Pesticidkortlægning, Søndersø. Udarbejdet af Rambøll /18/.

*I Søndersø Indsatsområde på Fyn er BAM-indholdet i vandværksboringer og kortlagte potentielle pesticidpunktkilder undersøgt. Undersøgelserne er foretaget i 2003 og der er endvidere indsamlet tidligere analyseresultater for BAM tilbage til 1998.*

Fyns Amt 2003b. GRUMO 2002

*BAM-indholdet i Lillebæk er undersøgt og viser en faldende tendens fra ca. 0,13 til 0,03 µg/liter i perioden mellem 1998 og 2002. Der er foretaget ca. 50 målinger i perioden.*

Miljøstyrelsen 2003. Pesticides in Streams and Subsurface Drainage Water within Two Arable Catchments in Denmark: Pesticide Application, Concentration, Transport and Fate. Pesticide Research nr. 69 2003.

BAM-indholdet i vand fra vandløb og drænstationer er undersøgt for to lokaliteter beliggende hhv. på Fyn og Jylland. Der er foretaget gentagne analyser i



perioden 1999-2000 af vandprøver fra 6 prøvetagningssteder beliggende i to oplande.

Københavns Energi 2005 Udleverede data.

*DCB- og BAM-indholdet er undersøgt i 7 år på Sjælland i perioden 1998-2004. Ved at sammenholde samtlige data kan der ikke umiddelbart erkendes nogen klar tendens i udviklingen, selvom koncentrationsniveauet er svagt faldende.*



# BILAG G. Kildefordeling og kildestyrke

For de udvalgte værkstedsområder, som repræsenterer henholdsvis by (Søndersø by) og land (Søndersø landområde og Bedsted), er udarbejdet en kildestyrkemodel. Denne model bygger på kortlægning af potentielle kilder til BAM-forurening i de valgte værkstedsområder. For Søndersø by er endvidere kortlagt de reelt påviste kilder baseret på tidligere undersøgelser (Fyns Amt, 2003a).

Hver potentiel kilde indenfor værkstedsområderne er herefter tildelt en kildestyrke, som er vurderet ud fra:

- 1) forventet dosering ( $\text{g/m}^2$ ).
- 2) forventet behandlingshyppighed (antal behandlinger indenfor behandlingsperioden på 30 år).
- 3) forventet behandlet areal (forventet procentvis andel som reelt udgør en kilde). Sidstnævnte er skøn baseret på undersøgelser af fundhyppigheder.

Kildestyrken er endelig fastlagt på baggrund af opgørelser over samlet dosering pr. arealenhed ( $\text{kg/km}^2$ ) for henholdsvis by og land opskaleret til landsplan (og fordelingen af by og land på landsplan). Således er kildestyrken justeret ind efter, at doseringen i by og land er opskaleret til landsplan svarende til det samlede salg af dichlobenilholdige ukrudtsmidler i Danmark.

## G.1 Kildefordeling

### G.1.1 By

Kilderne til BAM-forurening i et by-område er relateret til:

- Villakvarterer
- Etagebebyggelse, høj bebyggelse
- Rekreative områder (parker, legepladser, stiområder)
- Skoler, sportspladser
- Veje, stier
- Industri
- Gartnerier/plantager

Gartnerier og plantager er der typisk ikke så mange af i byområderne på grund af generel byudvikling, men idet behandlingsperioden går ca. 40 år tilbage (fra 1965-1997) er det væsentligt at få belyst tidligere beliggende plantager/gartnerier i byområder. Generelt er undersøgelser af byudviklingen derfor væsentlig for en præcis opgørelse af potentielle kilder.

I Søndersø by er de fleste af ovenstående kilder repræsenteret. Dog er der ingen etageejendomme i området, da byen overvejende består af enfami-

liesejendomme. Der er en gammel bykerne af ejendomme fra århundrede-skiftet, men ellers er hovedparten af byudviklingen sket i perioden 1964-1981

Potentielle kilder til BAM i Søndersø by er opgjort på baggrund af flyfoto fra 1964, 1981, 1987 og 2000, og der er således ved opgørelsen taget hensyn til byudviklingen i perioderne: 1967-1977, 1977-1987 og 1987-1997, idet det antages, at flyfoto fra 1981 repræsenterer byområdet, som det så ud i 1977. De potentielle kilder er således inddelt efter at have ligget der i ca. 30 år, 20 år eller 10 år.

Byområdet udgør i alt 2,77 km<sup>2</sup> (177 grids a 125 m·125 m) og kan overordnet opdeles i følgende tre kategorier: "tæt-lav bebyggelse", "industri-områder" og "plantager".

#### *Tæt-lav bebyggelse*

Lav bebyggelse dækker overvejende villakvarterer, men inkluderer ligeledes en kirke, skoler og andre offentlige bygninger samt i øvrigt mindre rekreative områder og vejarealer. I alt er 2,03 km<sup>2</sup> (130 grid) kategoriseret som villa-områder i Søndersø by. Heraf er der udvalgt 11 repræsentative grid, hvor de potentielt behandlede områder er optalt, jf. figur G.1, tabel G.1. De potentielt behandlede områder inkluderer: Indkørsler, terrasser, vendepladser, stisystemer og vejrabatter på mindre private villaveje. Vejrabatter på mindre villaveje er medtaget idet der i en tidligere udført kildeopsporing i Søndersø by er påvist dichlobenil i jorden herfra (Fyns Amt, 2003a). Søndersø Kommune har oplyst, at der generelt ikke har været anvendt Prefix langs kommunale veje og fortove i byområdet, hvorfor kommunale veje ikke er medtaget i opgørelsen over potentielle kilder.

Resultatet fra optællingen viser, at gennemsnitlig kan 11,8% af arealerne i villa-områderne i Søndersø by have været behandlet med dichlobenil (tabel G.1). Kildfordelingen i de øvrige grid, som er kategoriseret villa-områder, er estimeret på baggrund af denne gennemsnitlige værdi, hvor der ved estimeringen er taget hensyn til arealanvendelse inden for hvert grid, idet f.eks. randområderne af byen kan være 50% tæt-lav bebyggelse og 50% marker.

Tabel G.1. Potentielt behandlede arealer i Søndersø villa-områder optalt Ud fra flyfoto i grid a 125m·125m.

Grid ID	Potentielt behandlet areal (m <sup>2</sup> )	Potentielt behandlet areal (%)
12231	1779	11,4
12395	1398	9,0
12397	1250	8,0
12726	1092	7,0
12892	2171	13,9
12894	1727	11,1
13225	2176	13,93
13228	2069	13,2
13557	2413	15,4
13558	2120	13,6
13726	2145	13,7
Middel	1849	11,8

Derudover har en tidligere udført kildeopsporing i Søndersø by vist, at dichlobenil har været anvendt på Søndersø Kirkegård, Søndersø Skole og på et parkeringsareal i forbindelse med en sportsplads (Fyns Amt, 2003a). Arealet

af disse påviste kilder er derfor optalt og indsat i kildefordelingen som reelle kilder (figur G.1, tabel G.2).

Figur G.1. Eksempel på optælling af kilder i villa-områder i Søndersø by. tidligere påviste kilder er skraveret med gult (Fyns Amt, 2003a), mens potentielle behandlede arealer er skraveret med blå. I grid, hvor der ikke er skravering, er kildefordelingen estimeret på baggrund af et gennemsnitlig potentielt behandlet areal (tabel G.1).



### *Industri*

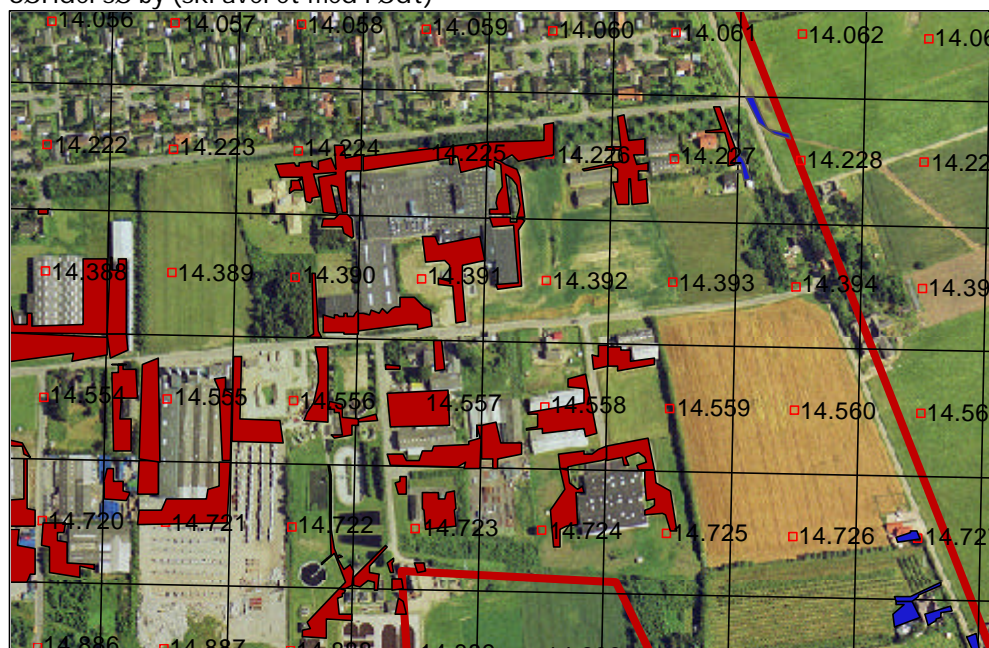
Industri-området i Søndersø By udgør i alt 0,73 km<sup>2</sup> (47 grids i modellen). De potentielle kilder er her defineret som indkørsler og parkeringsarealer og er opgjort for hvert enkelt grid (figur G.2). De potentielt behandlede arealer i industriområderne udgør gennemsnitligt 12,4%, hvilket er i samme størrelsesorden som de potentielt behandlede arealer i villa-områderne, men kilderne i industriområderne er mere ujævnt fordelt end i villaområderne (figur G.1 og G.2). Ca. 1/3 af industriområdet i Søndersø by er forholdsvist nyopført (bygget efter 1987 men før 2000), og på disse arealer kan dichlobenil derfor kun været anvendt i en begrænset periode, som i kildestyrkemodellen er sat til 1992-1997.

### *Plantager*

Inden for Søndersø byområde har der ligget 6 frugtplantager. Fire af disse er nedlagt pga. byudviklingen, mens to er omlagt til kornafgrøder (Figur G.2) og granplantage. Arealerne af plantagerne er på baggrund af flyfoto opgjort til 0,16 km<sup>2</sup> (svarende til ca. 10 grids) (tabel G.2).

Ud fra interview med en lokal konsulent fra Frugt og Grønt Rådgivningen på Fyn, som i mange år har rådgivet frugtplantageavlerne i Søndersø-området, blev det bekræftet, at plantagerne inden for byområdet havde eksisteret, og at der på alle plantagerne havde været træfrugt (æble- og/eller pæretræer).

Figur G.2. Eksempel på optælling af potentielle kilder i industri-områderne i Søndersø by (skraveret med rødt)



### G.1.2 Land

Kilderne til BAM-forurening i et landområde kan relateres til:

- Mindre bysamfund (lav bebyggelse, kirkegård, sportsplads mm)
- Gårdspladser, indkørsler mv. til landbrugsbedrifter
- Plantager (frugt og gran)
- Gartnerier

#### *Søndersø landområde*

I det valgte landområde sydvest for Søndersø By er alle ovenstående kilder repræsenteret, bortset fra gartnerier. Antallet af nuværende eller tidligere plantager i området er relativt højt (18 identificeret) på grund af tradition for plantagedrift i området. Hovedparten af plantagerne udgør æble- og pæreplantager, som ifølge den lokale konsulent fra Frugt og Grønt Rådgivningen ikke har været behandlet med dichlobenil (jf. endvidere afsnit G.2.1). Den resterende del af plantagerne er granplantager. Søndersø-landområde er således inddelt i tre kategorier: "plantager", "tæt-lav bebyggelse" og "gårdområder". Plantager er her defineret som områder med plantagedrift i form af bærfrugt, træfrugt, gran eller løvtræs plantager. Tæt-lav bebyggelse er defineret som enkelte ejendomme eller mindre bysamfund, mens gårdområder inkluderer gårdspladser, indkørsler og udenomsarealer til landbrugsbedrifter og plantager.

Potentielle kilder til BAM i Søndersø landområde er opgjort på baggrund af flyfotos fra 1964, 1981, 1987 og 2000, og der er ved opgørelsen taget hensyn til beliggenhed af plantager og bebyggelser i perioderne: 1967-1977, 1977-1987 og 1987-1997, idet det antages, at flyfoto fra 1981 repræsenterer området, som det så ud i 1977.

Søndersø landområde udgør i alt 8,73 km<sup>2</sup>, og heraf udgør plantager, tæt lav bebyggelse og gårdområder hhv. 0,87 km<sup>2</sup>, 0,02 km<sup>2</sup> og 0,05 km<sup>2</sup>. Intensiteten af gårde i området er 5,8 gårde per km<sup>2</sup>. Arealet af potentielle kilder i området

svarer til at 10,8 % af landområdet potentielt kan have været behandlet med dichlobenil, hovedsagelig pga. den forholdsvis store andel af plantager i området.

#### *Bedsted, Hedesletten*

I Bedsted landområde på Hedesletten er det kun gårdområder og mindre bysamfund, som er repræsenteret, idet der ud fra flyfotos over Bedsted landområdet ikke er observeret plantager og gartnerier.

Potentielle kilder i Bedsted landområde er opgjort på baggrund af flyfoto fra 1964, 1973, og 2000, og der er ved opgørelsen taget hensyn til beliggenheden af bebyggelser i perioderne: 1967-1970, 1970-1984 og 1984-1997. Bedsted værkstedsområde udgør i alt 15,61 km<sup>2</sup>. De potentielle kilder i området er hovedsagelig tæt-lav bebyggelse i forbindelse med Bedsted by, idet intensiteten af gårde i området er lav (2 gårde per km<sup>2</sup>). Arealet af de potentielle kilder er opgjort til hhv. 0,08 km<sup>2</sup> tæt lav bebyggelse og 0,04 km<sup>2</sup> gårdområder. Dette svarer til at ca. 0,8% af Bedsted landområde potentielt kan have været behandlet med dichlobenil.

### G.2 Kildestyrke

Som nævnt indledningsvist er kildestyrken for hver type arealanvendelse vurderet ud fra:

- 1) forventet dosering
- 2) forventet behandlingshyppighed
- 3) forventet behandlet areal (procentvis andel af den potentielle kilde som reelt udgør en kilde).

#### G.2.1 Dosering

##### *Udyrkede arealer*

I kildestyrkemodellen er det antaget, at der har været anvendt en dosering af dichlobenil på 1 g/m<sup>2</sup> på udyrkede arealer. Dette svarer til 10 kg/ha, hvor den anbefalede dosering iflg. "Planteværn 93" har ligget i intervallet 6,75-13,5 kg aktiv stof/ha. Således er fastlagt en dosering på 1 g/m<sup>2</sup> for de kortlagte kilder, som udgøres af villakvarterne (lav bebyggelse), industrikvarterer og gårdspladser.

##### *Dyrkede arealer*

For frugtplantager er det ved interviews af flere planteavlere oplyst, at det primært er til bærbuske, at dichlobenilholdige midler (Prefix G, Casoron G) har været anvendt. Dette skyldes, at det var svært at komme til med sprøjter, hvorfor spredning af dichlobenilholdige midler som granulat over busken var optimalt. Der blev udviklet en særlig granulatspreder til dette formål (Frugt og Grøntrådgivningen, 2004). Den anbefalede dosering for buske og busketter var i intervallet 4,1-5,4 kg aktiv stof/ha (Vejledning i Planteværn, 1993). Ifølge planteavlere har doseringen oftest ligget i den lave ende på grund af at dichlobenil samtidig kunne skade væksten af buskene og endvidere var et dyrt ukrudtsmiddel. I de tre udvalgte værkstedsområder er der dog ingen kortlagte bærplantager.

Frugt- og Grøntrådgivningen på Fyn har oplyst, at der til dyrkning af træfrugt (fx pære og æble træer) derimod typisk ikke er anvendt dichlobenil, idet man her kunne komme til med andre sprøjtemidler (som var afgørende billi-

gere) som fx amitrol- og MCPA-holdige midler. Behandling af frugttræer med dichlobenil kunne endvidere ødelægge stammen. De kortlagte træfrugtplantager i værkstedsområderne er derfor tillagt en dosering på nul.

Ligeledes er det af flere planteavlere indenfor skovbrug oplyst, at der generelt ikke har været anvendt dichlobenilholdige midler i forbindelse med dyrkning af juletræer, pyntegrønt og cypress. Den primære årsag er, at grantræers rødder ikke kan tåle midlerne. Der sås således uheldige skader ved brugen heraf. Sekundært var Prefix og Casoron meget dyrere end fx atrazinholdige midler. Der er imidlertid i en enkelt undersøgelse af jorden fra en juletræsplantage (Miljøstyrelsen, 2002) konstateret indhold af dichlobenil, hvilket tyder på, at dichlobenil i visse tilfælde kan have været anvendt. I en anden undersøgelse er stoffet imidlertid ikke fundet i granplantager (Fyns Amt, 2003a). I kildestyrkemodellen for værkstedsområderne er det antaget, at doseringen har været lig nul for de kortlagte granplantager.

Endelig har en konsulent indenfor skovdyrkning (Poul Cristensen, 2004) oplyst, at dichlobenilholdige ukrudtsmidler kan have været anvendt til bøge- og egetræskulturer. Midlet er skånsomt overfor løvtræer, men blev kun brugt de første 3-5 år efter plantning, herefter træet var robust nok og selv dannede skygge (hvilket medførte mindre ukrudtsdannelse). Prefix blev primært anvendt i 70'erne, mere præcist formentlig i perioden 1966-1980. Herefter afløstes Prefix af andre midler. Idet levetidsalderen på løvtræer er 100-150 år, har Prefix således maksimalt været anvendt en enkelt gang á 3 år indenfor den 30-årige anvendelsesperiode. Såfremt skoven har været der i henholdsvis start og slut af anvendelsesperioden er midlet ikke anvendt (med mindre større fældninger er sket indenfor skovarealet). I forhold til præcisering af et eventuelt forbrug er det således vigtigt at kigge på om der er plantet ny skov i perioden 1966-1980, hvor sandsynligheden for forbrug er størst. Baseret på gennemgangen af flyfotos er der ikke plantet ny skov i anvendelsesperioden i de tre værkstedsområder, og samlet er der således ikke for løvskov i områderne regnet med dosering af dichlobenil.

### G.2.2 Behandlingshyppighed

Ved forespørgsel af flere kommunale tekniske forvaltninger (Vej og Park afdelinger), som har forestået fjernelse af ukrudt på ubefæstede arealer og i bede, er det oplyst, at dichlobenil på grund af dets høje effektivitet kun blev udstrøet en gang om året, i det tidlige forår. Dette er endvidere antaget for privates brug af midlet.

For dyrkede arealer såsom bærplantager er det af planteavlskonsulenter (Frukt og Grønt Rådgivningen, 2004) oplyst, at der maksimalt har været anvendt dichlobenil en gang om året. Ofte var det kun ca. hvert 3. år, at man anvendte dichlobenilholdige midler, idet andre billigere midler kunne bruges i den mellemliggende periode. Som tidligere beskrevet er der dog ikke bærplantager i værkstedsområderne.

For de primære kilder i de tre værkstedsområder i form af tæt-lav bebyggelse, industri og gårdområder er det i kildestyrkemodellen antaget, at dichlobenil er udstrøet 1 gang om året i det tidlige forår. For imidlertid at tage hensyn til ejerskifte af ejendomme (idet dette kan ændre forbrugsmønstret på en ejendom), samt at der kan have været brugt andre ukrudtsmidler på ejendom-



men, er der antaget en minimum og maksimum behandlingshyppighed på hhv. 0,167 og 0,667 gange per år. Dette svarer til, at dichlobenil i løbet af en periode på 30 år har været udbragt 1 gang årligt i en periode på minimum 5 og maksimum 20 år.

### G.2.3 Forventet behandlet areal

#### *Lav bebyggelse*

Der er ikke lavet systematiske undersøgelser af privates forbrug af dichlobenilholdige ukrudtsmidler. I projektet "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002) blev en række villahaver (indkørsler hertil, i alt 9) undersøgt, og undersøgelsen viste, at der i ca. halvdelen blev konstateret dichlobenil i jorden. Undersøgelsen indbefatter dog for få lokaliteter til, at man kan bruge resultatet statistisk til at sige noget om et generelt forbrugsmønster.

I forbindelse med en undersøgelse af BAM-forurening ved Københavns Energis Kildepladser III og VI ved Ejby (Københavns Energi, 2004) er der foretaget en detaljeret undersøgelse af et større kolonihaveområde (på ca. 3,6 km<sup>2</sup>), som vurderes at repræsentere ca. 2.400 potentielle kilder (som primært udgøres af de forskellige kolonihave-parceller). Ca. 220 af disse potentielle kilder er repræsenteret ved jordprøvetagning, og resultatet viste, at der i 15 % af prøverne blev konstateret fund af dichlobenil eller BAM. Dette resultat peger således i retning af et forbrugsmønster, hvor ca. 15 % af kolonihaveejerne har brugt dichlobenilholdige ukrudtsmidler. Om dette kan overføres til et forbrugsmønster i villakvarterer er dog uvist.

Med skelen til sidstnævnte undersøgelse er det for de 3 værkstedsområder valgt at fastsætte et forventet behandlet areal for lav bebyggelse til 10 %. De 10 % er endvidere fastlagt efter opskalering af potentielle kilder indenfor lav bebyggelse til landsplan med henblik på at ramme et realistisk forbrugsmønster, som passer med det samlede salg af stofferne (se endvidere afsnit 1.4). Rent modelteknisk betyder et forventet behandlet areal på 10 % for lav bebyggelse, at kildestyrken for hver potentiel kilde indenfor lav bebyggelse reduceres med en faktor 10.

#### *Gårdspladser, landbrugsbedrifter*

I projektet "Pesticider og Vandværker" (Miljøstyrelsen, 2002) blev der konstateret fund af dichlobenil i jorden på 10 ud af 13 undersøgte gårdspladser. Trods det begrænsede antal undersøgte gårdspladser peger den store fundprocent dog i retning af, at der ofte har været anvendt dichlobenilholdige ukrudtsmidler på landejendomme. Dette bekræftes også af en interviewundersøgelse udført i 2000 (Chrintz et al., 2000), hvor 75% af de adspurgte gårdejere havde brugt dichlobenilholdige ukrudtsmidler på gårdpladser. Imidlertid indbefatter de tidligere undersøgelser af forbrug af dichlobenil på landejendomme kun gårdspladser, og der er således ikke viden om forbrugsmønster af dichlobenilholdige midler på arealer omkring gårde såsom indkørsler og befæstede arealer omkring staldbygninger mv.

Ved opgørelsen af potentielt behandlede arealer i landområderne ved Sønder sø og Bedsted er det valgt at medtage både gårdspladser og indkørsler mv. til gårde (jf. afsnit 1.1.2). Det potentielt behandlede areal omkring gårde i det åbne land er hermed væsentlig større, end hvis det kun var gårdspladser, som var medtaget, og det virker derfor urealistisk højt at fastsætte et forbrugsmønster for alle arealer omkring landejendomme til 75%. I kildestyremodellen er

derfor valgt et forventet behandlet areal på landejendomme på 25%, dvs. at ¼ af de potentielle behandlede arealer omkring gårde i modellen får tilført dichlobenil, i den årrække bebyggelsen har eksisteret. Det skal bemærkes, at det valgte forbrugsmønster udelukkende er baseret på et skøn, idet der ikke foreligger data om forbrug af dichlobenil omkring bebyggelser i det åbne land.

#### *Industri*

Idet der ikke er undersøgelser af industriens forbrug af dichlobenilholdige ukrudtsmidler på udenomsarealer til erhvervsbygninger er det valgt at fastsætte det forventede behandlede areal til 10 % som for lav bebyggelse.

### G.3 Kildestyrkemodel-Sammenfatning

Sammenfattende bygger kildestyrkemodellen i de tre værkstedsområder på optælling af potentielt behandlede arealer ud fra flyfoto, samt antagelser om dosering, forventet behandlet areal og behandlingshyppighed, som beskrevet i de foregående afsnit. Resultatet fra kildestyrkemodellen er sammenfattet i tabel G.2.

Ud fra oplysninger om behandlingsperioden for hvert enkelt grid (den periode, hvor de potentielle kilder har eksisteret inden for den årrække dichlobenilholdige midler har været anvendt) kan der for hvert værkstedsområde beregnes en samlet kildestyrke, dvs. den totale mængde dichlobenil, som er tilført området fra 1967-1997 (tabel G.3).

Tabel G.2. Kildestyrkemodel for de tre værkstedsområder. Potentielt behandlet areal er optalt ud fra flyfoto, mens forventet behandlet areal, dosering og behandlingshyppighed er antaget ud fra oplysninger beskrevet i afsnit G.2

Type kilde	Potentielt behandlet areal (m <sup>2</sup> )	Forventet behandlet areal (%)	Dosering (g/m <sup>2</sup> )	Behandlingshyppighed min. (år <sup>-1</sup> )	max. (år <sup>-1</sup> )
<b>Søndersø by</b>					
Lav bebyggelse	178.045	10	1	0,17	0,67
Industri	90.978	10	1	0,17	0,67
Kommunale veje		0	0	0	0
Frugttræs plantager	123.355	0	0	0	0
Granplantager	41.360	0	0	0	0
Påviste kilder <sup>1</sup>	11.953 <sup>1</sup>	100	1	0,17	0,67
<b>Søndersø land</b>					
Lav bebyggelse	20.466	10	1	0,17	0,67
Kommunale veje	ikke opgjort	0	0	0	0
Gårdområder	54.334	25	1	0,17	0,67
Frugttræs plantager	872.500	0	0	0	0
Granplantager	112.500	0	0	0	0
<b>Bedsted-land</b>					
Lav bebyggelse	80.653	10	1	0,17	0,67
Kommunale veje	ikke opgjort	0	0	0	0
Gårdområder	42.635	25	1	0,17	0,67
<sup>1</sup> Påviste kilder m. fund af dichlobenil og BAM i jorden inkluderer skole, kirkegård og parkeringsareal (Fyns Amt, 2003a)					

Tabel G.3. Den samlede kildestyrke i de tre værkstedområder beregnet på baggrund af de opgjorte behandlede arealer, en antaget dosering af dichlobenil på 1 g/m<sup>2</sup>, og en antaget min. , max. behandlingshyppighed som vist i tabel G.2.

Område	Areal (km <sup>2</sup> )	Behandlet areal		Tilført Dichlobenil		Tilført Dichlobenil	
		(km <sup>2</sup> )	(%)	Min. kg	Max. kg	Min. (kg/år/km <sup>2</sup> )	Max. (kg/år/km <sup>2</sup> )
Søndersø by	2,77	0,039	1,40	110,7	442,7	1,33	5,34
Søndersø land	8,73	0,016	0,18	67,9	271,7	0,26	1,04
Bedsted	15,61	0,019	0,12	82,6	330,5	0,18	0,71



# Bilag H. Parameterisering og kalibrering af simuleringsmodeller

## H.1 Indledning og formål

Formålet med dette bilag er, at beskrive de anvendte opsætninger og kalibreringen af modellerne MACRO og FRAC3Dvs til simulering af den modelbaserede massebalance for Søndersø (lerjord) og Bedsted (sandjord) værkstedsområder.

Til modellernes grundopsætning er anvendt skønnede repræsentative værdier for jordfysiske og hydrologiske modelparametre for ler og sandjord. Disse grundopsætninger er forsøgt kalibreret overfor målte data for bromidudvaskning (konservativ tracer) fra tilsvarende jordtyper fra GEUS' pesticidvarsling (VAP) (GEUS, 2004).

Modelsimuleringerne forventes på dette grundlag at give tilnærmede gennemsnitlige beskrivelser af transportegenskaber for jordtyperne i værkstedsområderne.

## H.2 Søndersø værkstedsområde (Ler) lokalitet

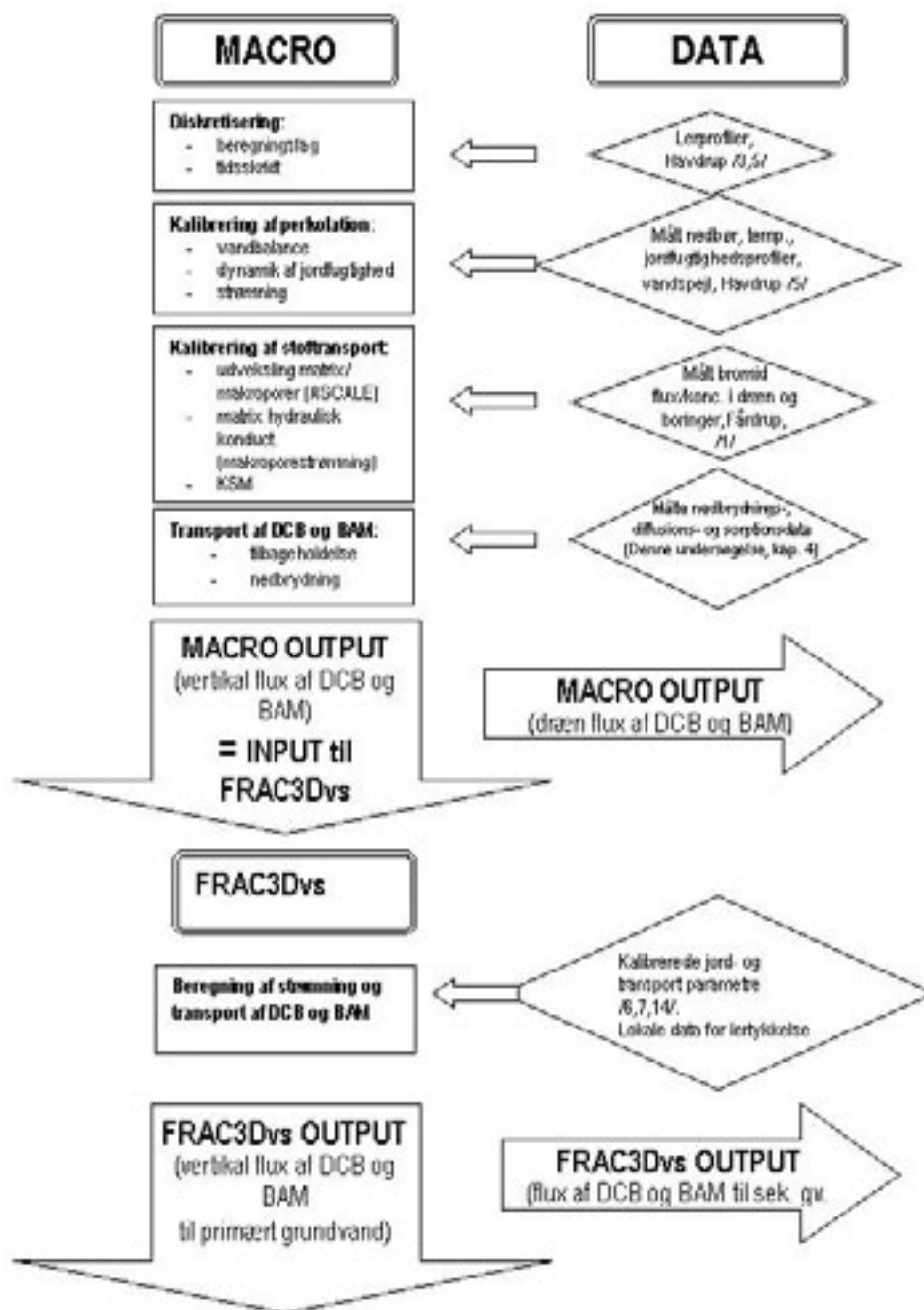
Til simuleringerne i værkstedsområdet er anvendt kortlagte data fra for lertykkelsen og vandbalancen opdelt på 125 x 125 grids (Fyns Amt, 2003b). Endvidere er anvendt data for sorption og nedbrydning af DCB og BAM, der delvist er baseret på prøver fra værkstedsområdet (kapitel 4). Figur H.1 viser de enkelte trin i opsætningen og kalibreringen af modellerne.

### H.2.1 Modelkoder og opsætning

Strømningen og pesticidtransporten i umættet zone er beskrevet med modelkoden MACRO version 5.0 (Larsbo et al., 2003). Umættet zone er i hele værkstedsområdet defineret som de øverste 3 meter af det geologiske profil, svarende til den karakteristiske tykkelse af denne zone i dansk moræneler (Jørgensen et al., 1998a; PEGASE, 2004; Jørgensen et al. 2004; Jørgensen et al., 2002).

Transporten af DCB og BAM i 'sekundært grundvand/dæklag' er beregnet vha. modelkoden FRAC3Dvs (Therrien, 1996). Modellen er en 3D grundvandsmodel, der ligesom MACRO beskriver stoftransport i makroporer og matrix i lerlaget. Koblingen mellem MACRO og FRAC3Dvs sker som en såkaldt løs modelkobling, hvor flux-værdierne af DCB og BAM fra nedre rand af MACRO (bunden af 'umættet zone', konstant i 3 mu.t.) indlæses semi-automatisk i grundvandsmodellen FRAC3Dvs (Stenemo et al., i review). I det følgende beskrives den anvendte opsætning og kalibreringsprocedure for MACRO og FRAC3Dvs, figur H.1.

Figur H.1 Opsætning og kalibreringsprocedure for MACRO og FRAC3Dvs til modelsimuleret massebalance for Sønder sø værkstedsområde. /1/: GEUS, 2004; /3/: Larsbo et al., 2003; /5/: PEGASE, 2004; /6/: Jørgensen et al., 2004a; /7/: Jørgensen et al., 2002; /14/: Jørgensen et al., 1998b



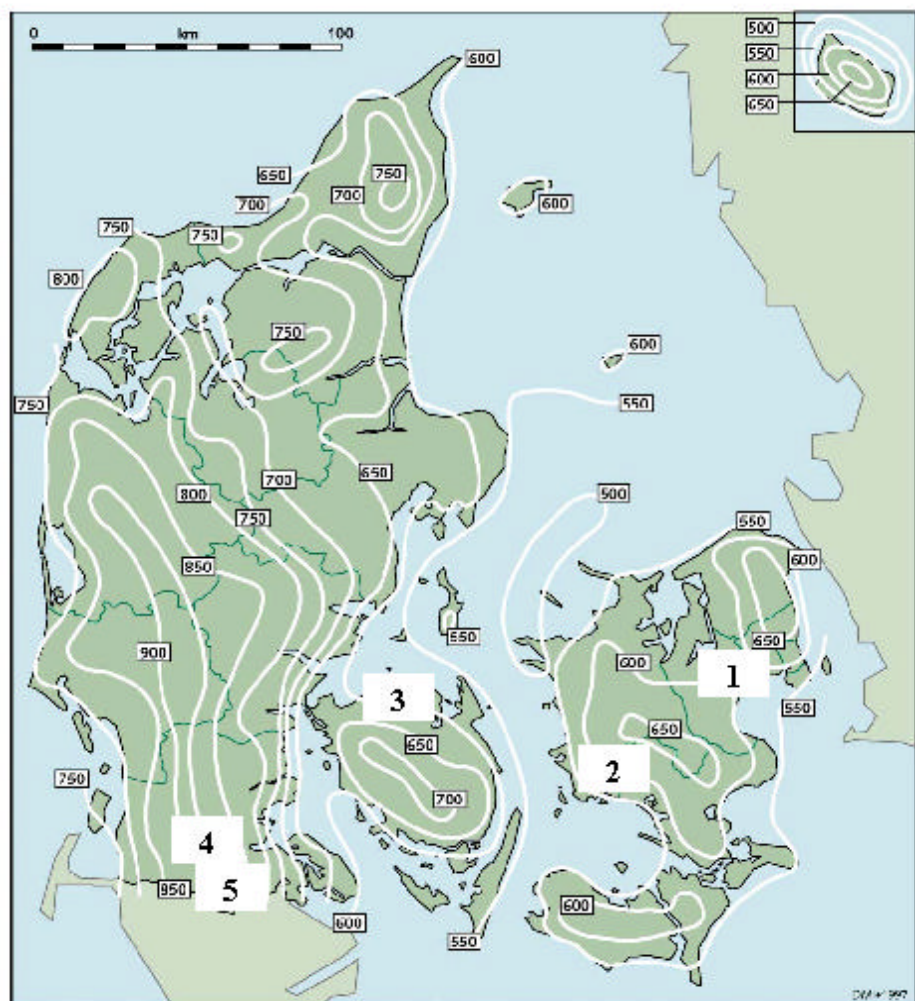
### H.2.1.1 MACRO (umættet zone, 0 - 3 mu.t.)

Den jordfysiske og hydrauliske grundopsætning af MACRO er baseret på data fra en lerlokaltet ved Havdrup på Sjælland (figur 2). Denne vurderes at være generelt repræsentativ for en dansk makroporøs lerjord (Jørgensen et al., 2003). I nærværende projekt er modellens beskrivelse af konservativ stoftransport efterfølgende kalibreret overfor udvaskningsdata fra en lignende lerjord (Fårdrup) fra GEUS' pesticid varslingsprogram (VAP) (GEUS, 2004).

**Diskretisering:** Ud fra jordprofilen i Havdrup er MACRO opdelt i 60 lag, der dækker i alt 8 jord horisonter (A-C) (Miljøstyrelsen, 1990b). Tykkelsen af lagene varierer fra 0,3 til 4,85 cm i A horisonten og tykkelsen af lagene i B1 horisonten er 7,5 cm. I de øvrige horisonter B2 til C4 har hvert lag en tykkelse på 5 cm. Der er anvendt 1 time som tidskridt, hvilket svarer til standardopsætningen af modellen i Larsbo et al. (2003).

**Klimatiske data:** De dynamiske variable i modellen er daglig nedbør, daglig lufttemperatur og daglig referencefordampning. Der er anvendt data for temperatur samt nedbørsdata på dagsbasis fra Havdrup (PEGASE, 2004). Referencefordampningen er beregnet med Makkink's formel og er defineret som evapotranspirationen fra en tætklippet græsplæne, der tilføres rigeligt vand.

Figur H.2. Beliggenhed af lokaliteter samt årlig nedbør, 1961 – 1990, (Frich et al., 1996).



1. Havdrup,
2. Fårdrup,
3. Søndersø
4. Bedsted
5. St. Jyndeved

**Initial tilstand og randbetingelser:** Initial tilstanden for jordens vandindhold og temperatur er beskrevet med data fra (PEGASE, 2004). Modellen er kørt

med en indsvingningperiode på 3 år, hvorved usikkerhederne forbundet med initial tilstanden minimeres.

Den nedre grænse i MACRO er givet ved en empirisk konstant BGRAD, hvor den dybe perkolation er givet som funktion af vandspejlets højde i profillet. BGRAD er sat til 0,00004 og der er ikke ændret på denne parameter fra opsætningen i (PEGASE, 2004).

*Jordfysiske parametre og simulering af perkolation:* MACRO opdeler jordens totale porøsitet i en mikro- og makroporedel. Opdelingen finder sted, når vandindholdet overstiger en given tærskelværdi for vandindholdet. Bestemmelse af værdien for vandindholdet og dertil svarende potentiale og hydraulisk konduktivitet er baseret på data fra (PEGASE, 2004). Udfra denne opsætning beregner MACRO perkolationen gennem bunden af umættet zone (modellens nedre rand). Denne opsætning er anvendt som grundlag for den videre kalibrering af modellen.

#### *H.2.1.2 FRAC3Dvs; lerdæklag, mættet zone (varierende tykkelse)*

Massebalancen for DCB og BAM og stoftransporten i 'sekundært grundvand/lerdæklag' er beregnet med modelkoden FRAC3Dvs (Therrien et al., 1996).

FRAC3Dvs er en 3D grundvandsmodel, der ligesom MACRO beskriver stoftransport i makroporer og matrix i lerlaget. I den aktuelle opsætning regner modellen med stationær strømning og beskriver den sekundære afstrømning via et sandlag i 5 meters dybde (Jørgensen et al., 2004a). Mængden af sekundær afstrømning i sandlaget er bestemt, som forskellen mellem netto-nedbøren og grundvandsdannelsen (vandbalancen) til det primære magasin (Jørgensen et al., 2004a; Frederiksborg Amt, 2002). Vandbalancen varierer ligesom lertykkelsen mellem de enkelte celler og svarer som nævnt til de kortlagte tykkelser og modellerede værdier for værkstedsområdet i (Fyns Amt, 2003b).

Simulering af stoftransport (herunder af pesticider) med FRAC3Dvs' giver god overensstemmelse med målte data i kontrollerede forsøg og modelundersøgelser på en række danske morænelokaliteter f.eks. (Jørgensen et al., 2004a; Jørgensen et al., 2002; Jørgensen et al., 1998b; Jørgensen et al., 2004b).

Den anvendte opsætning af modellen er endelig kalibreret overfor feltdata fra Havdrup og grundvandsaldre (CFC-aldre) i et større indvindingsopland med morænedæklag i Jægerspris/Landerslev indsatsområde på Hornsherred (Jørgensen et al., 2004a; Frederiksborg Amt, 2002). De kalibrerede modelparametre for FRAC3Dvs er vist i Tabel H.1.

Opsætningen og kalibrering af FRAC3Dvs er detaljeret beskrevet i (Jørgensen et al., 2004a; Frederiksborg Amt, 2002) og antages at give en realistisk beskrivelse, som generelt niveau til scenariebeskrivelse, af pesticidtransporten i lerdæklaget i Søndersø værkstedsområde.



Tabel H.1 Anvendte modelparametre i FRAC3Dvs.

Parameter	Lermatrix	Sandlag	Kilde
<u>Sprækkeafstand, <math>2B</math> (m)</u> 3-5 mu.t. & 5,5-30 mu.t.	5/1		Jørgensen et al., 2004a
<u>Sprækkeåpning, <math>2b</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</u> 3-5 mu.t. 5,5-30 mu.t.	39 39		2) antaget
<u>Matrix porøsitet/tortuositet, <math>n/t</math></u> 3-5 mu.t. & 5,5-30 mu.t. 5-5,5 mu.t. (sand)	0,31 0,25	0,35	Jørgensen et al., 2004a Jørgensen et al., 2004a
<u>Bulk hydraulisk ledningsevne, <math>K_b</math> (m/s)</u> 3-5 mu.t. 5,5-30 mu.t.	1,2-1,7 $\cdot 10^{-8}$ 7,3 $\cdot 10^{-9}$		Beregnet Beregnet
<u>Matrix hydraulisk ledningsevne, <math>K_m</math> (m/s)</u> 3-5 mu.t. & 5,5-30 mu.t. 5-5,5 mu.t. (sand)	5 $\cdot 10^{-9}$	5 $\cdot 10^{-9}$	Frederiksborg Amt, 2002 Jørgensen et al., 2002
Tyngdeacceleration, $g$ (m/s <sup>2</sup> )	9,82	9,82	-
Væske densitet, $\rho_w$ (kg/m <sup>3</sup> )	999,85	999,85	Jørgensen et al., 2004a
Væske viskositeten, $\mu$ (kg/s·m) 1)	1,39 $\cdot 10^{-3}$	1,39 $\cdot 10^{-3}$	Jørgensen et al., 2004a
<u>Bulk densitet, <math>\rho_b</math> (kg/m<sup>3</sup>)</u> 3-5 mu.t. & 5,5-30 mu.t. 5-5,5 mu.t. (sand)	1950	1690	Jørgensen et al., 2004a Jørgensen et al., 2004a
<u>Dispersivitet, <math>a_l/a_{TV}/a_{TH}</math> (m)</u> 0-5 mu.t. & 5,5-30 mu.t. 5-5,5 mu.t. (sand)	0,1/0,01/0,1	0,4/0,04/0,04	Jørgensen et al., 2004a Antaget
<u>Fri diffusionskoefficient, <math>D_w</math> (m<sup>2</sup>/s)</u> Dichlobenil BAM	4,48 $\cdot 10^{-10}$ 4,2 $\cdot 10^{-10}$	4,48 $\cdot 10^{-10}$ 4,2 $\cdot 10^{-10}$	Tucker et al., 1990 Tucker et al., 1990

1): Ved grundvandstemperatur på 8° C (Fetter, 1994)

2): Jørgensen et al., 2004a; Jørgensen et al., 2002

## H.2.2 Kalibrering af MACRO overfor pesticidvarslingsdata (VAP)

Stoftransportbeskrivelsen i MACRO er kalibreret overfor fluxen af bromid (konservativ tracer) i drænvand, samt bromidkoncentrationer i 1, 2 og 3 meters dybde på pesticidvarslingslokaliteten Fårdrup (GEUS, 2004). I modelopsætningen benyttes den opgivende drænafstand og dybde på hhv. 1,5 m og 1,2 mu.t.. Oplysninger om tidspunkt og størrelse af bromidtilsætningen samt afgrødedata er fra (GEUS, 2004). Anvendte nedbørsdata er fra Havdrup opsætningen af MACRO. Dette begrundes med at nedbøren i Fårdrup og Sønder sø (se figur H.2), svarer til nedbøren i Havdrup (600 mm/år), figur H.2.

Med dette udgangspunkt er MACRO kalibreret ved at ændre parametrene ASCALE og KSM manuelt indtil modellens beskrivelse af transport og koncentrationer af bromid så vidt muligt stemmer overens med de tilsvarende målte data for dræn og borer fra Fårdrup. ASCALE og KSM beskriver

hhv. udvekslingen af vand og stof mellem makroporer og matrix, samt hydrauliske ledningsevne af matrix. De kalibrerede værdier fremgår af tabel H.2.

Tabel H.2. MACRO parametre efter kalibrering overfor bromid udvaskning ved Fårdrup (Jørgensen et al., 2002).

Horisont	Dybde [cm]	KSM [mm/h]	ASCALE [mm]
A	1-10	0,055	1
B1	10-25	0,055	1
B2	25-50	0,04	1
C1	50-80	0,04	1
C2	80-110	0,04	20
C3	110-150	0,0065	50
C3	150-200	0,0065	50
C4	200-300	0,0065	50

## H.2.3 Simuleringsresultater

### H.2.3.1 .Markdræn

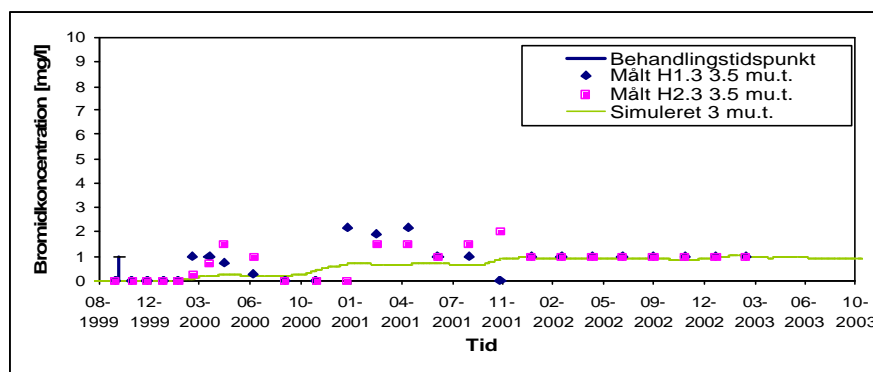
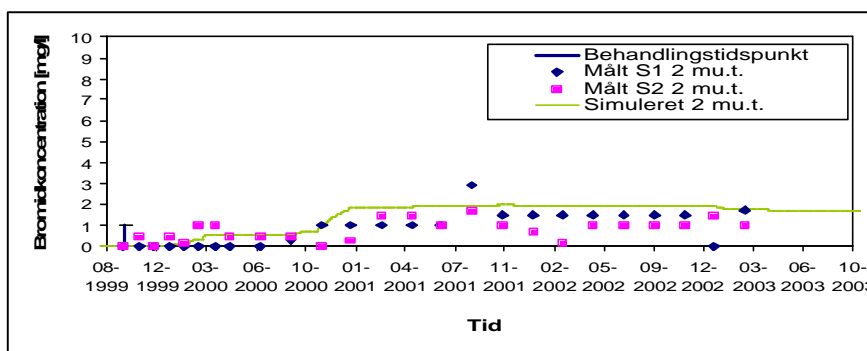
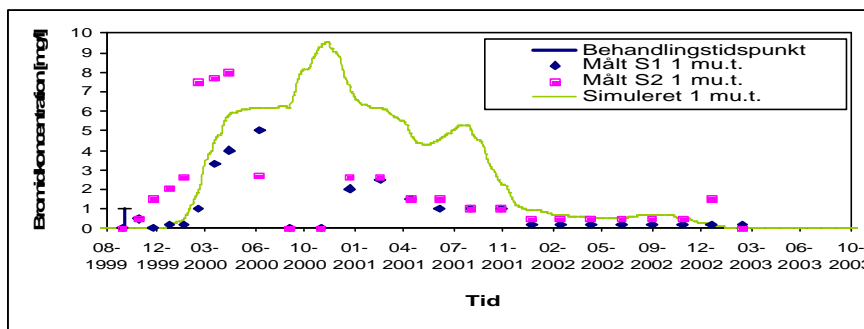
For udvaskningen i drænene simulerer MACRO en samlet udvaskning på 3,8 kg/ha bromid i perioden 1999-2003, hvor der er målt 4,2 kg/ha i drænene. MACRO underestimerer således den målte drænudvaskning med 9,5 %.

### H.2.3.2 Monitoringsboringer

I figur H.3 er endvidere vist målte og simulerede bromid koncentrationer i hhv. 1, 2, og 3,5 m u.t. i Fårdrup.

Det fremgår af figur H.3 at de simulerede værdier overestimerer udvaskningen af bromid fra sugecellerne målt i 1 mu.t. Måleværdierne fra sugecellerne skal dog tages med det forbehold, at de er punktmålinger, der er påvirket af lokal heterogenitet i jorden, og derfor kun i begrænset omfang repræsenterer den gennemsnitlige udvaskning fra hele forsøgsmarken (Jørgensen et al., 2003).

Figur H.3. Målte og MACRO simulerede udvaskningsdata for bromid i Fårdrup.



Det fremgår af figur H.3, at den simulerede bromidudvaskning er i rimelig overensstemmelse med de målte værdier fra sugeceller i 2 m u.t og horisontale borer i 3.5 m u.t.

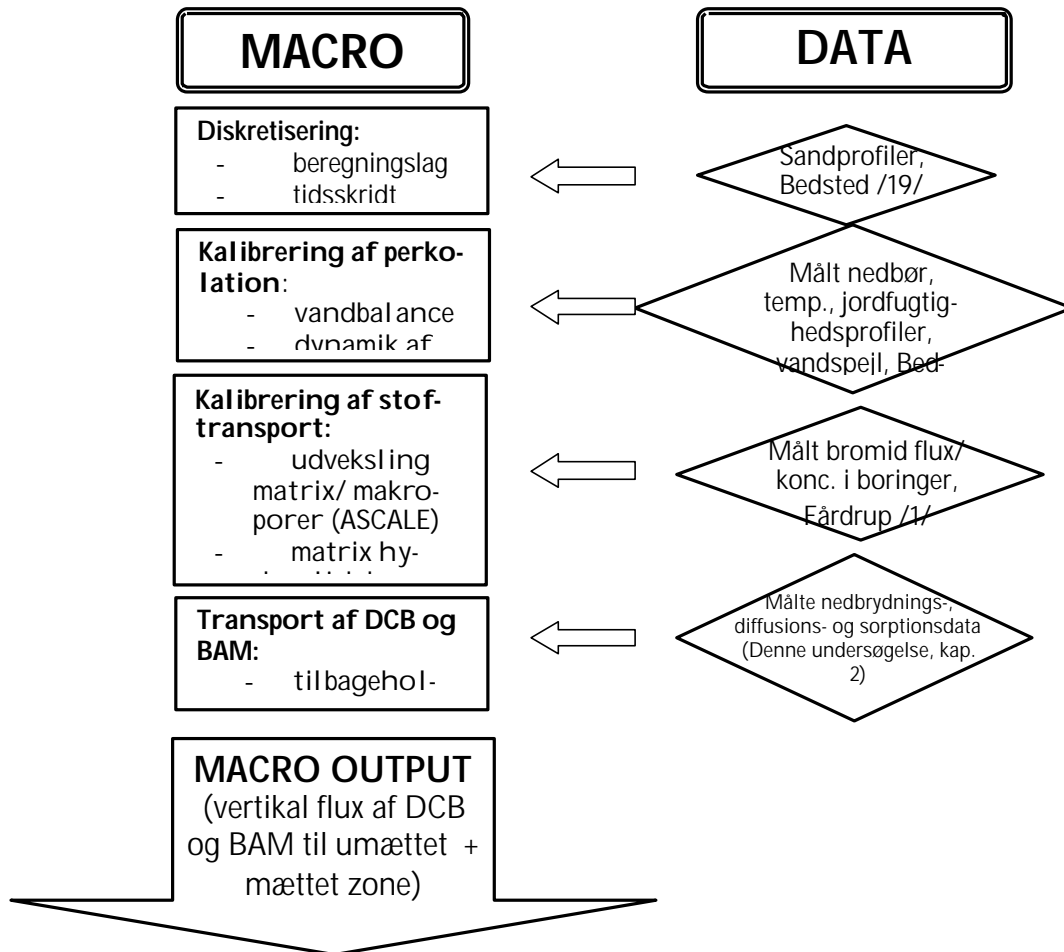
Sammenlignes bromidudvaskningen i Fårdrup med udvaskningen på VAP lerjordsmarkerne i Silstrup og Estrup, ses der at være relativ lille forskel på udvaskningens størrelse (GEUS, 2004). Dette taler for at de anvendte data til modelkalibrering give en realistisk tilnærmet beskrivelse af udvaskningen i umættet zone på lerjord.

### H.3 Bedsted værkstedsområde (sandlokalitet)

Til opsætning af modellen for Bedsted værkstedsområde er anvendt data fra selve værkstedsområdet vedr. nedbør, tykkelse af umættet zone og vandbalance (Scarling, 2000). Data for sorption og nedbrydning af DCB og BAM er be-

stemt på jordprøver fra en lignende sandlokalitet ved Eskærhøj (kapitel 4). Derudover er modellernes opsætning baseret på jordfysiske og hydrauliske data fra pesticidvarslingslokaliteten St. Jyndeved (GEUS, 2004). Figur H.4 viser de enkelte trin i opsætningen og kalibreringen af modellen.

Figur H.4 Opsætning og kalibreringsprocedure for MACRO til modelsimuleret massebalance for Bedsted værkstedsområde. /1/: GEUS, 2004; /19/: Larsen et al., 1996; /20/: Scarling et al., 2000



### H.3.1 Modelkode og opsætning

Strømningen og pesticidtransporten i umættet og mættet zone i Bedsted er beskrevet med modelkoden MACRO version 5.0 (Larsbo et al., 2003). Umættet og mættet zone er defineret som hhv. de øverste og nederste 1,5 meter af det modellerede profil (3 m) i værkstedsområdet (Larsen et al., 1996). I det følgende beskrives den anvendte opsætning og kalibreringsprocedure for MACRO, figur H.4.

### H.3.2 Modelkode og opsætning

#### H3.2.1 Diskretisering og jordfysiske parametre

Jordprofilet er opdelt i 60 lag, der beskriver de 8 horisonter fra Bedsted profilet (Larsen et al., 1996). Tykkelsen af lagene varierer fra 0,3 cm i det øverste lag til 7,5 cm.

På baggrund af jordens tekstur, volumenvægt og organisk indhold er vha. af modellens pedotransfer-funktioner beregnet jordfysiske parametre for hver modelhorisont. I tabel H.3 ses teksturfordelingen, det organiske indhold og volumenvægten for jordprofilet opstillet i modellen.

Tabel H.3. Teksturfordelingen, organisk indhold og volumenvægten for Bedsted jordprofil (Larsen et al., 1996).

Horisont	Tykkelse	Ler %	Silt %	Sand %	Volumenvægt	Organisk indhold	PH
A	20	6,4	4,9	88,7	1,49	5,3	7
B1	30	4,4	2,4	93,2	1,5	3,0	7
B2	25	3,0	1,4	95,6	1,6	1,0	7
B3	25	3,6	1,3	95,1	1,2	0,3	7
C1	50	3,6	1,3	95,1	1,2	0,3	7
C2	50	3,6	1,3	95,1	1,2	0,3	7
C3	50	3,6	1,3	95,1	1,2	0,3	7
C4	50	3,6	1,3	95,1	1,2	0,1	7

### H.3.2.2 Klimatiske data, initialtilstand og randbetingelser

Der foreligger nedbørsdata på dagsbasis fra Bedsted for perioden 1990 – 2003 fra (Larsen et al., 1996). Som tilnærmelse for nedbøren i hele simuleringsperioden 1963 - 2003 er 1990 – 2003 nedbørsserien gentaget således at data udfylder den samlede periode. Denne tilnærmelse begrundes med at nedbøren i perioden 1990 –2003 svarer til normalnedbøren for 30 års gennemsnittet. Herudover er i modellen anvendt samme data for initial tilstand, temperatur og fordampning samt nedre rand som i Sønder sø simuleringerne (PEGASE, 2004).

Med udgangspunkt i denne opsætning er modellen efterfølgende søgt kalibreret overfor bromid tracer data fra sandjordlokaliteten St. Jynde vad i GEUS' pesticid varsling (GEUS, 2004). Det fremgår af figur H.2 at nedbøren er tilnærmelsesvis ens på de to lokaliteter.

### H.4 Kalibrering af MACRO til sandlokaliteten

Kalibreringen af MACRO er baseret på den målte udvaskning af bromid i 1 og 2 meters dybde ved St. Jynde vad, figur H.5.

Modellen kørt med vinterrug, svarende til dyrkningen det år, hvor traceren til-sættes. Der bliver tilført 20,2 kg bromid per hektar den 12-11-1999. Traceren bliver tilført som en koncentration på  $2,02 \cdot 10^9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i 1 mm vand til kunst-vanding (GEUS, 2004).

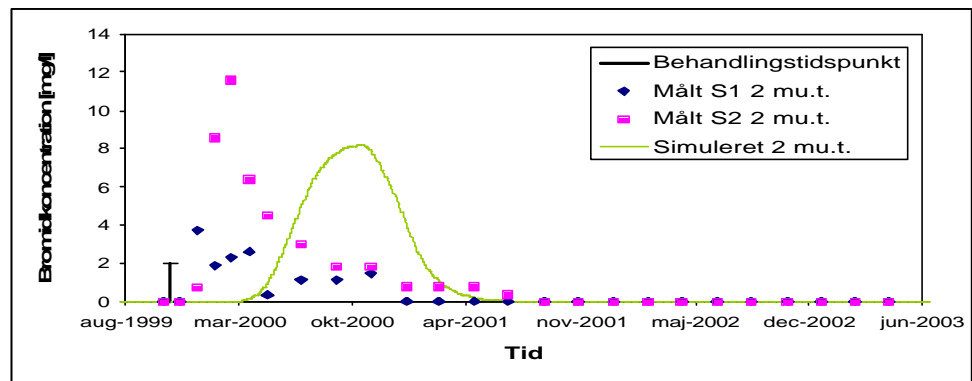
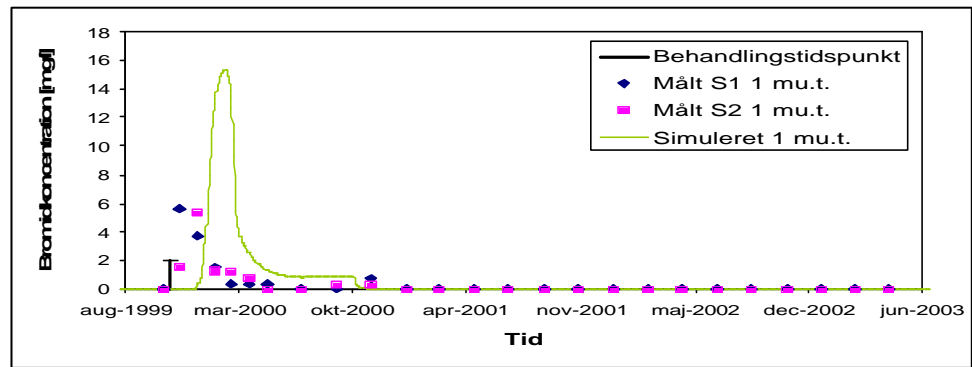
Kalibreringen af modellen er foretaget ved at ændre på KSM indtil dynamik-ken i bromidkoncentrationerne såvidt muligt stemmer overens med de målte data. I tabel H.4 ses de kalibrerede KSM værdier for hver horisont i profilet.

Tabel H.4. Kalibrerede parametre for sandjord, St. Jynde vad.

Horisont	Dybde [cm]	KSM [mm/h]
A	1-10	1,3844
B1	10-25	1,7432
B2	25-50	1,992
C1	50-80	1,9186
C2	80-110	1,9186
C3	110-150	1,9186

C3	150-200	1,9186
C4	200-300	1,9186

Figur H.5. Målte og simulerede bromidkoncentrationer i 1 mu.t. (øverst) og 2 mu.t (nederst) i St. Jynde vad.



Det fremgår af figur H.5 at modellen overestimerer de målte koncentrationer i 1 mu.t. Herudover er gennembruddet forsinket, svarende til at modellen overestimerer opholdstiden i den øverste del af profilet. Måleværdierne er dog punktmålinger fra sugeceller og giver derved usikker beskrivelse af udvaskning fra forsøgsmarken som helhed. Under hensyntagen til denne usikkerhed antages det at den kalibrerede model giver en realistisk tilnærmet transportbeskrivelse af udvaskningen på sandjord.