

Pesticider i dansk grundvand: GRUMO- og Boringskontroldata

Kirsten Rügge, Henrik Bay og Torben Chrintz
NIRAS

Walter Brüsck og Per Rosenberg
GEUS

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

INDHOLD	3
FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 INDLEDNING	15
1.1 FORMÅL	16
2 GENNEMGANG OG SORTERING AF DATA	17
2.1 DATAGRUNDLAG	17
2.2 DATAUDTRÆK	18
2.3 BEARBEJDNING AF DATA	19
3 REDOX-SPECIFIKKE PLOTS, ALDERSSAMMENHÆNGE OG AREALMÆSSIG FORDELING	20
3.1 IDE	20
3.2 REDOXSPECIFIKKE PLOTS, GRUMO	20
3.3 TILEGNELSE AF REDOXSTATUS TIL DE ENKELTE FILTRE	21
<i>Parameter</i>	22
3.4 FORDELING AF FILTRE PÅ REDOXSTATUS	22
3.4.1 <i>Phenoxyr</i>	23
3.4.2 <i>Triaziner</i>	24
3.4.3 <i>Dichlobenil og BAM</i>	25
3.5 GRUNDEVANDETS ALDER	25
3.5.1 <i>CFC</i>	25
3.5.2 <i>Sulfat og nitrat</i>	30
3.6 GEOGRAFISK/GEOLOGISK FORDELING AF PESTICIDFUND	32
3.7 DYBDEMÆSSIG FORDELING AF PESTICIDFUND	33
3.8 KONCENTRATIONSÆSSIG FORDELING AF PESTICIDFUND	35
3.9 UTÆTTE BORINGER	38
3.10 SAMLET TOLKNING	39
4 STATISTISK GENNEMGANG AF DATA	40
4.1 IDE	40
4.1.1 <i>Fremgangsmåde anvendt i projektet</i>	40
4.1.2 <i>Udvælgelser</i>	40
4.2 RESULTATER FOR PRINCIPAL COMPONENT ANALYSEN	43
4.2.1 <i>Phenoxyr frit grundvandsmagasin, GRUMO</i>	46
4.2.2 <i>Phenoxyr artesisk grundvandsmagasin, GRUMO</i>	47
4.2.3 <i>Triaziner frit grundvandsmagasin, GRUMO</i>	48
4.2.4 <i>Triaziner artesisk grundvandsmagasin, GRUMO</i>	49
4.2.5 <i>BAM frit grundvandsmagasin, GRUMO</i>	50
4.2.6 <i>BAM artesisk grundvandsmagasin, GRUMO</i>	51
4.2.7 <i>Phenoxyr, BK</i>	52
4.2.8 <i>Triaziner, BK</i>	53
4.2.9 <i>BAM, BK</i>	54

4.3	SAMLET TOLKNING	55
5	MODELKØRSLER	56
5.1	IDE	56
5.2	MODELLEN	56
5.3	SIMULERING AF PHENOXYSYRER	57
5.4	TRIAZINER	59
5.5	SIMULERING AF BAM	59
6	KONKLUSIONER	62
7	REFERENCER	65
	Bilag A. Principal Component Analyse (PCA) og klassificering	67
	Bilag B. Resultater af Principal Component Analysen	75
	Bilag C. Matrixplot for Principal Component Analysen	95

Forord

Projektet er foregået som et samarbejde mellem NIRAS, Rådgivende ingeniører og planlæggere A/S og GEUS, Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelser. Fra NIRAS har Kirsten Rügge, Henrik Bay og Torben Chrintz deltaget. Fra GEUS har Walter Brusch og Per Rosenberg deltaget.

Der har været nedsat en følgegruppe bestående af:

Christian Ammitsøe, Miljøstyrelsen

Martin Skriver, Miljøstyrelsen

Lærke Thorling, Århus Amt

Henrik Andersen, Storstrøms Amt

Claus Vangsgaard, De Danske Vandværkers Forening

Poul L. Bjerg, Miljø & Ressourcer DTU

Sammenfatning og konklusioner

De seneste 10-15 års forskning har vist, at mange pesticider kan nedbrydes i grundvandsmiljøer, men at nedbrydeligheden bl.a. er afhængig af det grundvandskemiske miljø, specielt redoxforholdene. Siden 1993 har der foregået en systematisk overvågning af det danske grundvands indhold af forskellige pesticider. Overvågningen omfatter desuden en række naturligt forekommende stoffer (ilt, nitrat, sulfat m.v.), på basis af hvilke redoxforholdene i grundvandet kan karakteriseres. Projektets formål har været at undersøge, om der på baggrund af de mange overvågningsdata, som efterhånden er indsamlet, tegner sig nogle sammenhænge mellem grundvandets redoxforhold og forekomsten af forskellige pesticider i grundvandet – og dermed også, om der er en sammenhæng mellem forskellige redoxforhold i grundvandsmagasiner og eventuel nedbrydelighed af pesticider.

Hvert år indberetter amterne data fra Grundvandsovervågningen (GRUMO) og fra vandværkernes drikkevands- og boringskontrol (BK) til GEUS. Data-materialet er meget forskelligartet i de forskellige regioner af landet. Hele landet er dog godt dækket ind m.h.t. analyserede boringer, men der er en langt større koncentration af boringer omkring de større byer end i det åbne land.

Det indledende arbejde i dette projekt har bestået i en systematisk gennemgang/sortering af data. For GRUMO og BK er der opbygget to selvstændige databaser. Herfra er der udarbejdet en række udtræk, hvorfra det har været muligt at kombinere pesticidanalyser med analyser for redoxfølsomme komponenter som f.eks. ilt, nitrat sulfat m.m. samt boringsoplysninger som filterdybder, magasintype og geologi. For pesticiderne er der derudover udarbejdet udtræk, som dels beskriver enkeltkomponenterne, og dels opdeler pesticiderne i grupper. Pesticiderne er opdelt på følgende grupper: Phenoxysyrer og nedbrydningsprodukter, Triaziner og nedbrydningsprodukter, Dichlobenil og nedbrydningsprodukter (specielt BAM), Glyphosat og AMPA, Gule midler (DNOC, Dinoseb), Andre (Isoproturon, Bentazon).

Til brug for udarbejdelsen af redox-specifikke plots samt den statistiske gennemgang af de enkelte pesticider er der foretaget en opdeling mellem filtre, hvori det enkelte pesticid er påvist ("Fund") og filtre, hvor det ikke er påvist ("Ikke Fund").

Til slut er der udført en række modelsimuleringer til beskrivelse af sammenhængen mellem forskellige pesticiders opholdstid i grundvandsmiljøet og nedbrydning af de enkelte pesticider.

Sammenhængen mellem forekomsten af grupperne phenoxysyrer og nedbrydningsprodukter, triaziner og nedbrydningsprodukter og Dichlobenil og nedbrydningsprodukter (specielt BAM), og redoxforholdene i grundvandet er undersøgt. For Glyphosat og AMPA, Gule midler (DNOC, Dinoseb) og gruppen af andre (Isoproturon, Bentazon) har datagrundlaget derimod været for spinkelt til, at denne sammenligning kunne gennemføres.

For phenoxyrerne kan følgende konklusioner drages ud fra projektet:

- Pesticider fra gruppen af phenoxyrere træffes hyppigere i reduceret (dvs. ilt- og nitratfrit grundvand) end i oxideret (nitratholdigt) grundvand. Denne sammenhæng indikerer, at der sker en nedbrydning af phenoxyrerne i oxideret grundvand.
- Indikationer på, at der sker videre nedbrydning af phenoxyremetabolitterne (chlorphenoler) under oxiderede forhold er set. Datagrundlaget er ikke tilstrækkeligt til at konkludere, om der sker nedbrydning under reducerede forhold.
- Modelling har vist, at nedbrydningshastigheder på minimum $0,02 \text{ d}^{-1}$ under oxiderede forhold og minimum $8 \times 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ under reducerede forhold underbygger de koncentrationer og antal fund, som ses i databaserne.
- Statistisk er det ikke muligt at skelne mellem "Fund" og "Ikke Fund" samt redoxforholdene i grundvandsmagasinet. Data indikerer dog kraftigt, at magasiner, der består af en umættet zone efterfulgt af en udstrakt oxideret zone, f.eks. de sandede egne i Vestjylland, er langt mindre sårbare overfor pesticider end magasiner med reducerede forhold terrænnært.
- Modelleringen viser også, at punktkilderne spiller en afgørende rolle i forbindelse med forurening af specielt vandværkernes indvindingsboringer og, at det muligvis også i en vis grad er punktkilderne, og ikke den generelle fladebelastning, som afspejles i GRUMO-boringerne.

For triazinerne kan følgende konklusioner drages ud fra projektet:

- Der er størst forekomst af triaziner under oxiderede forhold /ung vand, dvs. at forekomsten er aldersrelateret (afhængig af transporttid) og ikke redoxafhængig. Forskellige forbrugsmønstre mellem landsdelene kan dog også spille en rolle for grundvandspåvirkningen.
- Der ses kun svage indikationer på nedbrydning af triaziner under oxiderede forhold. Sandsynligvis sker den absolut betydeligste nedbrydning af triaziner i rodzonen.
- I de artesiske magasiner findes færre fund under reducerede forhold end i de frie magasiner.
- Nedbrydningshastigheder er vanskelige at estimere, idet kildestyrken og forbrugsmønster ikke er tilstrækkeligt kendt.

For dichlobenil og BAM kan følgende konklusioner drages ud fra projektet:

- Der er meget få "Fund" af dichlobenil i grundvand. Dette indikerer at stoffet enten nedbrydes eller bindes i de øvre jordlag.
- Størst forekomst af BAM under oxiderede forhold/ ungt vand, dvs. at forekomsten udelukkende er aldersrelateret (dvs. afhængig af transporttid).
- Ingen indikationer på nedbrydning af BAM i grundvandsmagasinerne.
- I de artesiske magasiner findes færre fund under reducerede forhold end i de frie magasiner.
- Massebalanceproblem for BAM, idet kildestyrken formodentlig er væsentlig mindre end tidligere antaget.
- Kildeopsporing er vanskelig.

Der er med dette projekt forsøgt at få et bedre overblik over, hvornår grundvandsmagasiner er sårbare, og overfor hvilke pesticider. Det må imidlertid konstateres, at der ikke er en systematik i grupperne af "Ikke Fund", som gør, at der klart kan udpeges områder, hvor drikkevandsforsyningen vil være sikret mod forekomst af pesticider fremover.

Arbejdet med databaserne for GRUMO og BK har i vid udstrækning bekræftet de eksisterende formodninger om sammenhængen mellem redoxforhold og pesticiders nedbrydelighed.

Summary and conclusions

The recent 10-15 years of research has shown that many pesticides are degradable in groundwater environments. However, the degradation among other factors depends on the groundwater chemistry, especially the redox conditions. Since 1993, Danish groundwater has been systematically monitored for pesticides. Groundwater monitoring also includes a number of naturally occurring compounds (oxygen, nitrate, sulfate etc.) which characterize the redox conditions in the groundwater. The scope of the present project has been to investigate, whether the collected data shows any correlation between the redox conditions in the groundwater and the presence of pesticides.

Once a year, the Danish counties report water quality data from a network of groundwater monitoring wells and supply wells to GEUS (Geological Survey of Denmark and Greenland). The data is very diverse in the different regions of the country. The whole country, however, is well covered by monitored wells, but there is a larger concentration of wells around the bigger cities than in the open land.

The initial work of this project has consisted of a systematic screening of data. For GRUMO and BK two separate databases have been produced. From these data bases a number of extracts has been made, from which it has been possible to combine data of pesticides and redox sensitive compounds, such as oxygen, nitrate, sulfate, etc. Also information on well depths, type of aquifer and geology has been studied. For the pesticides, extracts describing the individual pesticides as well as groups of pesticides have been made. The pesticides have been grouped in: Phenoxy acids and their degradation products, Triazines and degradation products, Dichlobenil and degradation products (especially BAM), Glyphosate and AMPA, yellow compounds (DNOC, Dinoseb), Others (Isoproturon and Bentazon).

For the preparation of redox specific plots as well as for the statistically interpretation of data, a division of wells into two groups has been made. One group consisting of filters in which pesticides have been detected ("Detects"), and one group consisting of filters where pesticides has never been detected ("Non Detects").

Finally, a number of model simulations have been conducted in order to estimate degradation rates of the individual pesticide.

The phenoxy acids and degradation products, triazines and degradation products, and Dichlobenil and degradation products (especially BAM) has been studied. For Glyphosate and AMPA, yellow compounds (DNOC, Dinoseb), and others (Isoproturon and Bentazon) the data has been too limited.

Concerning the phenoxy acids, the following conclusions can be drawn:

- Phenoxy acids are more often detected in reduced (i.e. without oxygen and nitrate) than in oxidized (with nitrate) groundwater. This correlation indicates a degradation of the phenoxy acids in the oxidized groundwater.
- Indications of further degradation of the phenoxy acid metabolites (chloro phenols) under oxidized conditions are seen. The data is not sufficient to determine whether degradation under reduced conditions are taking place.
- Model simulations have shown degradation rates of minimum 0.02 d^{-1} under oxidized conditions and minimum $8 \times 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ under reduced conditions.
- Statistically, it has not been possible to distinguish between "Detects" and "Non Detects" and the redox conditions in the groundwater. However, data indicate strongly that aquifers consisting of a non saturated zone followed by a wide oxidized zone, e.g. the sandy aquifers in Western Jutland, is less vulnerable to pesticides than aquifers with reduced conditions close to the surface.
- Model simulations indicate that the point sources are important factors in the contamination of the supply wells. The simulations also indicate that it is the point sources and not the general agricultural use on the fields, which are seen in the GRUMO wells.

For the triazines, the following conclusions can be drawn:

- The most intensive occurrence of triazines is found under oxidized conditions/young water. I.e. the occurrence is age related (dependent on transport time) and not redox dependent. Different use patterns between the different areas of the country can, however, also influence the groundwater contamination.
- Under oxidized conditions, only weak indications of degradation of triazines are seen. Most likely, the majority of degradation is taking place in the top soil.
- Less "Detects" of triazines under reduced conditions in the artesian aquifers than in the non confined aquifers are seen.
- Degradation rates are difficult to estimate, since the source concentration and the use pattern is not sufficiently known.

For Dichlobenil and BAM the following conclusions can be drawn:

- Only very few "Detects" of Dichlobenil in groundwater. This indicates that the compound is degraded in the upper part of the soil.
- The most intensive occurrence of BAM is found under oxidized conditions/young water. I.e., the occurrence is age related (dependent on transport time) and not redox dependent.
- No indications of degradation of BAM in the groundwater aquifers are observed.
- Less "Detects" of BAM under reduced conditions in the artesian aquifers than in the non confined aquifers are seen.
- There is a mass balance problem for BAM, since the source concentration is probably significantly less than expected.
- Source tracking is difficult

It has been examined, when groundwater aquifers are vulnerable, and to which pesticides. However, among the groups of “Detects” and “Non Detects” no systematic exists that can designate areas, where the drinking water supply will be secure to pesticide contamination in the future.

The examination of data from GRUMO and BK has to a large extent confirmed the existing presumption of the correlation between redox conditions and degradation of pesticides.

1 Indledning

Amterne i Danmark er i øjeblikket i gang med en kortlægning af grundvandsressourcen. I den forbindelse skal der udpeges områder, som er følsomme overfor bl.a. nitrat og forskellige miljøfremmede stoffer, herunder pesticider. Forekomst af pesticider og deres nedbrydningsprodukter er et stort problem i dansk grundvand. Efterhånden som analyseprogrammerne udvides, findes flere og flere forskellige pesticider og nedbrydningsprodukter i grundvandet, og mange drikkevandsforsyninger er truet. F.eks. findes BAM, som er et nedbrydningsprodukt fra Dichlobenil, i dag i ca. 24 % af alle råvandsboringer, hvorfra der gennem de sidste 3 år før data indberetningen fra amterne har været indvundet råvand. I ca. 10 % af disse boringer var grænseværdien for drikkevand overskredet.

Grundvandskvaliteten har gennem de sidste 10 år været overvåget gennem Det Nationale Grundvandsovervågningssystem (GRUMO), ved vandværkeres drikkevandskontrol og ved Boringskontrol (BK) af det indvundne råvand (råvand er grundvand indvundet fra en boring før beluftning og filtrering gennem sandfiltre). Analysedata fra overvågningssystemet og vandværker indsendes en gang årligt af amterne til GEUS, og afrapporteres i en årlig rapport. I perioden 1993-1997 blev der i overvågningssystemet primært fokuseret på 8 pesticider (dichlorprop, mechlorprop (MCP), MCPA, 2,4-D, atrazin, simazin, dinoseb og DNOC). Fra 1998 og frem blev overvågningssystemet udvidet med betydeligt flere pesticider og nedbrydningsprodukter. Inden for de sidste år er der derfor kommet mange nye data til, som det ikke inden for den normale rapportering har været muligt at gennemarbejdet så detaljeret, som i dette projekt.

Ved udpegning af følsomme områder er det vigtigt, at kende de forskellige pesticiders nedbrydelighed i grundvandsmagasinet, herunder et kendskab til mulige koblinger mellem nedbrydelighed og forskellige redox-miljøer. I forbindelse med amternes kortlægning af grundvandsressourcen anvendes grundvandsmodellering i stor udstrækning, og i den sammenhæng er nedbrydningskonstanter for de enkelte stoffer ønskelige. Imidlertid findes der kun nedbrydningskonstanter for ganske få pesticider og for endnu færre nedbrydningsprodukter i grundvandsmagasiner. Dette skyldes dels, at der kun er foretaget få eksperimenter med nedbrydning af pesticider under grundvandsforhold, og dels, at halveringskonstanterne kan være så små, at de ikke kan erkendes i laboratorie- og feltforsøg, som ofte maksimalt strækker sig over et par år.

Det har således været tanken med projektet at forsøge at udvikle bedre værktøjer til den forestående kortlægning og udarbejdelse af indsatsplaner for grundvandsressourcen i amterne. Kortlægges alene på dæklagstykkelse, kan store arealer måske fejlagtigt udpeges som følsomme. Desuden kan en sådan kortlægning resultere i, at områder med stor grundvandsdannelse og potentiel sårbarhed overses, hvilket kan have alvorlige følger for grundvandets kvalitet.

1.1 Formål

Formålet med projektet har været at undersøge om eksisterende data fra GRUMO og BK kan anvendes til at vurdere, om der findes en sammenhæng mellem de forskellige redoxforhold i grundvandsmiljøet og nedbrydelighed af pesticider. Herunder er sammenhænge mellem pesticidfund og grundvandets alder samt pesticidfund og prøvetagningsdybde undersøgt.

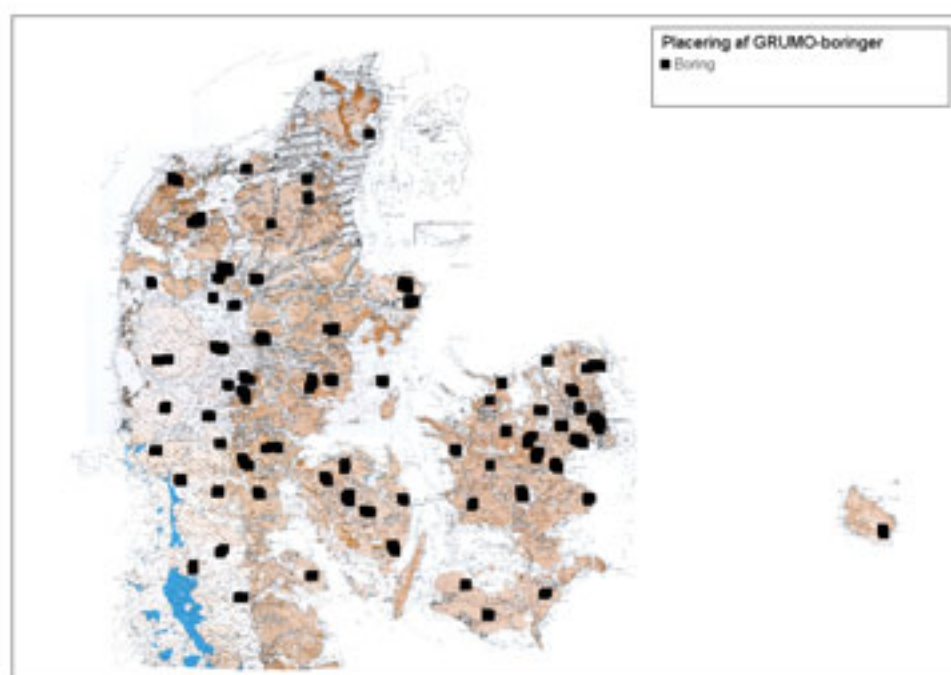
Det har ligeledes været formålet at undersøge, om det på baggrund af de mange pesticiddata fra grundvandsovervågningen er muligt at estimere realistiske nedbrydningshastigheder for pesticider i grundvand.

Kan nedbrydningen af pesticider i grundvandsmagasiner bestemmes, vil det være et vigtigt værktøj ved udpegning af indsatsområder, og ved vurdering af, hvornår et forurenede magasin vil være reetableret.

2 Gennemgang og sortering af data

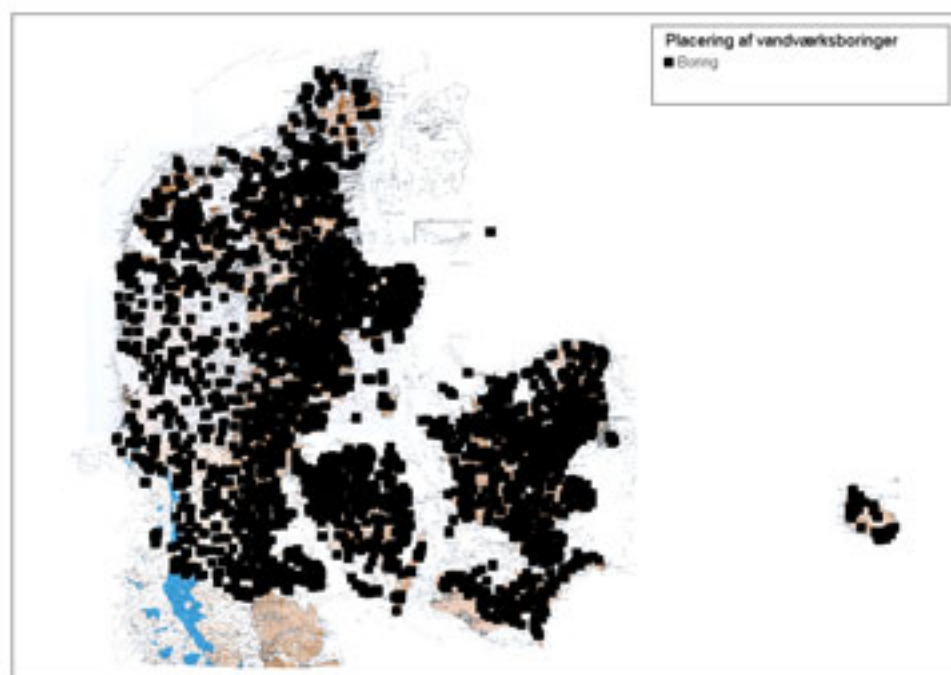
2.1 Datagrundlag

Datamaterialet er meget forskelligartet i de forskellige regioner af landet. I nogle områder er datatætheden langt større end i andre, idet GRUMO-boringernes placering ikke er ligeligt fordelt over landet. De enkelte grundvandsovervågningsoplande er dog placeret repræsentativt i forhold til geologi og geokemiske forhold i grundvandsmagasinerne i Danmark. På figur 2.1 ses placeringen af GRUMO-boringer.



Figur 2.1. Placering af GRUMO-boringer.

For BK gælder det, at der fra nogle vandværker forefindes systematiske analyser for pesticider hvert år, mens andre vandværker kun har få analyser. Hele landet er dog godt dækket ind m.h.t. analyserede boringer, se figur 2.2. Af figuren fremgår dog, at boringerne i høj grad er mere koncentreret omkring de større byer.



Figur 2.2. Placering af vandværksboringer (BK).

Data fra GRUMO og BK for perioden 1993-2000 er anvendt i projektet. Pesticid analyser gennemført i 1990-92 er udeladt p.g.a. usikkerhed om analysekvaliteten for nogle af analyseparametrene i programmets startfase. I perioden 1993-1998 er der primært fokuseret på de 8 GRUMO-pesticider. For 1999 og 2000 er der fokuseret bredere, idet der for denne periode i langt højere grad eksisterer data for flere pesticider og nedbrydningsprodukter heraf. I dette projekt er der ikke skelnet mellem pesticider og nedbrydningsprodukter, som stammer fra midler i brug og udfasede midler. Da der kun er gennemført relativt få analyser af f.eks. minimidler, og fordi der ikke findes nogle påvisninger af stofferne i datasættet, er disse fravalgt.

Antallet af analyser varierer for de forskellige pesticider, men generelt findes der i GRUMO ca. 2.500-5.600 analyser for de her undersøgte pesticider, hvilket omfatter ca. 800-1.100 indtag (filtre). I BK findes ca. 5.600-10.600 analyser for de undersøgte pesticider, svarende til ca. 4.000-6.000 undersøgte filtre. Analyser for hovedkomponenterne som nitrat, jern osv. er ikke altid udført i vandprøver udtaget samtidig med de vandprøver, der er analyseret for pesticider. Dette kan vanskeliggøre tolkningen af data, da både tilstedeværelse af pesticider og redoxforhold kan variere mellem prøvetagningerne.

2.2 Dataudtræk

Det indledende arbejde i dette projekt har bestået i en systematisk gennemgang/sortering af data. For GRUMO og BK-data er der opbygget to selvstændige databaser. Herfra er der foretaget en række udtræk, hvorfra det har været muligt at kombinere pesticidanalyser med analyser for hovedkomponenter (f.eks. ilt, nitrat og sulfat) samt boringsoplysninger som filterdybder, magasin type og geologi. For pesticiderne er der derudover udarbejdet udtræk, som dels beskriver enkeltkomponenterne, og dels opdeler pesticiderne i grupper. Følgende udtræk for grupper er udført:

- Phenoxysyrer og nedbrydningsprodukter
- Triaziner og nedbrydningsprodukter
- Dichlobenil og nedbrydningsprodukter (specielt BAM)
- Glyphosat og AMPA
- Gule midler (DNOC, Dinoseb)
- Andre: Isoproturon, Bentazon

Til brug for udarbejdelsen af redox-specifikke plots samt den statistiske gennemgang af de enkelte pesticider er der desuden lavet en opdeling mellem filtre, hvori det enkelte pesticid er påvist ("Fund") og filtre, hvor det ikke er påvist ("Ikke Fund"). "Ikke Fund" er her defineret som filtre, hvor der **aldrig** har været påvist det enkelte pesticid over detektionsgrænsen, typisk 0,01 µg/l. Et filter med f.eks. ni analyseværdier på <0,01 samt en enkelt påvisning medtages således som "Fund", idet det her ikke kan afvises, at filteret har været påvirket. Det kan her ikke afgøres, om der er tale om en kortvarig påvirkning af filteret eller en falsk positiv.

Projektet er koncentreret om grupperne phenoxysyrer og nedbrydningsprodukter, Triaziner og nedbrydningsprodukter, samt Dichlobenil og nedbrydningsprodukter, da der for disse grupper findes et relativt stort antal analyser og antal fund. For Grupperne "Glyphosat og AMPA" samt "Gule midler" findes der relativt få fund (< 2 % af de analyserede filtre) mens der for gruppen "Andre" findes langt færre antal analyser end for de øvrige grupper. For de tre sidstnævnte grupper har en statistisk sammenligning mellem "Fund" og "Ikke Fund" derfor ikke været mulig.

Det været forsøgt at indhente data fra landovervågningssystemet (LOOP) med henblik på at vurdere arealanvendelsens indflydelse på fund af pesticider har. Det har imidlertid ikke været muligt at få data vedr. arealanvendelse og pesticidforbrug for LOOP-områderne. For det første findes alle data ikke digitalt og for det andet skifter marker ofte størrelse og marknumre, hvilket ikke findes oplyst digitalt. Arealanvendelsens indflydelse på fund af pesticider er derfor ikke nærmere behandlet i denne rapport.

2.3 Bearbejdning af data

Følgende hovedpunkter er gennemgået for de eksisterende data fra GRUMO og BK (punkterne er uddybet i de enkelte kapitler):

- Systematisk gennemgang/sortering af datamateriale
- Udarbejdelse af redox-specifikke plot
- Statistisk bearbejdning af data
- Modelkørsler

3 Redox-specifikke plots, alders-sammenhænge og arealmæssig fordeling

3.1 Ide

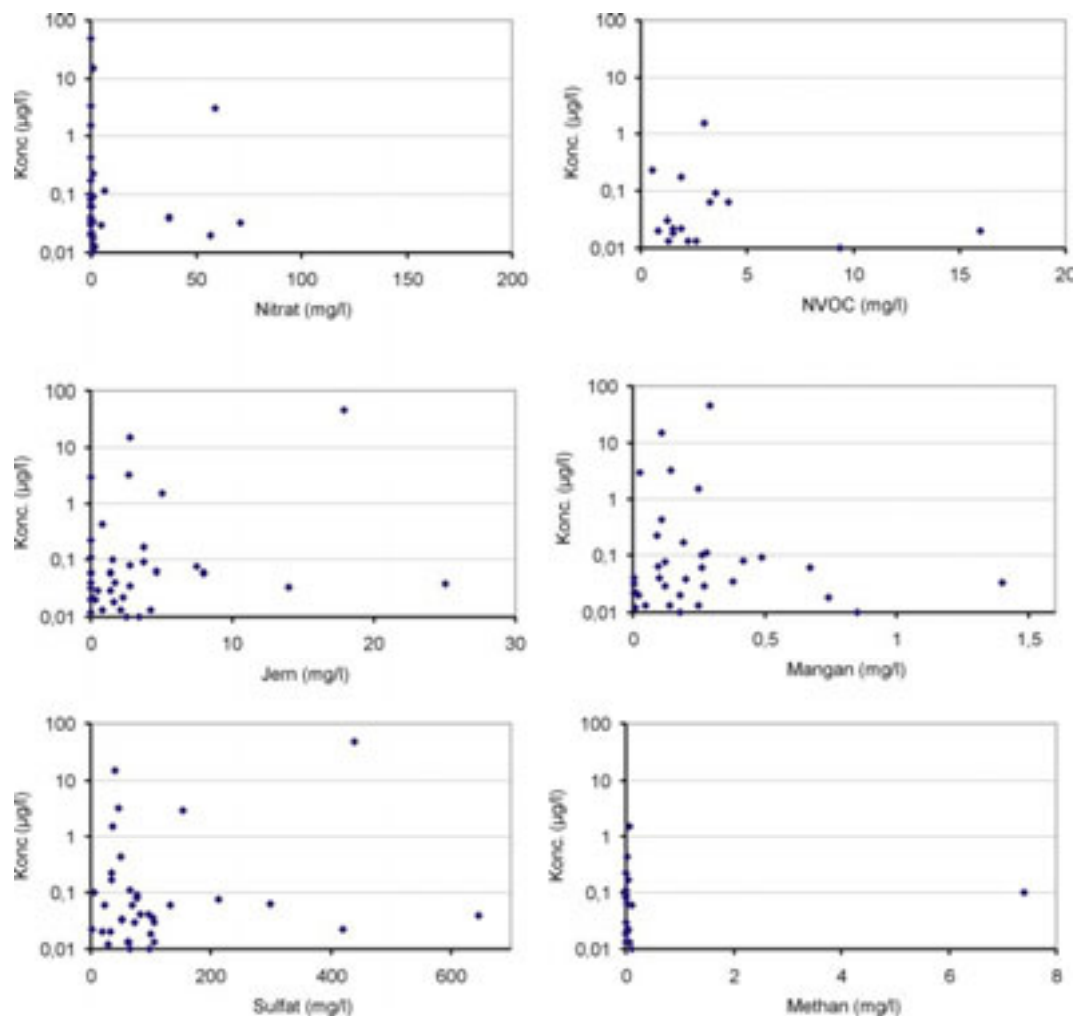
Ideen med at udarbejde redox-specifikke plots har været at undersøge sammenhængen mellem forekomst af pesticider ("Fund" og "Ikke Fund") og grundvandets redoxforhold. Herunder er det undersøgt, om en visualisering af data i form af forskellige plots kunne give nye ideer til tolkningen af data. Derudover har der været udarbejdet en lang række figurer, som visualiserer sammenhængen mellem "Fund" / "Ikke Fund" og geografi/geologien i de respektive områder. Dette har givet anledning til diskussioner om tendenser i forhold til kilder og anvendelse samt om forekomster i forhold til land- og byområder, hvilket også er diskuteret i kap. 5, modelkørsler.

De redoxspecifikke plots har derfor været udført sideløbende med (og umiddelbart uafhængigt af) den statistiske gennemgang af data.

3.2 Redoxspecifikke plots, grumo

Der er udarbejdet en række redoxspecifikke plots for "Fund" og "Ikke Fund" af enkelte pesticider. I figur 3.1 er "Fund" af dichlorprop i GRUMO afbildet som funktion af de redoxspecifikke komponenter nitrat, jern, mangan, sulfat og methan samt som funktion af NVOOC. Ilt, som også er en redoxspecifik komponent, er ikke medtaget i afbildningen, da iltkoncentrationerne i de enkelte prøver generelt er mere usikre end koncentrationerne af de øvrige redoxspecifikke komponenter. Figuren illustrerer, hvordan f.eks. dichlorprop forekommer i filtre med forskelligt indhold af de nævnte redoxfølsomme parametre. Det ses af figuren, at størstedelen af fundene generelt forekommer, hvor nitrat og NVOOC begge er mindre end 5 mg/l. Hovedparten af fundene ligger med jernkoncentrationer på op til max 5 mg/l og mangan op til 0,5 mg/l. Sulfatkoncentrationerne er noget mere spredt, men størstedelen af fundene ligger dog med sulfatkoncentrationer på mindre end 100 mg/l. Alle "Fund" af dichlorprop forekommer i grundvand uden større methankoncentrationer. Overordnet set tolkes dette som, at fundene af dichlorprop findes, hvor der er jern- og sulfatreducerende forhold. Der er dog også enkelte "Fund" i grundvand, som kan karakteriseres som nitratreducerende. Dette kunne umiddelbart tyde på, at dichlorprop nedbrydes under oxiderede forhold, men er mindre nedbrydelig under reducerede forhold.

Afbildes alle filtre med "Ikke Fund" af dichlorprop mod de redoxspecifikke komponenter, vil billedet være nogenlunde det samme, dog med en tendens til flere "Ikke Fund" under oxiderede/nitratreducerende forhold. Dette understøtter teorien om nedbrydelighed af phenoxysyrer under oxiderede forhold. Problemstillingen er nærmere behandlet under den statistiske gennemgang.



Figur 3.1. "Fund" af dichlorprop i GRUMO som funktion af redox-følsomme parametre. (maksimal konc. fra de enkelte filtre er anvendt).

3.3 Tilægnelse af redoxstatus til de enkelte filtre

For at få et mere beskrivende billede af "Fund"/"Ikke Fund" af pesticider i forhold til redoxforholdene i de enkelte filtre, er det valgt at tilægne alle filtre, som indgår i GRUMO datasættet, en redoxstatus ud fra kriterierne opstillet i Miljøstyrelsens zoneringsvejledning (Miljøstyrelsen, 2000). Hermed kan "Fund"/"Ikke Fund" af pesticider ses i forhold til tolkede redoxforhold fremfor kun i forhold til enkelte redoxspecifikke komponenter (jvnf. afsnit 3.2). Kriterierne er gengivet i tabel 3.1. Det har det dog ikke været praktisk muligt at skelne mellem Iltzonen og Nitratzonen, hvorfor disse zoner er slået sammen til "Ilt- og nitratzonen".

Parameter	Vandtype (redoxzone)			
	<i>Oxideret</i>		<i>Reduceret</i>	<i>Stærkt reduceret</i>
	Iltzonen	Nitratzonen	Jern- og sulfatzonen	Methanzonen
Ilt	>1	<1	<1	<1
Nitrat	>1	>1	<1	<1
Jern	<0,2	<0,2*	>0,2	>0,2
Sulfat	>20	>20	>20	<20
Methan	<0,1	<0,1	<0,1	>0,1

Tabel 3.1. Miljøstyrelsens kriterier for inddeling i redoxzoner (Miljøstyrelsen, 2000). Alle værdier i mg/l. * I vejledningen angives Jern >0,2, men dette vil kun gælde for ganske lave nitratværdier. Generelt vil jern være mindre end 0,2 i nitratzonen, hvorfor dette kriterium er angivet.

Anvendes kriterierne stringent, d.v.s. at alle krav skal være opfyldt, for at det enkelte filter får tilegnet den angivne status, vil en del filtre udgå af datamaterialet. Dette skyldes, at der typisk ikke er analyseret for methan i grundvand som normalt er oxideret, og omvendt er der ikke analyseret for ilt i methanholdigt vand. Grundene til, at nogle filtre ikke umiddelbart falder ind under de angivne kriterier er også, at der kan være målt ilt samtidig med at der ikke er målt nitrat men høje jernkoncentrationer. Det er her vurderet, at der er tale om falske iltkoncentrationer. I nogle filtre ses også, at sulfat typisk er lidt under 20 mg/l, mens der er forholdsvis høje jernkoncentrationer og ingen ilt, nitrat eller methan tilstede. Disse filtre er derfor vurderet at tilhøre jern- og sulfatzonen. På denne måde kan ca. 90 % af filtrene karakteriseres.

Et andet problem er, at en del filtre vil falde i flere kategorier, idet koncentrationerne af de enkelte komponenter kan svinge fra år til år samt indenfor et år. Det er derfor valgt at tilegne de enkelte filtre en redoxstatus ud fra alle analyser i perioden 1993-2000. De filtre som falder i to kategorier er tilegnet den status, som forekommer flest gange for det enkelte filter. De ca. 10 % af filtre, som ikke umiddelbart kan tilegnes en redoxstatus ud fra de angivne kriterier, kan vurderes manuelt. Dette er dog ikke gjort.

Den mest rigtige måde at karakterisere filtrene på ville være, at sammenligne sammenhørende analyser for pesticider og hovedkomponenter (analyser på prøver udtaget samtidigt), og herefter give filtret en status på det tidspunkt, hvor f.eks. den maksimale værdi af et pesticidfund er gjort. Der er imidlertid ofte ikke analyseret for alle pesticider og alle hovedkomponenter samtidig, hvorfor dette krav også ville medføre, at en del filtre ville udgå af behandlingen.

3.4 Fordeling af filtre på redoxstatus

For de her behandlede pesticider, phenoxysyrer, triaziner og dichlobenil incl. nedbrydningsprodukter, er der analyseret i alt 1076 GRUMO-filtre i perioden 1993-2000. Heraf er 945 tilegnet en redoxstatus ved metoden beskrevet ovenfor. Den procentvise fordeling af de analyserede filtre på redoxstatus er, at 36 % tilhører ilt- og nitratzonen, 55 % tilhører jern- og sulfatzonen mens kun 8 % tilhører methanzonen. Generelt gælder det, at de filtre, som repræsenterer det ældste vand, typisk vil være dybe filtre med reduceret vand. Er der således tale om, at de enkelte pesticider ikke har haft tid/mulighed for at sprede sig til alle filtre, ville der forventes en procentvis overhyppighed af filtre med "Fund" i det unge, typisk oxiderede vand. Hvis der var tale om et inert stof, som havde haft tid/mulighed for at sprede sig i hele grundvandsmagasi-

net, ville den procentvise fordeling af fundene være lig den procentvise fordeling af de analyserede filtre.

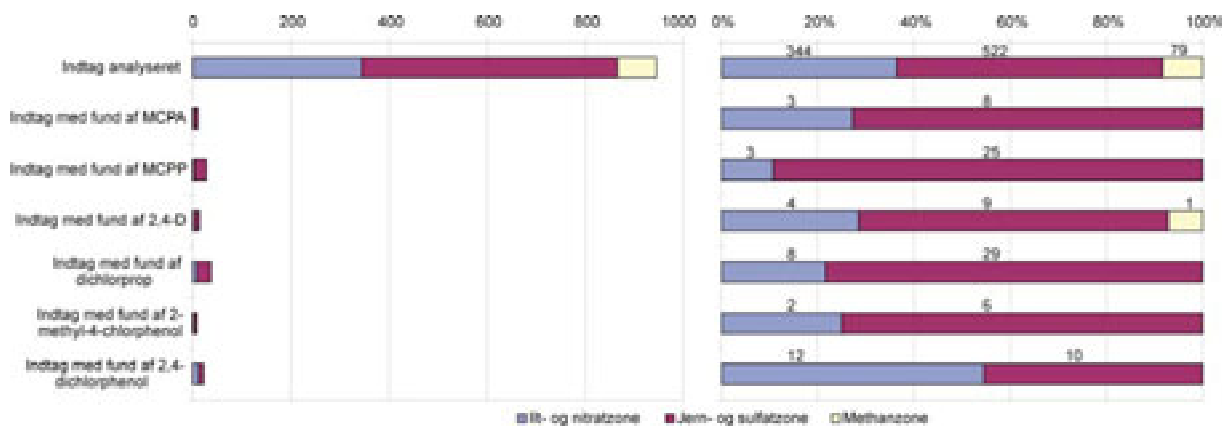
3.4.1 Phenoxysyrer

Af de 945 filtre, som er tildelt en redoxstatus, er der "Fund" af phenoxysyrerne MCPA i 26 filtre, mechlorprop i 34 filtre, 2,4-D i 18 filtre og dichlorprop i 50 filtre, se figur 3.2. Den procentvise fordeling af de fire stoffer viser, at de alle findes mindre hyppigt i det oxiderede vand end i det reducerede vand. Det er således klart, at der er langt flere "Ikke Fund" af de fire phenoxysyrer i det oxiderede, generelt unge vand, end der er filtre med denne vandtype, hvilket viser, at stofferne formodentlig nedbrydes i dette miljø.

Stoffet 2-methyl-4-chlorphenol kan enten være til stede som følge af den forudgående nedbrydning af moderstofferne MCPA og mechlorprop eller som en generel urenhed i phenoxysyrerne. Specielt var de ældste phenoxysyreprodukter langt mindre rene end stofferne var i 80'erne. Der er således fundet op til 6,8 % af 2-methyl-4-chlorphenol som urenhed i stofferne MCPA og mechlorprop (Reitzel et al., 2003). I GRUMO er stoffet fundet i kun 8 af de analyserede filtre. Den procentvise fordeling af "Fund" af 2-methyl-4-chlorphenol i de analyserede filtre viser, at stoffet findes mindre hyppigt under oxiderede forhold end under reducerede forhold. Datagrundlaget er dog så spinkelt, at det ikke er muligt at afgøre, om stoffet nedbrydes i ilt-/nitratzonen, men den lille forekomst af stoffet sandsynliggør at stoffet nedbrydes.

Med kendskab til det store forbrug, der har været af phenoxysyrer på landsplan, ville der dog forventes en langt højere andel af filtre indeholdende nedbrydningsprodukter, hvis de ikke, som her indikeret, nedbrydes under de oxiderede forhold i grundvandsmagasinet.

Stoffet 2,4-dichlorphenol kan være til stede som følge af den forudgående nedbrydning af moderstofferne 2,4-D og dichlorprop eller som en generel urenhed i phenoxysyrerne. Der er således fundet op til 8,4 % af 2,4-dichlorphenol som urenhed i stofferne 2,4-D og dichlorprop (Reitzel et al., 2003). I GRUMO er stoffet fundet i 22 af de analyserede filtre. Stoffet findes hyppigst under oxiderede forhold. Dette kunne tyde på, at stoffet er tilstede som følge af nedbrydning af moderstofferne 2,4-D og dichlorprop under oxiderede forhold, men er langsommere nedbrydeligt end 2-methyl-4-chlorphenol. Stoffet kan dog også blot være tilstede som urenhed fra phenoxysyrerne. Idet der dog er færre "Fund" af stoffet i forhold til "Fund" af stofferne 2,4-D og dichlorprop, indikerer GRUMO-dataene, at stoffet formodentlig nedbrydes under oxiderede forhold. Dette gælder uanset om stoffet er tilstede som en urenhed eller som et nedbrydningsprodukt.

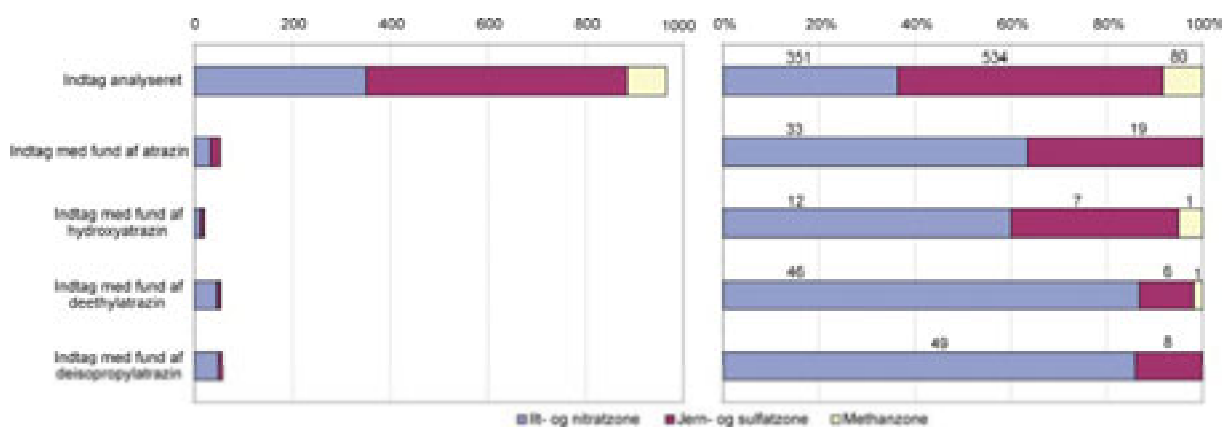


Figur 3.2 Antal filtre med "Fund" af phenoxyacider fordelt på redoxvandtyper, GRUMO (tv). Procentvis fordeling af "Fund" af phenoxyacider fordelt på redoxvandtyper, GRUMO (th). På figuren til højre er angivet antal filtre.

3.4.2 Triaziner

Af de 945 filtre, som er tildelt en redoxstatus, er der "Fund" af triaziner (atrazin, simazin, terbutylazin, hydroxyatrazin, deethylatrazin og/eller deisopropylatrazin) i 162 filtre. Heraf udgør "Fund" af atrazin alene 52 filtre, se figur 3.3. Til sammenligning er der 22 "Fund" af simazin og 14 "Fund" af terbutylazin (kun atrazin er medtaget på figuren). Den procentvise fordeling af atrazin viser, at stoffet findes hyppigere i det oxiderede, generelt unge vand end i det reducerede vand, se figur 3.3. Dette viser, at tilstedeværelsen af atrazin må være aldersbetinget eller relateret til arealanvendelse, f.eks. dyrkning af majs på sandede jorder i Jylland. Det kan ikke ud fra denne figur vurderes, om der sker nedbrydning af atrazin i grundvandsmiljøet.

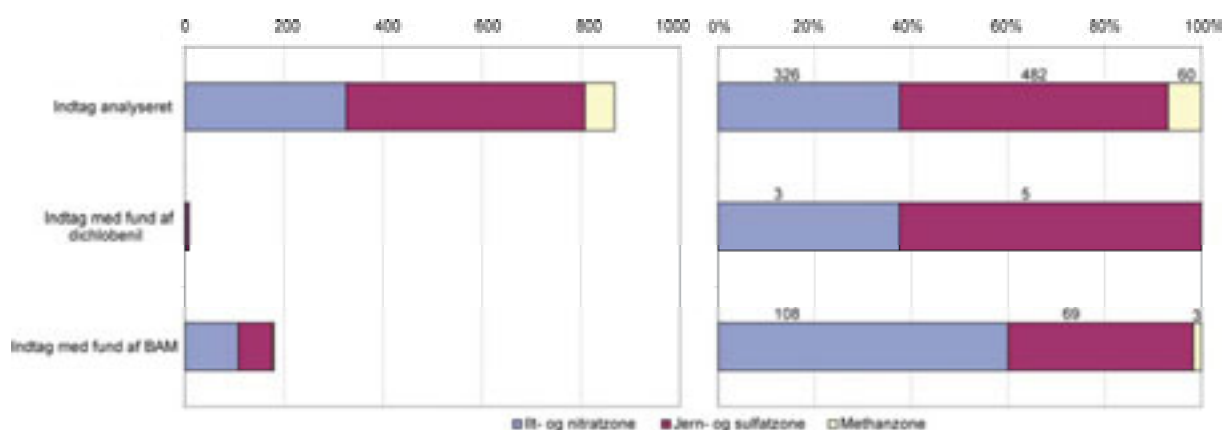
For det mulige nedbrydningsprodukt hydroxyatrazin er der lidt færre "Fund" (20 stk.) end der er af moderstoffet atrazin, mens der for både deethylatrazin og deisopropylatrazin (sidstnævnte kan også stamme fra simazin og terbutylazin) er lige så mange "Fund", hhv. 53 og 57, som der er af moderstoffet. Igen ses det, at stofferne findes hyppigere under oxiderede forhold, hvilket kunne tyde på, at stofferne dannes her og altså stammer fra nedbrydning af moderstofferne, eller at stofferne er transporteret til grundvandsmagasinerne fra rodzonen sammen med moderstofferne.



Figur 3.3. Antal filtre med "Fund" af atrazin og nedbrydningsprodukter i GRUMO (tv). Procentvis fordeling af "Fund" af atrazin og nedbrydningsprodukter i GRUMO (th).

3.4.3 Dichlobenil og BAM

Af de 945 GRUMO-filtre, som er tildelt en redoxstatus, er der kun "Fund" af dichlobenil i 8 filtre, mens der er "Fund" af BAM i 180 filtre, se figur 3.4. Grundlaget for at se på fordelingen af dichlobenil på redoxniveau er derfor meget spinkelt. BAM findes klart hyppigere i det oxiderede, generelt unge vand, hvilket viser, at tilstedeværelsen af BAM må være aldersbetinget. Det videre nedbrydningsprodukt 2,6 dichlorbenzoesyre er kun fundet i 3 filtre, hvorfor de ikke er medtaget i figuren. Stoffet 2,6 dichlorbenzoesyre kan desuden også være en urenhed i moderproduktet. Der er således ingen tegn på, at der sker nedbrydning af BAM i grundvandsmiljøet ud fra denne behandling af data.



Figur 3.4. Antal filtre med "Fund" af dichlobenil og BAM i GRUMO (tv). Procentvis fordeling af "Fund" af dichlobenil og BAM i GRUMO (th).

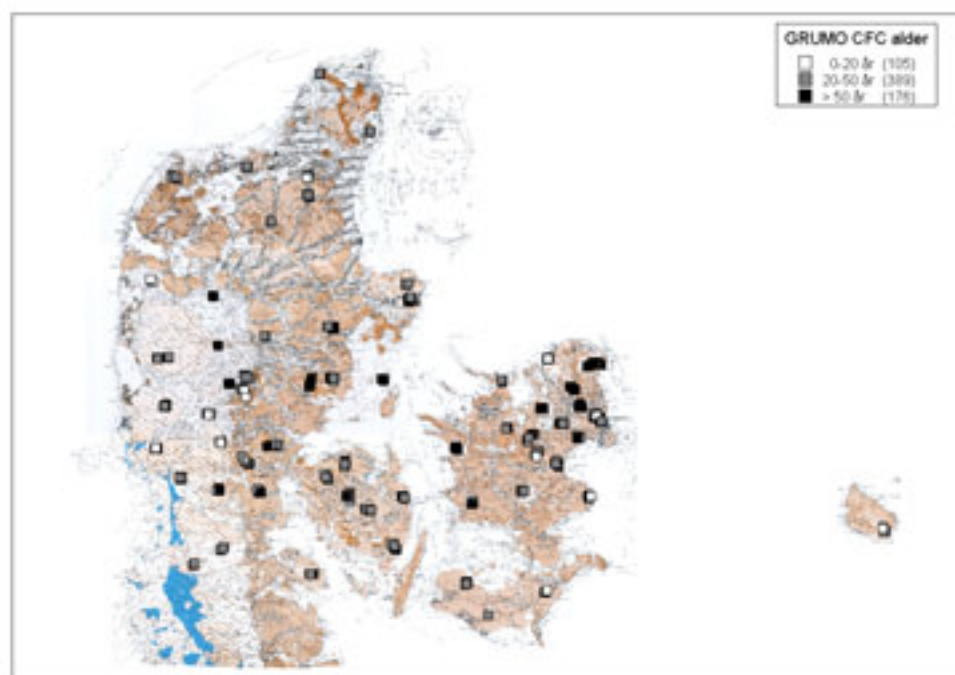
3.5 Grundvandets alder

Grundvandets alder er en vigtig parameter i tolkningen af "Fund"/"Ikke Fund" af pesticiderne. Brug af de her undersøgte pesticider startede først i 50'erne-70'erne, og grundvand, som er ældre end dette, skulle i princippet ikke være påvirket af pesticider.

3.5.1 CFC

Aldersdatering sker traditionelt ved CFC-metoden eller ved tritiumbestemmelser. Det er her valgt at se på CFC-dateringerne, da tritiumanalyserne i store træk kun kan anvendes til at bestemme, om grundvandet er fra før eller efter 1950. I BK findes CFC-aldersdatering på 68 filtre. Af disse analyser har det vist sig, at den tolkede alder fra samme analysedag kan variere med op til 34 år. Dette skyldes sandsynligvis, at der i disse borer indvindes blandingsvand, dvs. vand med meget forskellig opholdstid i grundvandsmagasinet. I indvindingsboringer med kort filter vil CFC-alderen dog kunne være repræsentativ.

I GRUMO findes aldersdatering på 670 filtre. Aldersdateringen her er mere præcis, og variationen i den tolkede alder indenfor en analysedag har maksimalt været 8-10 år. Fordelingen af aldersdaterede GRUMO-filtre er rimelig jævn over hele landet, se figur 3.5.



Figur 3.5 Fordeling af CFC-aldersdaterede filtre i GRUMO.

I nedenstående tabel 3.2 er de CFC-aldersdaterede filtre delt op på tre kategorier; <20 år, 20-50 år og > 50 år. Heraf udgør filtrene med grundvand som er 20-50 år ca. 58 %, mens filtrene med "gammelt" vand tegner sig for ca. 26 % og andelen af filtre med ungt vand ca. 16 %. Det er ikke muligt at afgøre, om denne aldersfordeling også gælder for de filtre, som ikke er aldersdaterede, idet der ikke foreligger dateringer af nyere dato og dermed af tilstrækkelig kvalitet (data fra 1993-2000) på de resterende filtre. Amterne har desuden ofte valgt at undlade at datere de dybeste filtre, hvorfor der kan forekomme en skævhed i datasættet.

Sammenlignes aldersfordelingen af de analyserede filtre med forekomsten af phenoxysyrer incl. mulige nedbrydningsprodukter og urenheder ses, at fordelingen af "Fund" og "Ikke Fund" svarer overens, tabel 3.2. Der er således ikke tale om, at alle "Ikke Fund" skyldes, at grundvandet er gammelt og derfor ikke potentielt skulle indeholde pesticider.

"Fund" af phenoxysyrer ses lidt hyppigere i grundvandet som er 20-50 år gammelt (66 %) i forhold til grundvandets fordeling generelt (58 %). Der er dog her tale om et mindre datagrundlag, idet der kun er 85 filtre med "Fund", som er aldersdaterede ud af 126 "Fund" i alt. Aldersfordelingen understøtter altså konklusionen fra opdelingen af "Fund" og "Ikke Fund" i redoxmiljøer, og igen ses indici (om end kun svage) på færre "Fund" (nedbrydning) af phenoxysyrerne i det oxiderede, unge miljø. I princippet burde der ikke forekomme "Fund" af phenoxysyrer i grundvand, som er ældre end 50 år. At der alligevel ses ca. 21 % filtre med "Fund" i det ældste grundvand kan skyldes usikkerhed ved metoden eller at de dybtliggende og gamle grundvandsmagasiner tilføres en lille del ungt grundvand med pesticidindhold via præferentiel strømning i makroporer.

GRUMO	Totalt analyserede filtre	Filtre med datering	% <20 år	% 20-50 år	% >50 år
Filtre analyseret for CFC	670	670	16	58	26
Filtre analyseret for phenoxysyrer	1152	655	15	58	26
"Ikke Fund" phenoxysyrer	1026	570	16	57	27
"Fund" phenoxysyrer	126	85	13	66	21

Tabel 3.2 Fordeling af daterede filtre i tre alderskategorier sammenholdt med "Ikke Fund" og "Fund" af phenoxysyrer incl. urenheder og nedbrydningsprodukter, GRUMO.

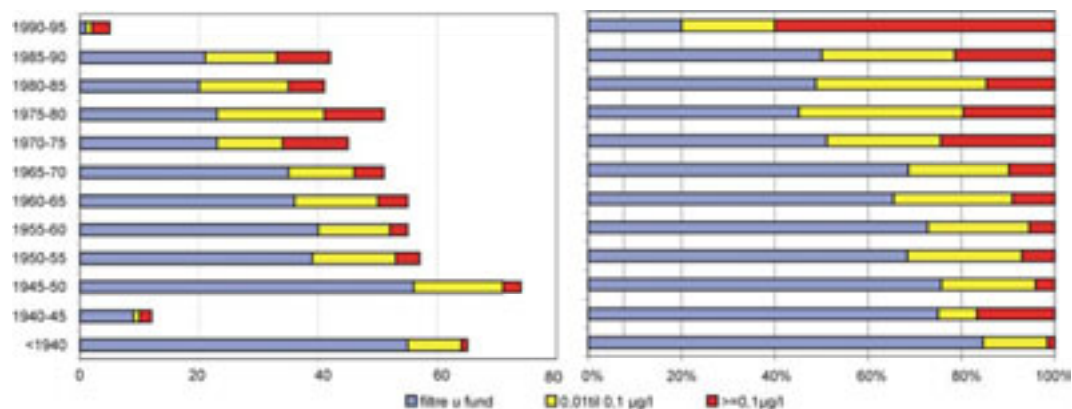
Samme overvejelse kan udføres på de filtre, som er analyseret for BAM. Her fås en fordeling af "Ikke Fund", som svarer til fordelingen af de analyserede filtre, mens filtre med "Fund" i det helt unge grundvand (<20 år) ses lidt hyppigere, tabel 3.3. I princippet burde der heller ikke forekomme "Fund" af BAM i grundvand, som er ældre end 50 år. At der alligevel ses ca. 13 % filtre med "Fund" i det ældste grundvand kan igen skyldes usikkerhed ved metoden eller at de dybtliggende og gamle grundvandsmagasiner tilføres en lille del ungt grundvand med pesticidindhold via præferentiel strømning i makroporer. Der er således ikke noget som tyder på nedbrydning af BAM i det unge, typisk oxiderede grundvand, og fordelingen synes at være aldersbetinget (afhængig af transporttid).

GRUMO	Totalt analyserede filtre	Filtre med datering	% <20 år	% 20-50 år	% >50 år
Filtre analyseret for CFC	670	670	16	58	26
Filtre analyseret for BAM	1106	633	15	58	26
"Ikke Fund" BAM	926	520	14	57	29
"Fund" BAM	180	113	23	64	13

Tabel 3.3 Fordeling af daterede filtre i tre alderskategorier sammenholdt med "Ikke Fund" og "Fund" af BAM, GRUMO.

En tilsvarende gennemgang for atrazin svarer overens med fordelingen af BAM, og viser, at forekomsten af atrazin er aldersrelateret.

Opdeles overvågningsfiltre, hvor der er analyseret for både pesticider og CFC-alder i aldersintervaller ses, at der ikke findes mange filtre med helt ungt vand, og at gruppen med vand der er ældre end 1940, er relativt lille, ca. 70 analyserede filtre, figur 3.6.



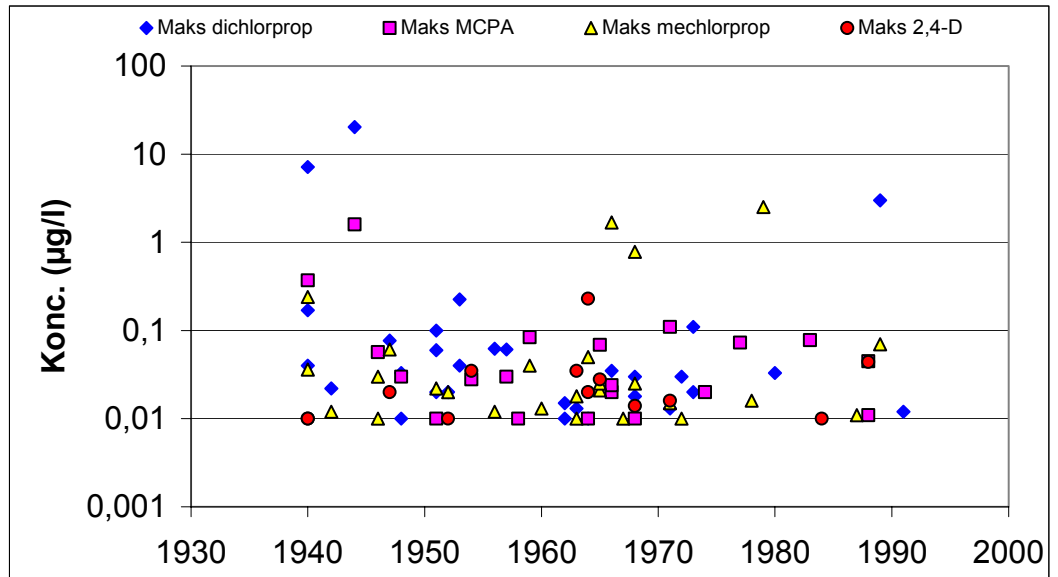
Figur 3.6. CFC-aldersdaterede filtre, der er analyseret for pesticider. På X-aksen er der i hvert tidsinterval skelnet mellem filtre uden "Fund" af pesticider og filtre med "Fund" af pesticider i koncentrationsintervallet 0,01-0,1 µg/l og i intervallet $\geq 0,1$ µg/l. Figuren til venstre viser antal filtre mens den relative fordeling er vist i figuren til højre, GRUMO (Brüsch, 2000).

Der er i grundvand dannet indenfor de sidste 25 år fundet pesticider og nedbrydningsprodukter i 50-80% af de undersøgte grundvandsfiltre. Viser samme datamængde, men med relativ fordeling af filtre uden "Fund" ("Ikke Fund") og filtre med "Fund" ses at pesticiderne som forventeligt optræder hyppigst i det yngre grundvand, og at antallet af fund falder med tiltagende alder. Der er i 73 filtre dateret til perioden før 1945 fundet pesticider i 14 filtre. Disse filtre er ikke domineret af volumenmonitorede borer og opblandingsvand, og derfor kan en "skorstenseffekt" antagelig udelukkes. Langt hovedparten af de pesticidpåvirkede filtre er sat i grundvand dannet i perioden efter 1945. Andelen af filtre med fund af pesticider over grænseværdien i forhold til det samlede antal fund falder med stigende alder. Dette kan tolkes på to måder:

- at pesticiderne omsættes i grundvandsmagasinerne
- at der sker en fortynding under transporten gennem grundvandsmagasinerne.

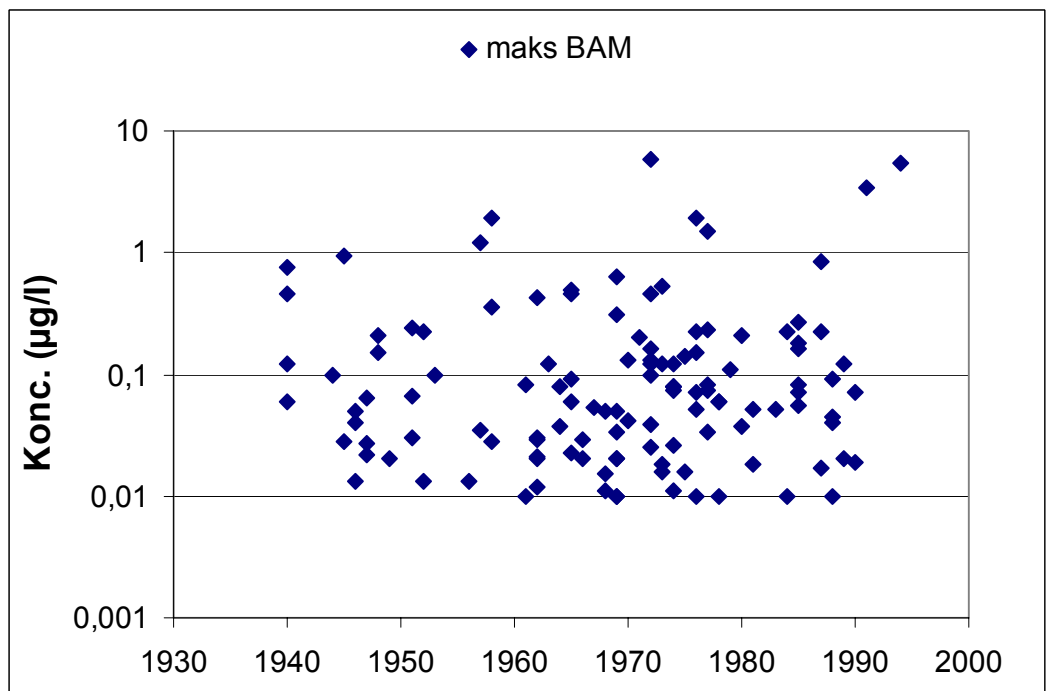
Figur 3.6 viser også, at hovedparten af pesticidfundene stammer fra grundvand der er op til 40 år gammelt. Sammenholdes figur 3.6 med det samlede forbrug af pesticider findes, at den maksimale påvirkning af de filtre som undersøges i grundvandet skete i midten af firsene, for så vidt den solgte mængde kan sammenholdes med påvirkningen af grundvandet. Det samlede salg af pesticider toppede i starten 80'erne, og mange af de mobile og grundvandsstruende pesticider blev forbudt af Miljøstyrelsen i løbet af halvfemserne.

For at teste om de 4 phenoxysyrers koncentration falder med stigende alder er alle CFC daterede filtre med fund af phenoxysyrer udvalgt, figur 3.7. Da der i en række filtre gentagne gange er målt et eller flere af de 4 stoffer, er der anvendt maksimumkoncentrationer for de enkelte filtre. Hvis der er en direkte sammenhæng mellem opholdstid i grundvandsmagasinet og nedbrydning i grundvandet ville det kunne forventes, at koncentrationerne i gammelt grundvand var lave. Figur 3.7 viser at dette ikke er tilfældet i GRUMO, hvor hovedparten af de fundne phenoxysyrer formodentlig også stammer fra anaerobe grundvandsmiljøer. Udarbejdes figuren på baggrund af gennemsnitskoncentrationer for de enkelte filtre fremfor maksimumkoncentrationer, ses ingen væsentlige forskelle i fordelingen for de enkelte stoffer.



Figur 3.7 Den maksimale konc. af 4 phenoxysyrer i de enkelte filtre som funktion af grundvandetets alder (GRUMO).

Det har været forsøgt at beregne nedbrydningshastigheder for phenoxysyrerne ved at anvende koncentrationer på filterniveau mod opholdstid bestemt ved CFC-alder. Dette har dog givet korrelationer på $< 0,1$, hvilket ikke er anvendeligt. Det er derfor ikke muligt at anvende de aldersdaterede phenoxysyrefund fra GRUMO til at beregne generelle nedbrydningskonstanter i grundvand. P.t. foreligger ikke data nok til at gennemføre beregningen opdelt på redoxmiljøer. Når der foreligger flere aldersdaterede filtre med fund fra aerobe grundvandsmiljøer, kan det ikke udelukkes, at denne sammenhæng kan anvendes til beregning af nedbrydningsrater.



Figur 3.8. Den maksimale konc. af BAM i de enkelte filtre som funktion af grundvandetets alder (GRUMO).

BAM er det enkeltstof, der er fundet hyppigst i GRUMO. Sammenholdes maksimumkoncentrationer fra aldersdaterede filtre med grundvandets alder, figur 3.8, ses at der ikke er nogen sammenhæng mellem stigende grundvandsalder og faldende koncentrationer. Datagrundlaget er dog begrænset, da der kun foreligger oplysninger om fund af BAM i 123 daterede filtre. Undersøges funddybde mod BAM-koncentration findes, at antallet af BAM "Fund" falder med stigende dybde (Brüsch 2002).

3.5.2 Sulfat og nitrat

Idet det ikke har været muligt at benytte CFC-datering på filtre fra BK, er det forsøgt at aldersbestemme de enkelte vandprøver ud fra indholdet af nitrat og sulfat jvnf. Thorling (1994). Generelt gælder det, at nitrat har været anvendt af landbruget altid, men gennem de sidste 50 år er forbruget af kunstgødning, og dermed N-tilførslen, steget kraftigt. Den nedsivende nitrat kan omsættes i sedimentet ved oxidation af det tilstedeværende pyrit (pyritoxidation), hvorved der dannes sulfat. Således dannes ca. 1 mg sulfat ved omsætning af 1 mg nitrat. Boringer påvirket med sulfat mellem 45 og 150 mg/l tolkes derfor som overfladepåvirkede, dvs. at grundvandet har en opholdstid på mindre end 50 år. Er der ikke pyrit eller organisk stof tilstede i sedimentet, omsættes nitrat ikke, og sulfat er typisk mindre end 50 mg/l. Boringer med lavt indhold af sulfat, men påvirket af nitrat (>5 mg/l) indikerer således også, at opholdstiden er mindre end 50 år. Boringer med meget høje indhold af sulfat (typisk >200 mg/l) indikerer at pyrit oxideres i den umættede zone vha. atmosfærisk ilt, hvorfor aldersdateringen kan være usikker. Der findes naturligvis en række tilfælde, hvor denne aldersdatering ikke kan anvendes. F.eks. vil filtre, som indvinder vand under byområder ikke nødvendigvis være påvirket af nitrat og sulfat, men kan godt alligevel være ungt. Derudover kan grundvandssænkninger medføre pyritoxidation via atmosfærisk ilt og heraf forhøjede sulfatkoncentrationer, uden at grundvandet nødvendigvis er ungt. Nedenstående forsøg på aldersdatering skal da også kun tages som vejledende.

For at opdele grundvandet i yngre overfladepåvirket vand er kriteriet "nitrat + sulfat" >50 mg/l derfor anvendt, mens det ældre vand er karakteriseret ved "nitrat + sulfat" < 50 mg/l, se tabel 3.4.

Om der kun anvendes filtre med samtidig analyse af phenoxysyrer, nitrat og sulfat, eller om der ses der bort fra, om analysen er foretaget på samme dag giver næsten samme resultat for fordelingen af filtre, analyseret for phenoxysyrer, se tabel 3.4 og 3.5. I begge tilfælde er der ca. 50 % filtre med "Ikke Fund" blandt både yngre og ældre grundvand, svarende til fordelingen af de aldersdaterede filtre. For filtre med "Fund" gælder det, at ca. 70 % af filtrene ligger i kategorien "yngre", < 50 år og ca. 30 % af filtrene ligger i kategorien "ældre", > 50 år. Størstedelen af "Fund" findes altså i det yngre grundvand, hvilket ikke umiddelbart understøtter teorien om, at der sker nedbrydning i det yngre, typisk oxiderede vand. Dette må skyldes, at denne alderskarakterisering er meget grov, idet der kan sammenlignes med GRUMO, hvor kun en lille del af filtrene er karakteriseret som < 20 år, mens størstedelen af filtrene findes i kategorien 20-50 år. Data er altså ikke modstridende, men alderskarakteriseringen må siges at være for grov til nærmere konklusioner.

Boringskontrol	Totalt analyserede filtre	Filtre med datering	% "yngre" <50 år	% "ældre" >50 år
Filtre	5968	3923	47	53
"Ikke Fund" phenoxysyrer	5737	3798	47	53
"Fund" phenoxysyrer	231	125	67	33

Tabel 3.4 Fordeling af daterede filtre i to alderskategorier sammenholdt med "Ikke Fund" og "Fund" af phenoxysyrer incl. urenheder og nedbrydningsprodukter. SAMTIDIG måling af phenoxysyrer., nitrat og sulfat, BK.

Boringskontrol	Totalt analyserede filtre	Filtre med datering	% "yngre" <50 år	% "ældre" >50 år
Filtre	5968	5528	51	49
"Ikke Fund" phenoxysyrer	5737	5318	50	50
"Fund" phenoxysyrer	231	210	70	30

Tabel 3.5 Fordeling af daterede filtre i to alderskategorier sammenholdt med "Ikke Fund" og "Fund" af phenoxysyrer. IKKE SAMTIDIG måling (maksimal værdi af nitrat + sulfat anvendt), BK.

Samme beregning kan gøres på data for analyse og forekomst af BAM. Anvendes kun filtre med samtidig analyse af BAM, nitrat og sulfat, kan ca. 73 % af filtrene med "Ikke Fund" af BAM og ca. 58 % af filtrene med "Fund" af BAM aldersdateres, se tabel 3.6. Ses der bort fra, om analysen er foretaget på samme dag, kan filtrene aldersdateres f.eks. på baggrund af den maksimale værdi af nitrat + sulfat. I så fald kan ca. 94 % af filtrene med "Ikke Fund" af BAM og ca. 90 % af filtrene med "Fund" af BAM aldersdateres, se tabel 3.7.

Boringskontrol	Totalt analyserede filtre	Filtre med datering	% <50 år	% >50 år
Filtre	4872	3361	46	54
"Ikke Fund" BAM	3686	2677	37	63
"Fund" BAM	1186	684	73	17

Tabel 3.6 Fordeling af daterede filtre i to alderskategorier sammenholdt med "Ikke Fund" og "Fund" af BAM. SAMTIDIG måling af BAM, nitrat og sulfat, BK.

Boringskontrol	Totalt analyserede filtre	Filtre med datering	% <50 år	% >50 år
Filtre	4872	4543	66	34
"Ikke Fund" BAM	3686	3473	59	41
"Fund" BAM	1186	1070	87	13

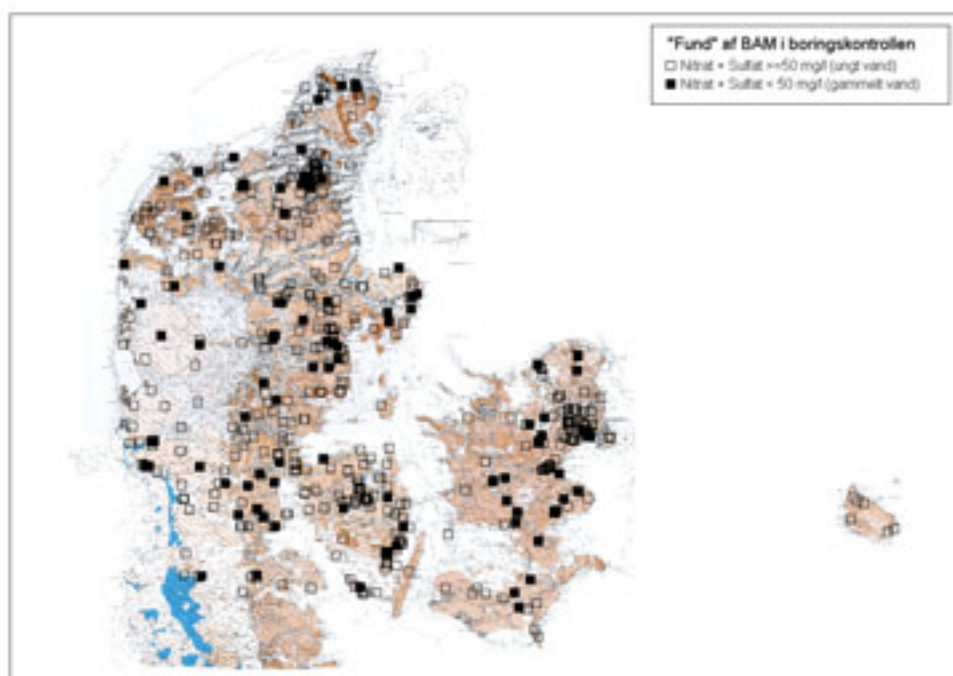
Tabel 3.7 Fordeling af daterede filtre i to alderskategorier sammenholdt med "Ikke Fund" og "Fund" af BAM. IKKE SAMTIDIG måling (maksimal værdi af nitrat + sulfat anvendt), BK.

Af begge tabeller ses dog tydeligt, at størstedelen af "Fund" af BAM findes i det unge grundvand, hvilket også var forventet, idet grundvandet som er æl-

dre end ca. 30 år ikke burde være forurenet. For "Ikke Fund" af BAM ses da også, at fordelingen på alder svarer til aldersfordelingen af filtre. Herudover er det kendt, at BAM typisk er anvendt i byområder, hvor vandet ikke nødvendigvis er påvirket af nitrat og sulfat, men godt kan være ungt alligevel. Andelen af filtre med vand karakteriseret som gammelt kan derfor være for stort. Fordelingen af BAM må altså konkluderes at være aldersbetinget, mens koncentrationen ikke er det, jvnf. figur 3.8.

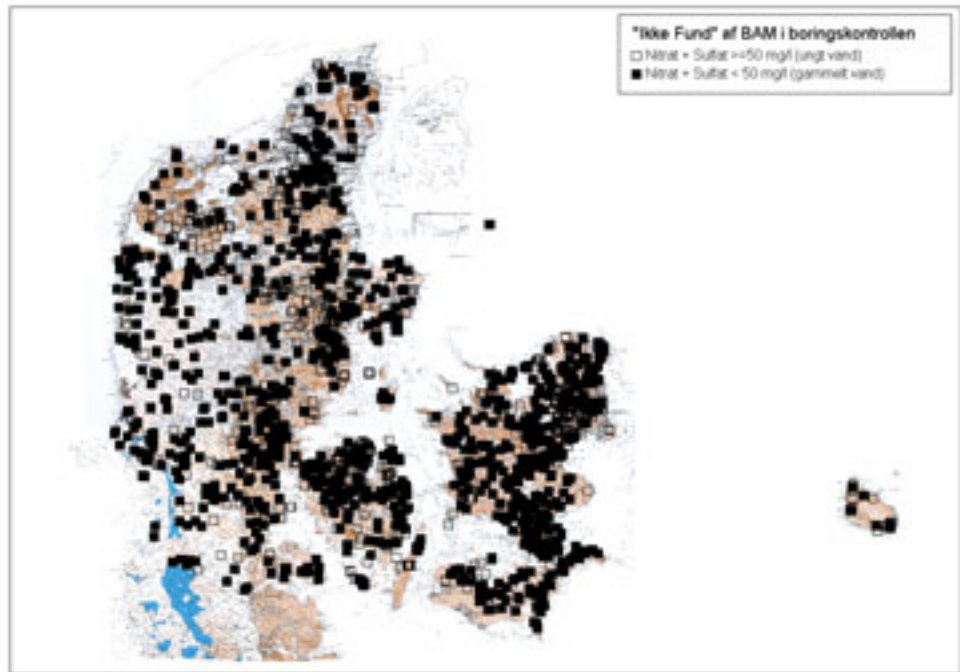
3.6 Geografisk/geologisk fordeling af pesticidfund

I figur 3.9 ses "Fund" af BAM i BK fordelt over landet. Det fremgår, at der både findes BAM i de typisk lerede områder (f.eks. Sjælland) og i de typisk sandede områder (f.eks. Vestjylland). Tætheden af "Fund" på den vestjyske hede er dog relativt begrænset, og det ses, at den største koncentration af "Fund" ligger omkring de større byer og arealer, hvor befolkningskoncentrationen og antallet af vandværksboringer er størst.



Figur 3.9. Arealmæssig fordeling af "Fund" af BAM i BK som funktion af vandets alder defineret ved summen af nitrat og sulfat.

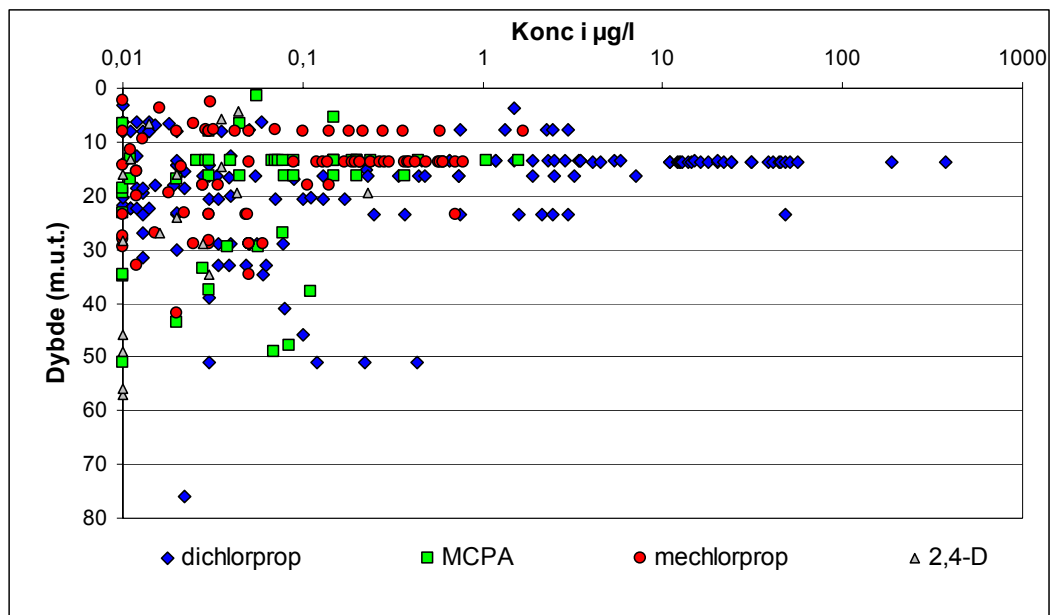
I figur 3.10 ses "Ikke Fund" af BAM i BK fordelt over landet. Af figuren ses, at de upåvirkede filtre findes både i de typisk lerede områder (f.eks. Sjælland) og i de typisk sandede områder (f.eks. Vestjylland). Herudover ses, at størstedelen af filtrene på den vestjyske hede samt på Sydsjælland og Lolland-Falster generelt indvinder gammelt vand, mens der i hovedsagen indvindes yngre grundvand i hovedstadsområdet og områder med stor grundvandsindvinding.



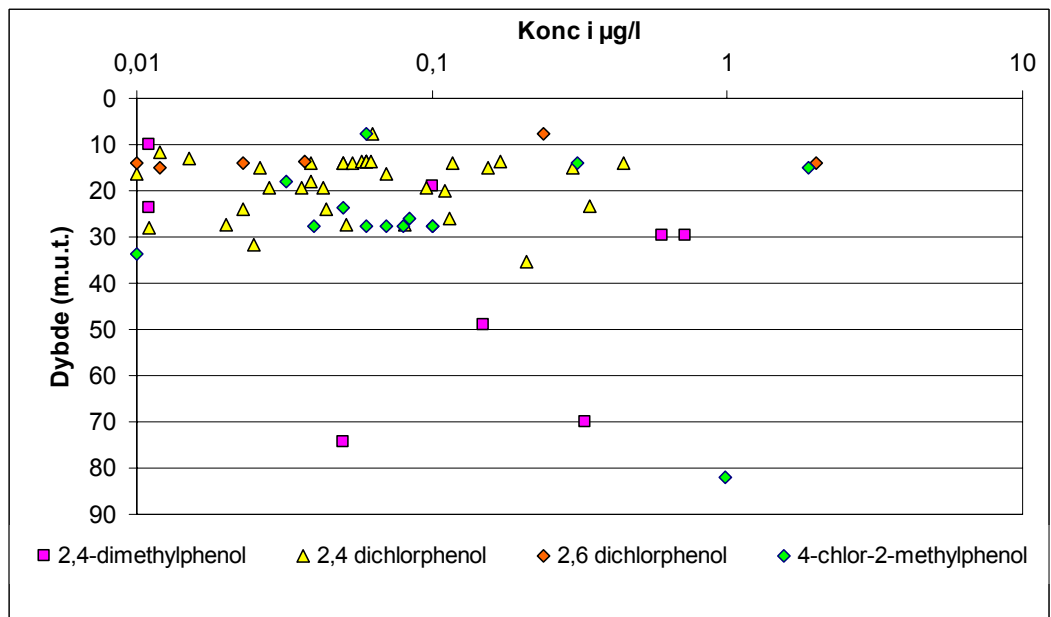
Figur 3.10. Arealmæssig fordeling af "Ikke Fund" af BAM i BK som funktion af vandets alder defineret ved summen af nitrat og sulfat.

3.7 Dybdemæssig fordeling af pesticidfund

Sammenhængen mellem funddybder og koncentrationer for phenoxyregruppen er vist i figur 3.11. For de filtre, hvor der findes flere påvisninger, er der anvendt maximumkoncentrationer for de enkelte filtre. Figuren viser, at phenoxyrerne forekommer hyppigst i de højtliggende grundvandsmagasi-ner, og at antallet af fund falder med stigende dybde. Der er en tendens til faldende koncentrationer med stigende dybde for hele gruppen, men for nogle stoffer findes denne tendens ikke. F.eks. forekommer 2,4-dimethylphenol tilsyneladende i stigende koncentrationer med stigende dybde, hvilket kan indikere at ældre phenoxyrerprodukter formentlig har indeholdt stoffet som urenhed.

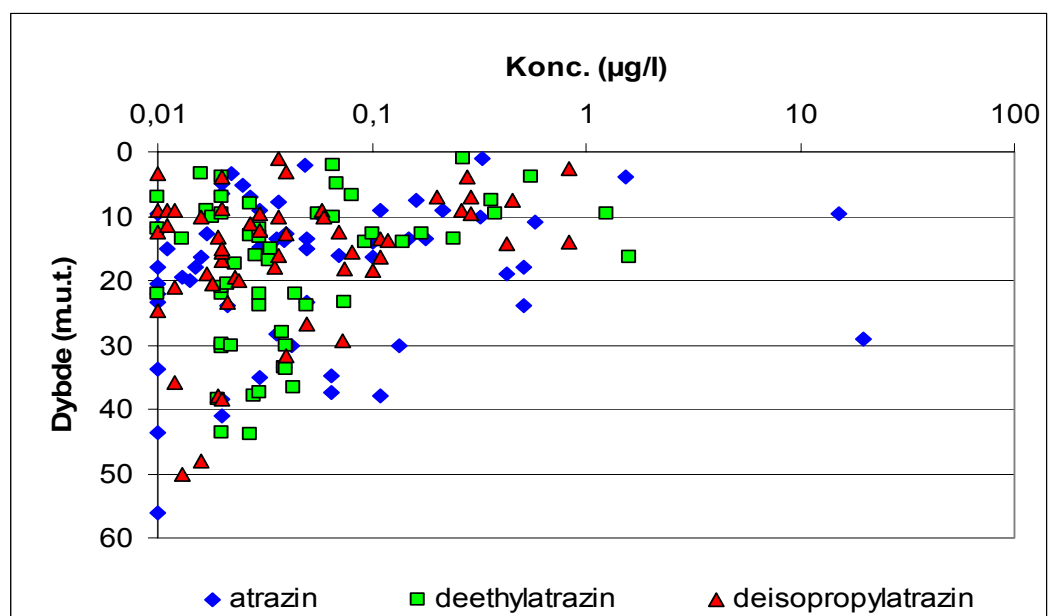


Figur 3.11. Koncentration af de 4 phenoxyrer i µg/l mod dybde til top af filter målt i meter under terræn, GRUMO.



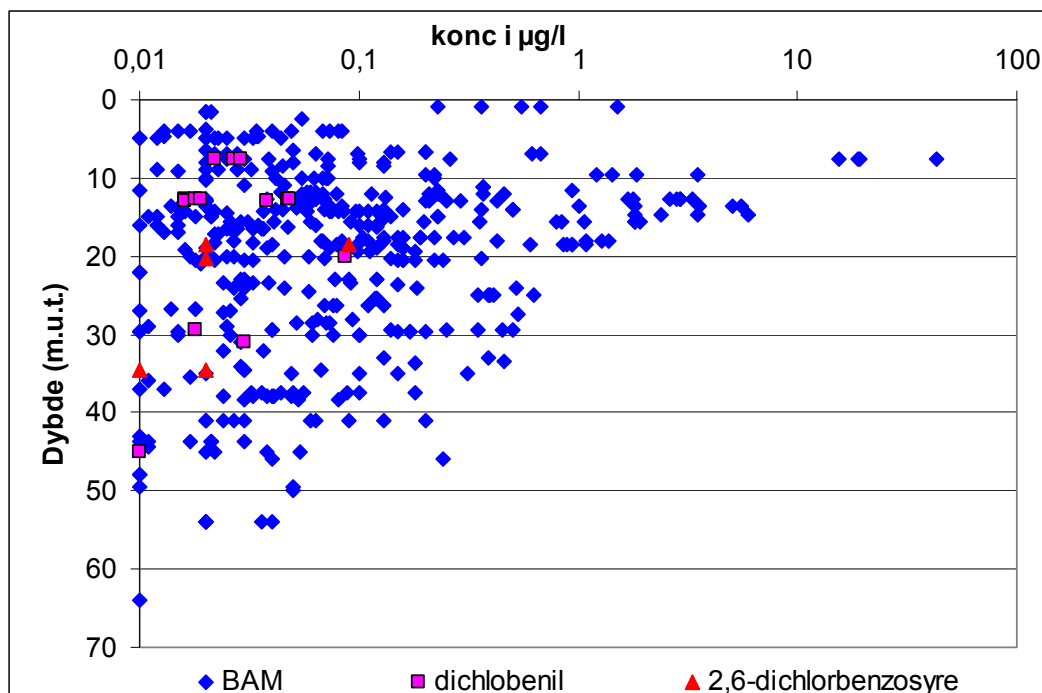
Figur 3.12. Koncentration af 4 mulige metabolitter/urenheder fra phenoxysyrer i µg/l mod dybde til top af filter målt i meter under terræn, GRUMO.

Sammenholdes koncentrationen for atrazin og de to hyppigst fundne triazin-metabolitter med funddybde, figur 3.13 findes, at hovedparten af fund med koncentrationer \geq grænseværdien for drikkevand stammer fra intervaller 0 til 20 meter under terræn, mens der kun er fundet få filtre med høje koncentrationer i dybereliggende grundvandsmagasiner. Der er en svag tendens til, at koncentrationen falder med dybden. Koncentrationen for deethylatrazin og deisopropylatrazin viser en tendens til faldende koncentration mod stigende dybde, hvilket kan indikere en omsætning af metabolitterne under transporten gennem de dybere grundvandsmagasiner, men det kan ikke udelukkes at den primære nedbrydning er sket i den biologisk højaktive rodzone.



Figur 3.13. Fordeling af atrazin samt nedbrydningsprodukterne deethylatrazin og deisopropylatrazin med dybden målt som afstand fra terræn til top filter. Filtrene i GRUMO er generelt 0,5 meter lange. N= 171.

BAM koncentrationer over 1 µg/l findes udelukkende i intervallet 0- 20 meter under terræn, hvor de fleste fund af stoffet også er registreret, figur 3.14. Andelen af fund falder med stigende dybde, og der er en tydelig sammenhæng mellem stigende dybde og faldende koncentration. Der er kun få fund i små koncentrationer af moderstoffet dichlobenil og metabolitten 2,6-dichlorbenzoesyre. Da BAM formodentlig ikke omsættes eller kun omsættes langsomt i grundvandet afspejler koncentrationsfordelingen mod dybde formodentlig snarere grundvandetets strømning/fortynding end omsætning i grundvandet.



Figur 3.14. BAM koncentration i µg/l mod dybde målt som afstand i meter fra terræn til top filter, GRUMO.

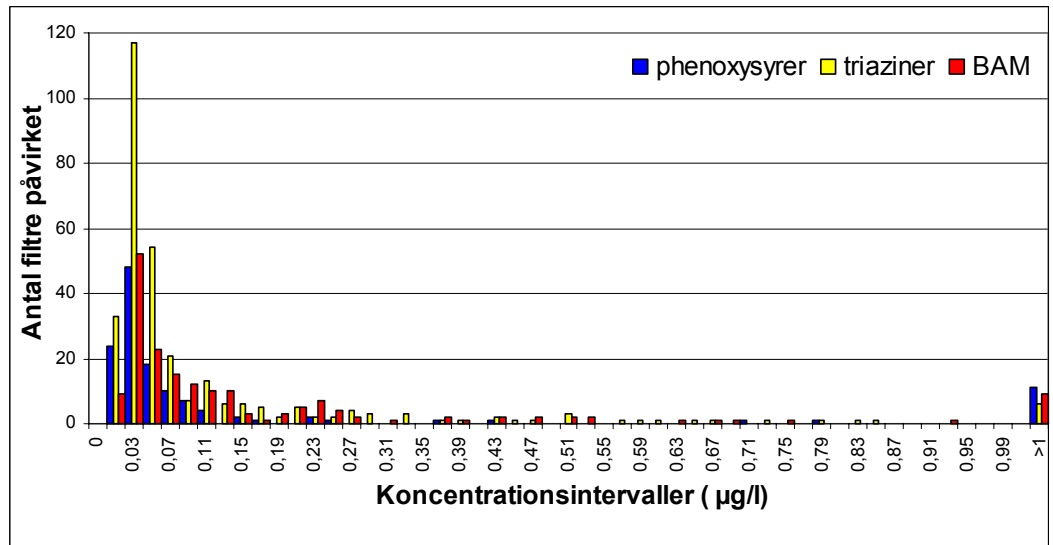
3.8 Koncentrationsmæssig fordeling af pesticidfund

Sammenholdes antallet af filtre påvirket af phenoxysyrer, triaziner og BAM i GRUMO og i BK, figur 3.15 og 3.16, i en opgørelse af, hvor mange påvirkede filtre, der forekommer i forskellige koncentrationsintervaller, ses en markant forskel på de to datasæt. GRUMO-filtrene er domineret af triaziner og phenoxysyrerne i intervaller med små koncentrationer (<0,15 µg/l), mens BAM og triaziner forekommer omtrent lige hyppigt ved høje koncentrationer, hvor der kun er få fund af phenoxysyrer. I BK dominerer BAM i intervaller med høje koncentrationer, mens triazinerne dominerer i intervallerne med de mindste koncentrationer. Phenoxysyrerne forekommer knap så hyppigt i BK som i GRUMO-filtrene, f.eks. forekommer dichlorprop i 3,5 % af de undersøgte GRUMO-filtre mens de kun forekommer i 1,9 % af de undersøgte BK-filtre.

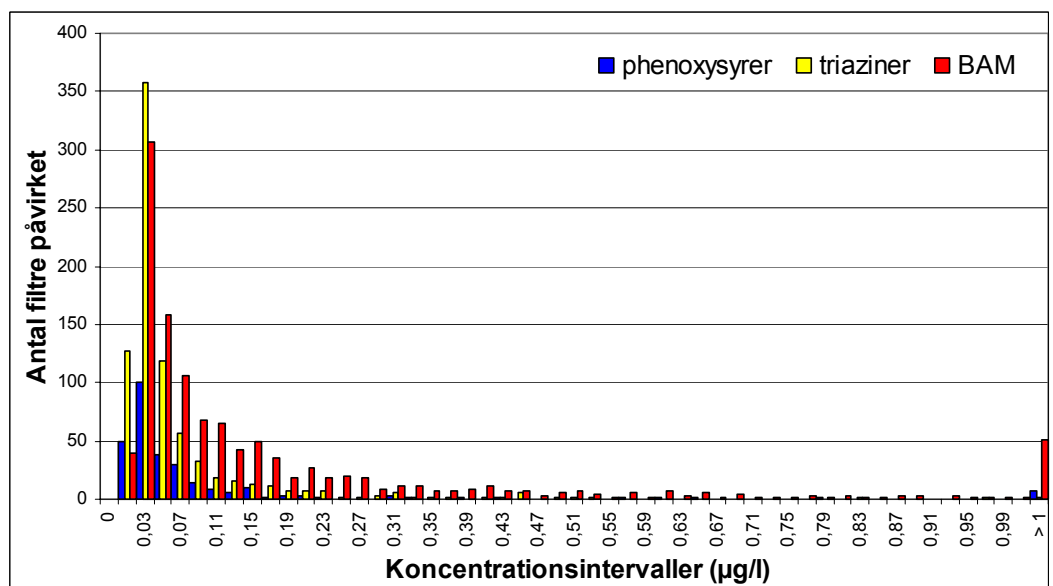
Af figurerne fremgår, at alle tre grupper forekommer næsten lige hyppigt i GRUMO i koncentrationer > 1 µg/l, mens BAM dominerer dette koncentrationsinterval i BK.

Vandværksboringerne domineres generelt af BAM. Dette skyldes formodentlig, at BAM udvaskes fra punktlignende kilder eller intensive fladebelastninger

i byområder i vandværkernes oplande, og at høje koncentrationer i forureningsfaner fortyndes ved indvinding af store vandmængder i vandværksborin- gernes lange filtre/indtag. I GRUMO udtages der små vandprøver fra korte filtre/indtag, og vandprøverne repræsenterer derfor den aktuelle påvirknings- grad på det tidspunkt grundvandsprøven blev udtaget samt et lille opland. I GRUMO findes sjældent grundvandsmagasiner, der er påvirket af pesticider fra top til bund, men derimod at pesticiderne oftest forekommer i det yngste og højtliggende grundvand, og at pesticiderne passerer filtrene i pulser, mens man i BK finder en længerevarende påvirkning. Da Dichlobenil har været anvendt i meget høje doseringer bl.a. på befæstede arealer viser fordelingen af BAM i BK, at det stadig er punktkilderne, som dominerer denne gruppe.

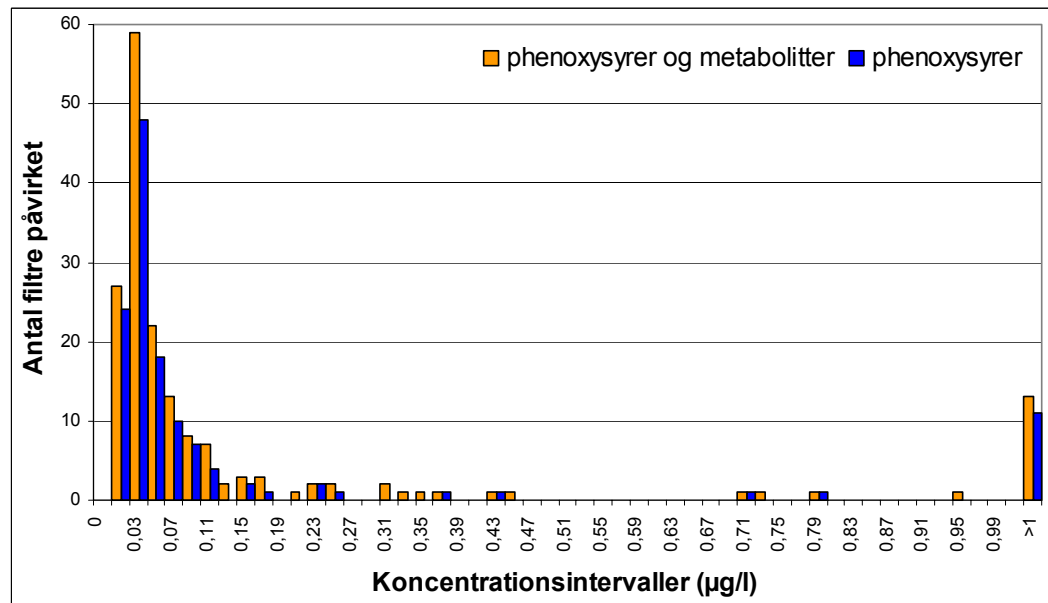


Figur 3.15. Forekomst af phenoxyrer, triaziner og BAM: Antal filtre påvirket som funktion af kon- centration, GRUMO.

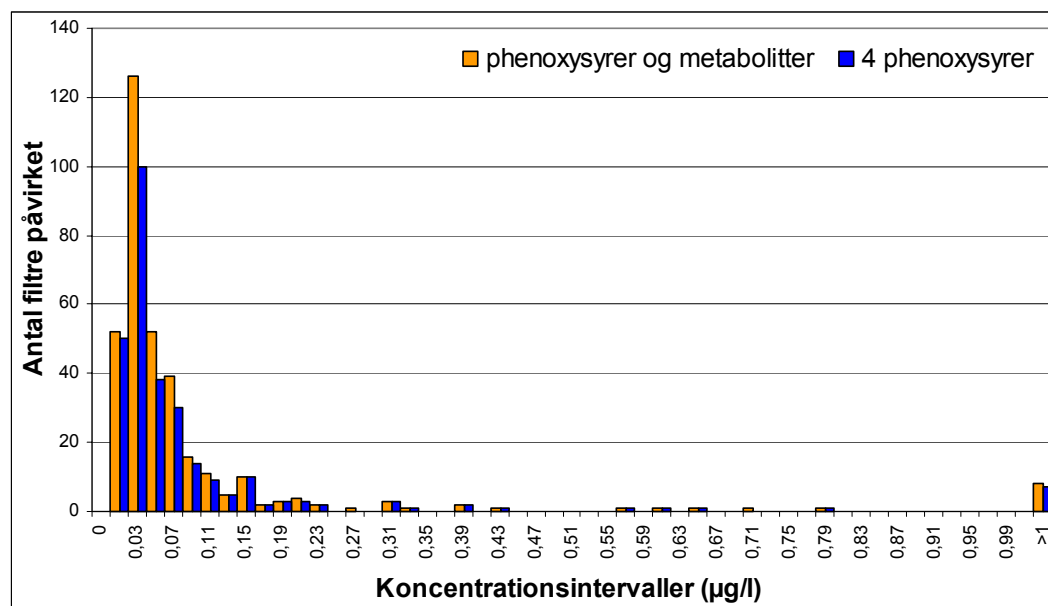


Figur 3.16. Forekomst af phenoxyrer incl. urenheder og nedbrydningsprodukter, triaziner incl. nedbrydningsprodukter og BAM: Antal filtre påvirket som funktion af koncentration, BK.

Sammenholdes fund af phenoxysyrer og phenoxysyrer + metabolitter i GRUMO ses, at metabolitterne kun spiller en mindre rolle når det samlede antal påvirkede filtre gøres op, figur 3.17. Den samme fordeling genfindes i BK, figur 3.18. For begge datasæt gælder, at metabolitterne næsten udelukkende findes i intervallerne med de mindste koncentrationer. Dette kan måske tyde på, at metabolitterne omsættes i grundvandet, eller at der ikke sker en væsentlig omsætning af phenoxysyregruppen under et. Den relative forekomst af høje koncentrationer er størst i GRUMO, hvilket stemmer godt overens med, at phenoxysyrerne er anvendt i de største mængder på landbrugsarealer.



Figur 3.17. Forekomst af phenoxysyrer og summen af phenoxysyrer incl. urenheder og nedbrydningsprodukter: Antal filtre påvirket som funktion af koncentration (GRUMO).



Figur 3.18. Forekomst af phenoxysyrer og summen af phenoxysyrer incl. urenheder og nedbrydningsprodukter: Antal filtre påvirket som funktion af koncentration, BK.

3.9 Utætte boringer

I BAM-projektet (Miljøstyrelsen, 2002a) var konklusionen, at utætte boringer kunne have en stor betydning for vandkvaliteten i forholdsvis korte boringer med lille indvinding, mens betydningen var negligeabel i længere boringer med stor indvinding. Fra bilag 8.3 i BAM-projektet (Miljøstyrelsen, 2002a) ses, at der er i alt 169 filtre, som er mistænkt for at have utætte samlinger, gennemtæringer eller andet. Dette tal viser naturligvis kun de undersøgte boringer, og ikke det samlede antal på landsplan, eller hvor mange eller hvilke boringer, som er mistænkt for at være utætte.

Det har i dette projekt været relevant at efterprøve, hvor mange af de "Fund" af BAM, der konstateres i BK, som stammer fra en boring, der er mistænkt for utætheder af eller anden art. Af de forømtalte 169 filtre, som er fundet utætte, er der 44 filtre, med "Fund" af BAM og 41 filtre, med "Ikke Fund" af BAM. De resterende 84 filtre, som er fundet utætte, indgår ikke i de analyserede filtre i BK. Det skal her erindres, at der i nærværende projekt kun er medtaget filtre, hvorfra der er indvundet drikkevand i de sidste fire år, altså "aktive" filtre. Dette er summeret i tabel 3.8.

	Analyser	Analyserede filtre	Filtre med "Fund"	Filtre med "Ikke Fund"	Utætte filtre med "Fund"	Utætte filtre med "Ikke Fund"	% utætte filtre med "Fund"	% utætte filtre med "Ikke Fund"
Alle*	8972	4872	1186	3686	44	41	3,7	1,1
alle filtre med dybdeangivelse.	7725	4162	992	3170	36	27	3,6	0,9
≤ 20 m	1846	880	393	487	8	6	2,0	1,2
>20 m	5879	3282	599	2683	28	21	4,7	0,8

Tabel 3.8. Fordeling af BAM i filtre fra BK sammenstillet med filtre, som er mistænkt for at være utætte (Miljøstyrelsen, 2002a). * Antallet indeholder også de boringer, hvor der ikke er angivet filtertop.

Det kan således konstateres, at 3,7 % af BAM-fundene i BK stammer fra filtre, som er mistænkt for at være utætte. Samtidig ses det, at 1,1 % af filtrene uden "Fund" stammer fra filtre, som er mistænkt for at være utætte. Deles disse filtre op på korte filtre (filtertop ≤ 20 m) og dybe filtre (filtertop >20 m) ses det, at der blandt fundene af BAM kun er ca. 2 % af de korte filtre, som er mistænkt for at være utætte. Derimod er 4,7 % af de dybe filtre mistænkt for at være utætte, men her har utætheden formodentlig ingen betydning. Antallet af utætte boringer kan naturligvis være meget større. Der er her blot udført en sammenligning med de filtre, som i BAM-projektet (Miljøstyrelsen, 2002a) er fundet utætte.

Samlet kan det konkluderes, at der ikke er nogen betydelig sammenhæng mellem "Fund" af BAM og mistanken om utætte boringer.

3.10 Samlet tolkning

Skal forekomst af pesticider relateres til forskellige redoxforhold gøres dette bedst ved at tilegne de enkelte filtre en redoxstatus fremfor at sammenligne se på de enkelte hovedkomponenter (f.eks. ilt, nitrat og sulfat) enkeltvist.

For phenoxysyrerne incl. nedbrydningsprodukter og urenheder ses det tydeligt, at stofferne forekommer mindre hyppigt i det unge oxiderede grundvand end i det typisk ældre, reducerede grundvand. De udførte redox-specifikke plots indikerer, at phenoxysyrerne nedbrydes under oxiderede forhold.

For triaziner incl. nedbrydningsprodukter viser de udførte redox-specifikke plot, at forekomsten er aldersrelateret, og der kan ikke ses indikationer på nedbrydning af stofferne i grundvandsmiljøet.

For Dichlobenil og BAM ses ligeledes en aldersrelateret fordeling og ingen tegn på nedbrydning i grundvandsmiljøet.

Grundvandets alder kan influere på fordelingen af pesticider. Samtidig forventes det ældste vand at forekomme i de dybeste boringer. Således forventes antallet af pesticidfund at aftage med grundvandets alder/dybde. Dette er også tilfældet, og herudover understøtter aldersfordelingen konklusionerne fra de opstillede redox-specifikke plots vedr. fordelingen i ungt, oxideret vand og ældre, reduceret vand.

GRUMO-filtrene er domineret af triaziner og phenoxysyrerne i små koncentrationer (<0,15), mens BAM og triaziner forekommer omtrent ligeså hyppigt ved høje koncentrationer, hvor der kun er få fund af phenoxysyrer. I BK dominerer BAM i intervaller med høje koncentrationer, mens triazinerne dominerer i intervallerne med de mindste koncentrationer. Phenoxysyrerne forekommer ikke så hyppigt i BK som i GRUMO. Alle tre grupper forekommer næsten lige hyppigt i GRUMO i koncentrationer > 1 µg/l, mens BAM dominerer dette koncentrationsinterval i BK.

4 Statistisk gennemgang af data

4.1 Ide

Ideen med den statistiske gennemgang af data har været, at forsøge at besvare en række spørgsmål vedr. "Fund" og "Ikke Fund" af pesticider i forhold til de aktuelle redoxforhold i grundvandsmagasinerne. Der er opstillet følgende hypoteser, som er forsøgt bekræftet/afkræftet:

Phenoxysyrer:

- "Fund" af phenoxysyrer forekommer hovedsageligt, hvor nitrat er lav (reducerede forhold)
- "Ikke Fund" af phenoxysyrer forekommer hovedsageligt, hvor nitrat er høj (oxiderede forhold)
- "Ikke Fund" af phenoxysyrer forekommer hovedsageligt, hvor der er methan til stede (hypotese opstået ved gennemgang af data)

BAM:

- "Fund" og "Ikke Fund" af BAM forekommer under de samme grundvandskemiske forhold (***Fund af BAM er udelukkende spørgsmål om grundvandets alder***)
- BAM findes ikke/mindre hyppigt, hvor der er methan tilstede (hypotese opstået ved gennemgang af data)

Triaziner:

- "Fund" og "Ikke Fund" af triaziner forekommer under de samme grundvandskemiske forhold (***Fund af triaziner er udelukkende spørgsmål om grundvandets alder***)

4.1.1 Fremgangsmåde anvendt i projektet

Alle datasæt er blevet bearbejdet med principal komponent analyse (PCA) med henblik på dels at studere sammenhænge mellem variable (data), og dels at vurdere om "Fund" af forskellige pesticider adskiller sig systematisk fra datasæt, som omfatter analyser med "Ikke Fund", samt på hvilken måde de undersøgte datasæt adskiller sig fra hinanden. Ved PCA analysen er er hovedkomponenter anvendt som variable mens pesticidkoncentrationen udelukkende har været anvendt til definition og udvælgelse af datasættene.

Baggrunden for den statistiske bearbejdning er nærmere beskrevet i bilag A.

4.1.2 Udvalgelse

Efter en del forsøgskørsler er følgende forudsætninger valgt som værende det grundlag, der gav den mest meningsfulde statiske beskrivelse af data. Denne udvælgelse medfører, at der bliver frasorteret en del analyser fra dybere

grundvandsmagasiner. Til gengæld fås et datasæt, som viser mere signifikante statistiske forskelle.

GRUMO:

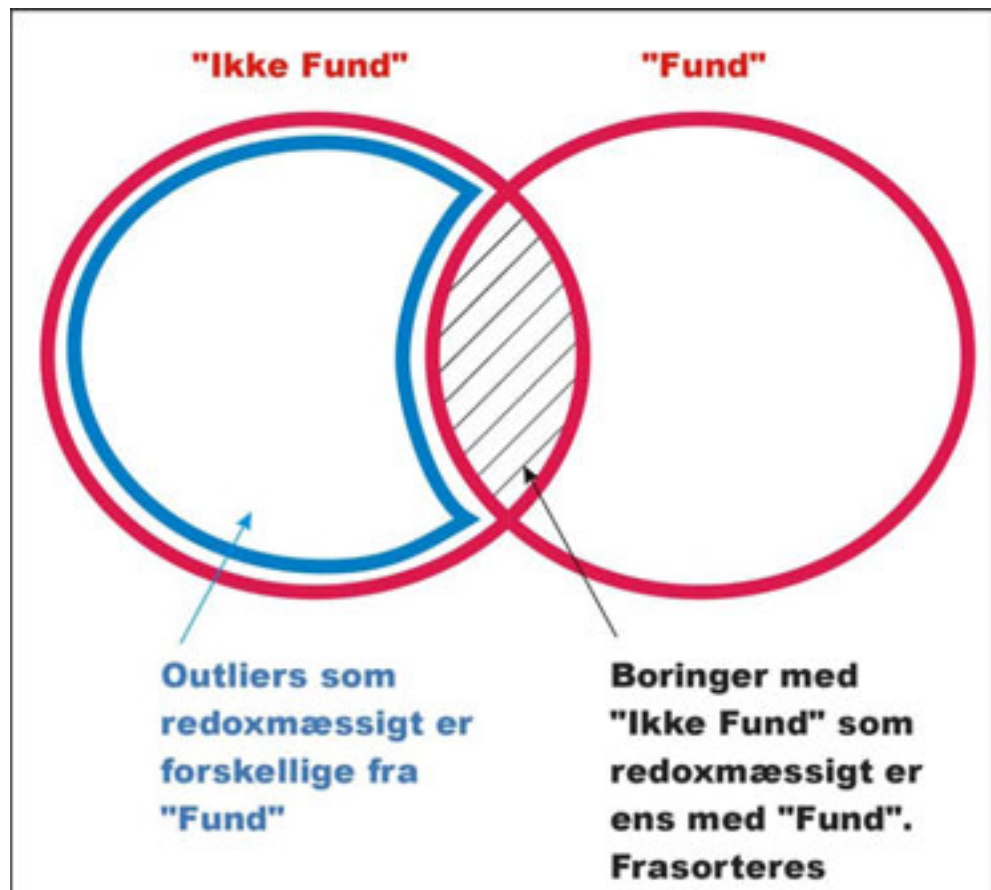
- Alle pesticidgrupper er opdelt i "Fund" og "Ikke Fund" i henholdsvis artesiske magasiner og magasiner med frit vandspejl.
- I de artesiske magasiner er kun medtaget filtre fra intervallet 0 til 30 meter under terræn, mens der i magasiner med frit vandspejl kun er medtaget filtre fra intervallet 0 til 20 meter under terræn. Dette betyder, at der i den endelige statistiske bearbejdning er udeladt en del dybtliggende filtre, da de repræsenterer så gammelt vand, at de principielt ikke skulle være påvirkede af pesticider.
- Hver pesticidgruppe opdeles i to undergrupper: En gruppe med "Fund" af pesticider på filterniveau og en gruppe med "Ikke Fund" af pesticider på filterniveau. Der stilles også krav om, at der er analyseret for det pågældende pesticid, samt at alle variable er målt på det pågældende filter.

BK:

- Det er ikke muligt at skelne imellem artesiske og frie magasiner.
- Der er kun medtaget boringer hvor top af filter er placeret i intervallet 0 til 30 meter under terræn. Alle boringer fra større dybder er udeladt, da de repræsenterer så gammelt vand, at de principielt ikke skulle være påvirkede
- Hver pesticidgruppe er opdelt i to undergrupper. En med "Fund" af pesticider på filterniveau og en gruppe med "Ikke Fund" af pesticider på filterniveau. Der stilles også krav om, at der er analyseret for det pågældende pesticid, samt at alle variable er målt på det pågældende filter.

For hver udvalgt gruppe dannes en model på grundlag af de udvalgte re-doxfølsomme parametre for boringer /filtre med "Fund", baseret på en PCA. Alle variable er vægtet således, at variansen for de enkelte variable er ens. Dette medfører, at alle variable får lige stor betydning i analysen. Variable målt på et lavt niveau (lav konc.) og dermed med en lav varians får hermed samme betydning som variable målt på et højt niveau (høj koncentration). I modsat fald ville de høje værdier dominere modellen, om informationen fra de lave ville mistes.

"Ikke Fund" gruppen projiceres ind på modellen for "Fund", og outliers (boringer/filtre uden "Fund", som kemisk set er forskellige fra boringer/filtre med "Fund") identificeres. Outliers isoleres fra "Ikke Fund" gruppen og årsagen til at outlierne er forskellige fra boringer eller filtre med "Fund" identificeres ved at studere plots og rådata. Gruppen med boringer/filtre med "Ikke Fund" vil altid kunne indeholde boringer, hvor der godt kunne være fundet pesticider, hvis filtrene/boringerne havde ligget under oplande, hvor pesticiderne havde været anvendt, eller hvis grundvandet udtaget fra filtrene/boringerne var yngre. De frasorterede outliers identificerer derfor de boringer/filtre, som adskiller sig fra boringer/filtre, hvor der er fundet pesticider. Sortering og sammenligning er illustreret på figur 4.1.



Figur 4.1. Illustration af sortering og sammenligning af data i den statistiske gennemgang.

Alle boringer/filtre med "Ikke Fund" af pesticider, der fitter med modellen opsat for gruppen "Fund" er udeladt. På denne måde frasorteres alle filtre fra gruppen "Ikke Fund" som er i overensstemmelse med gruppen "Fund". Denne frasortering gennemføres, som nævnt ovenfor, fordi filtre fra gruppen "Ikke Fund" godt kunne have indeholdt pesticider/ metabolitter, hvis moderstoffet have været tilstede.

Den udviklede model for redoxfølsomme hovedbestanddele for filtre/boringer med "Fund" af pesticider, er sammenlignet med gruppen "Ikke Fund" outliers". Der er kun medtaget de pesticidgrupper, hvor antallet af analyserede filtre med "Fund" er tilstrækkeligt stort til at udvikle en model for gruppen.

Pesticidgruppe	Antal filtre med "Fund"	Antal filtre med "Ikke Fund"	Antal outliers i filtre med "Ikke Fund"	% outliers medtaget
Phenoxysyrer i GRUMO, frie magasiner <20 meter	15	130	49	38
Phenoxysyrer i GRUMO, artesiske magasiner <30 meter	13	112	78	70
Triaziner i GRUMO, frie magasiner <20 meter	47	98	30	31
Triaziner i GRUMO, artesiske magasiner <30 meter	22	101	51	50
BAM i GRUMO, frie magasiner <20 meter	41	95	14	15
BAM i GRUMO, artesiske magasiner <30 meter	24	87	54	62
Phenoxysyrer i boringskontrol <30 meter	100	1679	412	25
Triaziner i boringskontrol, <30 meter	188	1583	398	25
BAM i boringskontrol <30 meter	523	963	118	12

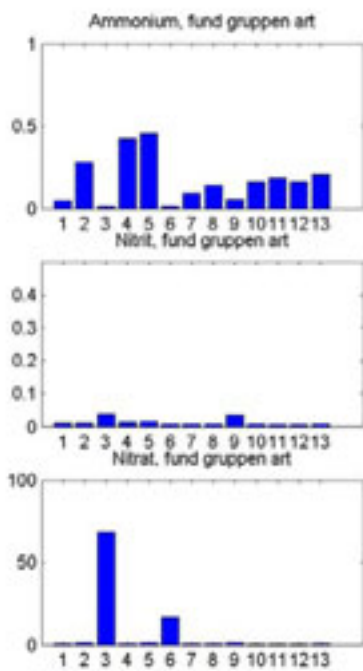
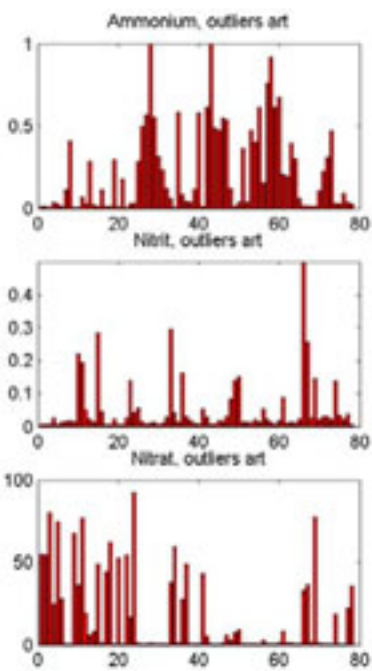
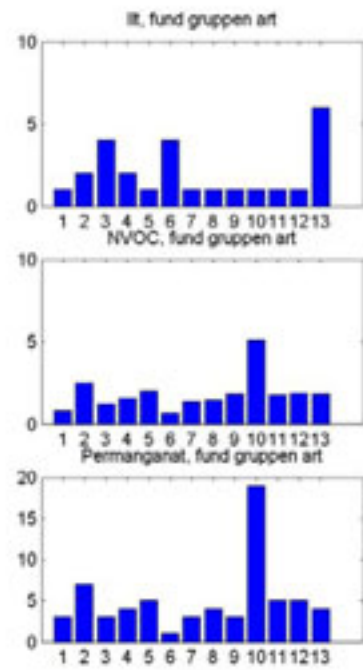
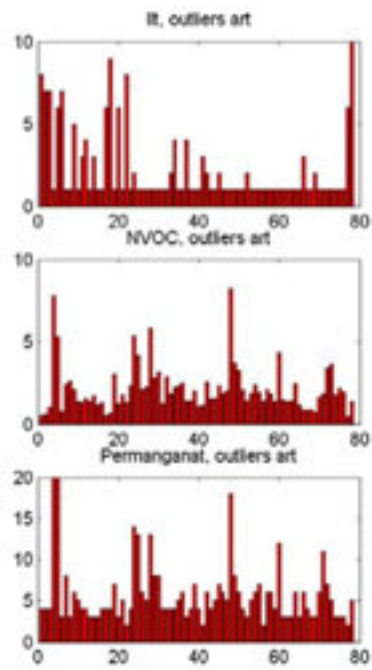
Tabel 4.1. Oversigt over udvælgelsen i PCA. Antal filtre med "Fund" og antal filtre med "Ikke Fund" samt opgørelse af antal outliers i gruppen "Ikke Fund".

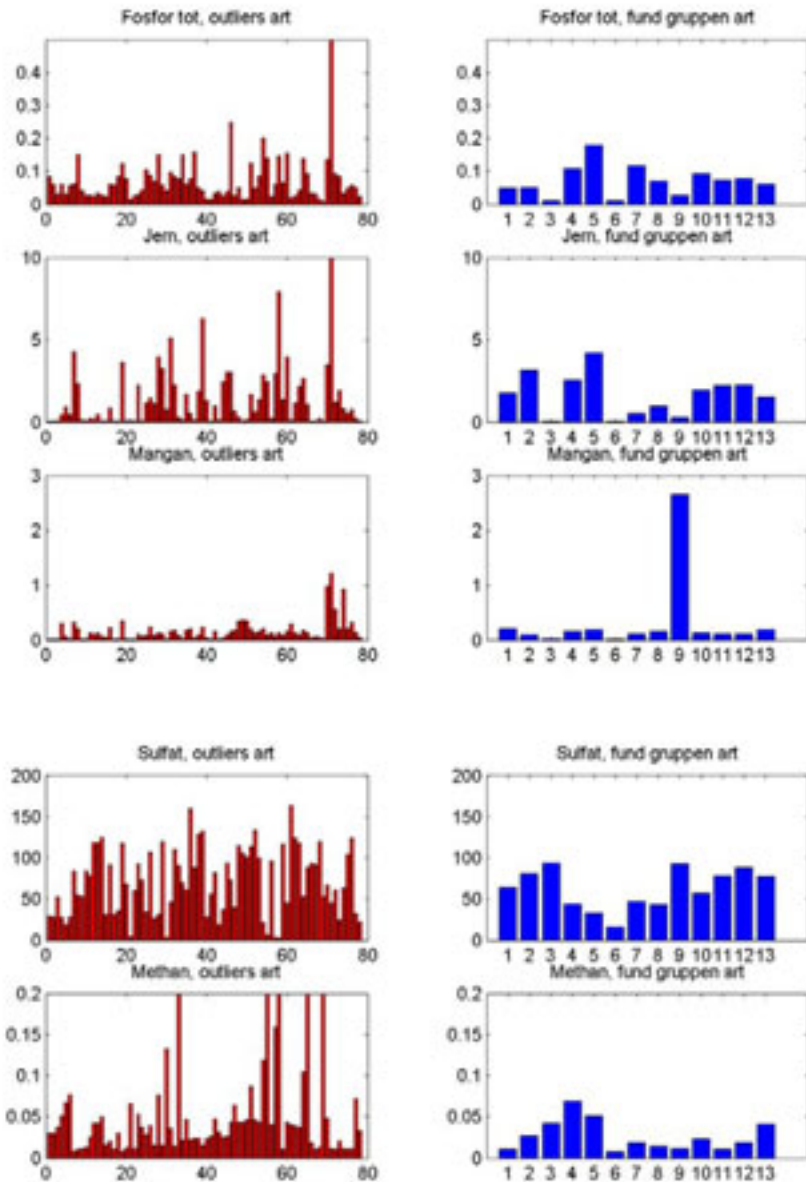
Tabel 4.1 viser hvor mange outliers der er identificeret i boringer/filtre med "Ikke Fund" af pesticider i de forskellige pesticidgrupper. Hvis andelen af outliers er stor i forhold til det samlede antal filtre med "Ikke Fund" af pesticider, er der god grund til at formode, at der er en forskel i modellen for de hovedbestanddele, som er anvendt ved modellering af datasættet. Hvis andelen er lille, ligner de to datasæt hinanden. Tabellen giver en kvalitativ vurdering af, om "Fund"/"Ikke Fund" grupperne adskiller sig på baggrund af deres geokemiske parametre. Hermed giver tabellen et fingerpeg om, hvorvidt fundene kan skyldes tilfældigheder, eller om de skyldes "iboende" egenskaber.

Generelt er andelen af "Ikke Fund", som adskiller sig fra gruppen af "Fund" størst i de artesiske magasiner F.eks. udgør outlierne, hvor der ikke er fundet phenoxysyrer eller deres metabolitter en væsentlig andel (70%) for GRUMO-filtrene, og det er derfor muligt at identificere, hvilke parametre som adskiller gruppen af "Fund" fra gruppen med "Ikke Fund". Der er kun fundet en andel på 12% outliers for gruppen BAM i BK, hvilket viser at boringer med "Fund" af BAM og boringer med "Ikke Fund" af BAM ikke kan adskilles.

4.2 Resultater for Principal Component Analysen

Nedenfor ses et eksempel på, hvorledes data er behandlet. I figur 4.1 er de kemiske forhold for gruppen af phenoxysyrer i GRUMO, artesiske magasiner sammenlignet for "Fund" og "Ikke Fund". De resterende figurer er samlet i bilag B. I afsnit 4.2.1-4.2.9 er de grundvandskemiske forhold, som beskriver grupperne, gennemgået i detaljer. Herudover er der udarbejdet matrixplot for sammenligningen af data for alle grupperne, hvor eventuel skævhed i datasættet kan ses. Disse plot findes i bilag C.





Figur 4.1. Sammenligning af de kemiske forhold for gruppen "Fund" og "Ikke Fund" af phenoxy-syrer i de artesiske magasiner, (GRUMO). Op ad Y-aksen aflæses koncentrationen for den respektive komponent, mens X-aksen angiver de enkelte filtre/boringer.

Resultaterne fra den statistiske bearbejdning er sammenholdt for de enkelte pesticidgrupper, og for hver gruppe er der udarbejdet et skema, som beskriver forskelle og ligheder mellem "Fund" og outliers fra gruppen "Ikke Fund".

4.2.1 Phenoxyrter frit grundvandsmagasin, GRUMO

I tabel 4.2 er de grundvandskemiske forhold for phenoxyrter i frit grundvandsmagasin beskrevet.

Hovedkomponent	”Ikke Fund” Outliers	”Fund”	Bemærkninger
Ilt			Ingen forskel
NVOC			Ingen forskel
Permanganat			Ingen forskel
Ammonium			Ingen forskel
Nitrit			Ingen forskel
Nitrat			Ingen forskel
Fosfor	Mange filtre med høje koncentrationer	Lave koncentrationer	Der er normalt at finde høje fosfat koncentrationer i de dybere dele af grundvandsmagasinerne hvor fosfat frigives fra mineraler som vivianit under reducerede forhold
Jern	Generelt højere jernkoncentrationer, men også mange uden jernindhold	Små koncentrationer	
Mangan	Som jern men dog lidt flere høje koncentrationer	Som jern	
Sulfat	Tendens til højere koncentrationer	Normale koncentrationer for landbrugspåvirket vand	
Methan			Ingen forskel

Tabel 4.2 Beskrivelse af hovedkomponenterne for GRUMO, Phenoxyrter frit magasin

Der er 49 filtre i gruppen outliers ”ikke Fund” mens der er 15 filtre med ”Fund”. I gruppen ”ikke Fund” er der sorteret 81 filtre fra som fitter med modellen for gruppen ”Fund”. Andelen af outliers udgør 38%.

I de frie magasiner er der fundet phenoxyrter i både nitratrigt grundvand (75%) og i nitratfrit vand (25%), se bilag B. Der er tale om et lille datasæt og gruppen ”Fund” kan måske betragtes som outliers i forhold til den samlede gruppe ”Fund” af phenoxyrter i både fri og artesiske magasiner.

Matrixplottene viser en klar forskel på de to datasæt. Hvis der er tale om høje koncentrationer for phenoxyrefund i nitratholdigt grundvand, kan der måske være tale om punktkilder.

4.2.2 Phenoxysyrer artesisk grundvandsmagasin, GRUMO

Hovedkomponent	“Ikke Fund” Outliers	”Fund”	Bemærkninger
Ilt	Lidt flere høje værdier		
NVOC			Ingen forskel
Permanganat			Ingen forskel
Ammonium	Flere høje koncentrationer		Koncentrationerne er generelt højere end i de frie magasiner - gylle påvirkning?
Nitrit	Flere høje koncentrationer		
Nitrat	Generelt højere koncentrationer	Generelt uden nitrat	
Fosfor			Ingen forskel men lidt højere koncentrationer end i de frie magasiner
Jern		Generelt høje koncentrationer end i de frie magasiner	Ingen forskel
Mangan		Små koncentrationer	Ingen forskel
Sulfat	Generelt flere høje koncentrationer i denne gruppe	”Normale” koncentrationer for landbrugsvand	
Methan	Generelt flere høje koncentrationer		

Tabel 4.3 Beskrivelse af hovedkomponenterne for GRUMO, phenoxysyrer artesisk grundvandsmagasin

Der er 78 filtre i gruppen outliers ”ikke Fund” mens der er 13 filtre med ”Fund”. I gruppen ”Ikke Fund” er der sorteret 34 filtre fra, som fitter med modellen for gruppen ”Fund”. Andelen af outliers udgør 70%.

Datasættet består af en stor gruppe outliers, og kun 13 filtre i gruppen ”Fund”.

Phenoxysyrefund forekommer i grundvand med et lille nitratindhold og med opløst jern. ”Fund” og ”Ikke Fund” adskilles primært af, at gruppen ”Ikke Fund” domineres af høje sulfat- og jernkoncentrationer, hvilket kan afspejle, at grundvandet har indeholdt høje koncentrationer af nitrat, der er omsat ved reduktion under frigivelse af sulfat og jern (pyritoxidation). Det er muligt, at nitratreduktion fremmer nedbrydningen af phenoxysyrer, tabel 4.3.

Ammonium fitter ind i datasættet for nitrat med modsat korrelation.

Der er tendens til at et større antal filtre med "Ikke Fund" har høje methanindhold i forhold til "Fund" gruppen. Dette kan måske forklares ved at methan kan være en primær kulstofkilde.

Den modellerede forskel er mindre for de artesiske magasiner end for de frie magasiner, se evt. matrixplot, bilag C.

4.2.3 Triaziner frit grundvandsmagasin, GRUMO

Hovedkomponent	"Ikke Fund" Outliers	"Fund"	Bemærkninger
Ilt	Tilsyneladende anaerobe forhold	Markant flere filtre med iltindhold i denne gruppe	
NVOC	Flere filtre med høj koncentration		Det organiske stof er tilsyneladende omsat i gruppen med "Fund".
Permanganat	Flere filtre med høj koncentration		
Ammonium	Generelt højere koncentrationer i alle filtre	De fleste filtre uden indhold af ammonium	
Nitrit	Generelt højere koncentrationer i alle filtre	De fleste filtre uden indhold af nitrit	
Nitrat	Mange filtre uden nitrat, men filtre med nitratindhold har generelt høje koncentrationer	Næsten alle filtre indeholder nitrat	
Fosfor	Lidt flere høje koncentrationer	Mange uden indhold af fosfor	
Jern	Markant flere filtre med høje koncentrationer	Kun få filtre med jernindhold	
Mangan	Flere filtre med høje koncentrationer		Ikke så tydelig som jern
Sulfat	Koncentrationerne er generelt højere	Normale koncentrationer for sulfat i langt de fleste filtre	
Methan	Flere filtre med høje koncentrationer		

Tabel 4.4 Beskrivelse af hovedkomponenterne for GRUMO, Triaziner frit magasin

Der er 30 filtre i gruppen outliers "Ikke Fund" mens der er 47 filtre med "Fund". I gruppen "Ikke Fund" er der sorteret 68 filtre fra som fitter med modellen for gruppen "Fund". Andelen af outliers udgør 31 %.

Generelt forekommer triaziner hyppigst under aerobe forhold i fri magasiner, hvor filtrene er domineret ilt og nitrat. Gruppen "Ikke Fund" er domineret af mere reducerede forhold, hvor der ofte ses høje koncentrationer af jern, mangan og sulfat, tabel 4.4. Der ses ingen klare indikationer på nedbrydning i grundvandet. Der er formodentlig tale om en fordeling, som afspejler grundvandets alder/dybde. Matrixplottet viser en svag forskel mellem de to datasæt.

4.2.4 Triaziner artesisk grundvandsmagasin, GRUMO

Hovedkomponent	"Ikke Fund" Outliers	"Fund"	Bemærkninger
Ilt	Mange filtre uden ilt	Flere filtre med ilt og med højere koncentrationer	
NVOC			Ingen forskel
Permanganat			Ingen forskel
Ammonium	Mange filtre med høje koncentrationer	Mange filtre uden ammoniumindhold	
Nitrit	Flere filtre med høje koncentrationer		
Nitrat		Flere filtre med højt nitratindhold	Ingen markant forskel
Fosfor	Flere filtre med høje koncentrationer		
Jern	Markant flere filtre med højere koncentrationer	Mange filtre uden målt indhold af opløst jern	
Mangan			Ingen forskel
Sulfat			Ingen forskel
Methan	Flere filtre med højere koncentrationer i forhold til gruppen med "Fund".		

Tabel 4.5 Beskrivelse af hovedkomponenterne for GRUMO, Triaziner artesisk magasin

Der er 51 filtre i gruppen outliers "ikke Fund" mens der er 20 filtre med "Fund". I gruppen "Ikke Fund" er der sorteret 51 filtre fra som fitter med modellen for gruppen "Fund". Andelen af outliers udgør 50 %.

Gruppen "Ikke Fund" forekommer generelt i filtre med reducerede forhold og med et højt methanindhold, mens "Fund" forekommer i grundvand med et højt ilt- og nitratindhold og et lavt methanindhold. Der er ingen markante forskelle på de andre stoffer, når der ses bort fra ammonium, tabel 4.5.

Der er en overrepræsentation af "Fund" i iltet vand, hvilket kan afspejle grundvandets alder. Fordelingen ligner fordelingen i grundvandsmagasiner med frit magasin. (Triaziner forekommer, hvor de har været brugt, f.eks. på sandede jorder, hvor atrazin har været anvendt ved dyrkning af majs)

Matrixplottet viser tilsyneladende en større forskel end plottet fra de fri magasiner.

4.2.5 BAM frit grundvandsmagasin, GRUMO

Hovedkomponent	“Ikke Fund” Outliers	”Fund”	Bemærkninger
Ilt	Kun få filtre med ilt	Generelt højere iltkoncentrationer	
NVOC	Svag tendens til højere koncentrationer		
Permanganat	Svag tendens til højere koncentrationer		
Ammonium	Flere filtre med høj koncentration		
Nitrit	Flere filtre med høj koncentration		
Nitrat	Ca. 50% af filtrene er nitratfri og filtre med nitrat har høje koncentrationer.	Kun få nitratfri filtre	
Fosfor			Ingen tydelig forskel
Jern	Mange filtre med høje koncentrationer	Små koncentrationer	
Mangan	Mange filtre med høje koncentrationer	Generelt lavere koncentrationer i filtre med “Fund”	
Sulfat	Generelt højere sulfat koncentrationer i gruppen ”Ikke Fund”	”Normale” koncentrationer	
Methan	Tendens til flere filtre med meget høje koncentrationer		Ingen markant forskel

Tabel 4.6 Beskrivelse af hovedkomponenterne for GRUMO, BAM frit magasin

Der er 14 filtre i gruppen outliers ”ikke Fund” mens der er 41 filtre med ”Fund”. I gruppen ”Ikke Fund” er der sorteret 81 filtre fra som fitter med modellen for gruppen ”Fund”. Andelen af outliers udgør 15 %. BAM har langt flere ”Fund” end ”ikke Fund”, men der er tale om et lille datasæt.

Gruppen ”ikke Fund” er domineret af en del filtre med høje koncentrationer af sulfat, jern og mangan, mens der tilsyneladende ikke er særlig mange filtre med iltindhold. Nitratindholdet er enten højt eller helt fraværende. Gruppen med ”Fund” er domineret af filtre med et højt iltindhold og markant flere filtre med et højt nitratindhold, tabel 4.6. Der er ingen indikationer på nedbrydning, men matrixplottet viser dog en forskel i udbredelsesmønster.

4.2.6 BAM artesisk grundvandsmagasin, GRUMO

Hovedkomponent	”Ikke Fund” Outliers	”Fund”	Bemærkninger
Ilt		Markant flere filtre med høje iltkoncentrationer	
NVOC	Svag tendens til højere koncentrationer i denne gruppe		
Permanganat	Svag tendens til højere koncentrationer i denne gruppe		
Ammonium	Markant flere filtre med høje koncentrationer		
Nitrit			Ingen forskel
Nitrat		Flere filtre med høje koncentrationer i denne gruppe	
Fosfor	Markant flere filtre med høje koncentrationer i denne gruppe		
Jern	Næsten ingen filtre uden jernindhold og koncentrationer er markant højere	Mange (ca. 40%) uden opløst jern.	
Mangan	Som jern men ikke så tydeligt	Mange uden manganindhold	
Sulfat	Markant flere filtre med høje koncentrationer (>100 mg/l)	Koncentrationer er generelt lave med mange filtre omkring 25 mg/l.	
Methan	Markant højere koncentration i flere filtre i gruppen ”Ikke Fund”	Mange uden methanindhold	

Tabel 4.7 Beskrivelse af hovedkomponenterne for GRUMO, BAM artesisk magasin

Der er 54 filtre i gruppen outliers ”Ikke Fund” mens der er 24 filtre med ”Fund”. I gruppen ”Ikke Fund” er der sorteret 33 filtre fra, som fitter med modellen for gruppen ”Fund”. Andelen af outliers udgør 62 %.

De artesiske magasiner er domineret af flere outlier filtre i gruppen ”Ikke Fund”. Filtre med ”Fund” er domineret af høje koncentrationer af ilt og nitrat svarede til et aerobt miljø, mens gruppen ”Ikke Fund” er domineret af høje koncentrationer af jern, mangan og sulfat. Desuden er der markant større koncentrationer af methan, tabel 4.7. Det kan ikke udelukkes at kombinationen af høje nitratkoncentrationer og meget høje koncentrationer af methan i

samme filtre kan medføre en omsætning af BAM under aerobe forhold (ved methanoxidation). Der er dog tale om en meget svag tendens som bør efterprøves ved laboratorieforsøg eller ved undersøgelser i forurenede grundvandsmagasiner. Matrixplottet viser, at der er en tydelig forskel på de to grupper – “Fund” og “ikke Fund” specielt under reducerede forhold.

Sammenholdes de to magasin typer findes den forventede fordeling af BAM “Fund” i aerobt vand, mens “Ikke Fund” domineres af høje koncentrationer af jern mangan og sulfat. Denne fordeling kunne tyde på en overordnet aldersrelateret fordeling.

4.2.7 Phenoxy syrer, BK

Hovedkomponent	“Ikke Fund” Outliers	”Fund”	Bemærkninger
Ilt	Markant flere ikke “Fund” i filtre med høje iltindhold		Usikre data
NVOC	Flere filtre med meget høje koncentrationer men de to grupper fremtræder ellers ens.		Ingen markante forskelle
Permanganat	Flere filtre med meget høje koncentrationer, men de to grupper fremtræder ellers ens.		Ingen markante forskelle
Ammonium	Markant flere filtre med store koncentrationer		Koncentrationerne er generelt højere
Nitrit	Markant flere filtre med højere indhold end i gruppen med “Fund”.	Mange filtre uden indhold	
Nitrat	Markant flere filtre med højere indhold end i gruppen med “Fund”.	Mange filtre uden indhold	
Fosfor	Lidt flere filtre med skyhøjt fosfatindhold		
Jern	Der er en del filtre uden jernindhold, men koncentrationerne i filtre med jernindhold er til gengæld højere.	Der er opløst jern i de fleste filtre	
Mangan			Ingen forskel
Sulfat			Ingen forskel

4.8 Beskrivelse af hovedkomponenterne for BK, phenoxy syrer.

Der er 412 filtre i gruppen outliers "ikke Fund" mens der er 100 filtre med "Fund". I gruppen "Ikke Fund" er der sorteret 1267 filtre fra som fitter med modellen for gruppen "Fund". Andelen af outliers udgør 25 %.

Generelt er der ikke fundet phenoxysyrer i vand med et højt ilt- og nitratindhold og med et højt ammoniumindhold, mens der ikke ses tydelige forskelle for de øvrige parametre, tabel 4.8. Dette stemmer godt overens med, at phenoxysyrerne omsættes under aerobe forhold.

Der er en tydelig forskel på dette datasæt, når det sammenlignes med GRUMO. Dette skyldes formodentlig opblanding og arealanvendelse. Der ses en ret tydelig modsat korrelation mellem ilt og ammonium i dette datasæt.

4.2.8 Triaziner, BK

Hovedkomponent	"Ikke Fund" Outliers	"Fund"	Bemærkninger
Ilt			Ingen forskel
NVOC	Lidt flere filtre med høje koncentrationer		
Permanganat	Flere filtre med høje koncentrationer		
Ammonium	Langt flere filtre med høje koncentrationer	Mange filtre uden ammoniumindhold	Koncentrationerne er generelt langt højere i BK end i GRUMO
Nitrit	Lang flere filtre med høje koncentrationer	Mange filtre uden ammonium indhold	
Nitrat		Flere filtre med indhold af nitrat	(påvirkning fra landbrug)
Fosfor			Ingen forskel
Jern	Markant flere filtre med højt jernindhold	Mange filtre uden jernindhold	
Mangan	Markant flere filtre med højt manganindhold	Mange filtre uden manganindhold	
Sulfat	Flere filtre med høje koncentrationer		Generelt er koncentrationerne højere end i GRUMO, hvilket kan afspejle en afsænkning og iltning af pyrit.

Tabel 4.9 Beskrivelse af hovedkomponenterne for BK, Triaziner.

Der er 398 filtre i gruppen outliers "Ikke Fund" mens der er 188 filtre med "Fund". I gruppen "Ikke Fund" er der sorteret 1185 filtre fra som fitter med modellen for gruppen "Fund". Andelen af outliers udgør 25 %.

Generelt findes der flest "Fund" af triaziner i iltet vand med nitrat. Gruppen "Ikke Fund" domineres af reduceret vand med et højt indhold af ammonium, jern, mangan og sulfat, tabel 4.9. Nitrat og sulfat korrelerer modsat, hvilket kan tolkes som at der har været nitrat tilstede, men at det er omsat via oxidation af pyrit. Der er muligvis tale om en omsætning af nogle af triazinerne under aerobe forhold.

Koncentrationerne for ammonium i "ikke Fund" outlier filtre er forbavsende store.

4.2.9 BAM, BK

Hovedkomponent	"Ikke Fund" Outliers	"Fund"	Bemærkninger
Ilt		Flere filtre med højere iltindhold	Usikre data
NVOC	Flere filtre med højt indhold		Ingen markant forskel
Permanganat	Flere filtre med højt indhold		Ingen markant forskel
Ammonium	Markant flere filtre med meget høje koncentrationer	Mange filtre med små koncentrationer	
Nitrit	Svag tendens til højere koncentrationer i enkelte filtre		Ingen markant forskel
Nitrat		Der er mange filtre med højt nitratindhold	Ingen forskel
Fosfor	Markant højere koncentrationer i mange filtre		(dybtliggende fosforholdigt grundvand?)
Jern			Ingen forskel
Mangan	Tendens til flere filtre med højere koncentrationer		Ingen markant forskel
Sulfat			Ingen forskel

Tabel 4.10 Beskrivelse af hovedkomponenterne for BK, BAM.

Der er 118 filtre i gruppen outliers "ikke Fund" mens der er 523 filtre med "Fund". I gruppen "ikke Fund" er der sorteret 845 filtre fra som fitter med modellen for gruppen "Fund". Andelen af outliers udgør 12 %.

Filtre med "Fund" er svagt domineret af aerobt grundvand, men der er ingen markante forskelle. "Ikke Fund" gruppen adskiller sig ved at have en overrepræsentation af ammonium og fosfor, tabel 4.10.

4.3 Samlet tolkning

I tabel 4.1 findes en oversigt over udvælgelsen i PCA : Antal filtre med "Fund" og antal filtre med "Ikke Fund" samt opgørelse af antal outliers i gruppen "Ikke Fund". Hvis andelen af outliers er stor i forhold til det samlede antal filtre uden "Fund" af pesticider, er der god grund til at formode, at der er en forskel i modellen for de hovedbestanddele, som er anvendt ved modellering af datasættet. Hvis andelen er lille, ligner de to datasæt hinanden.

Generelt findes flere outliers blandt "Ikke Fund" i de artesiske magasiner end i de frie magasiner, tabel 4.1. Dette betyder at gruppen af "Fund" i de artesiske magasiner, statistisk set adskiller sig fra gruppen af "Ikke Fund" på de geokemiske parametre. Altså en indikation på, at bestemte geokemiske faktorer (reducerede forhold, jvnf. bilag B) favoriserer at magasinet bliver forurenet med pesticider, specielt phenoxysyrer. Dette forhold er mindre udtalt i frie magasiner, hvor det måske er mere tilfældigt, eller afhængigt af arealanvendelsen, om der findes "Fund" eller ej.

Phenoxysyrerne forekommer generelt i anaerobe miljøer, mens de øvrige grupper forekommer i mere spredt fægtning, med dog med en tydelig tendens til flest "Fund" i aerobe miljøer/ungt vand.

De opstillede hypoteser kan altså besvares som følger

Phenoxysyrer:

- "Fund" af phenoxysyrer forekommer hovedsageligt, hvor nitrat er lav (reducerede forhold), **JA**
- "Ikke Fund" af phenoxysyrer forekommer hovedsageligt, hvor nitrat er høj (oxiderede forhold), **JA**
- "Ikke Fund" af phenoxysyrer forekommer hovedsageligt, hvor der er methan til stede, **NEJ, der er ingen systematisk variation**

BAM:

- "Fund" og "Ikke Fund" af BAM forekommer under de samme kemiske forhold (***Fund af BAM er udelukkende spørgsmål om grundvandets alder***), **JA**
- BAM findes ikke/mindre hyppigt, hvor der er methan tilstede, **NEJ, der er ingen systematisk variation**

Triaziner:

- "Fund" og "Ikke Fund" af triaziner forekommer under de samme kemiske forhold (***Fund af triaziner er udelukkende spørgsmål om grundvandets alder***), **JA**

5 Modelkørsler

Der udført en række generelle modelsimuleringer af forskellige pesticider under forskellige grundvandsforhold og sammenhængen mellem opholdstid og nedbrydningskonstanter for de undersøgte pesticider. Simuleringerne er udført med henblik på at kunne afklare, hvilke forhold der er styrende for de "Fund" og den fordeling af "Fund", der ses i monitoringsdata fra GRUMO- og BK-databaserne.

5.1 Ide

Ideen med at anvende modellen er:

- At teste om der er overensstemmelse mellem kendte kildetyper og kildestyrker, og om modellen derved kan genskabe de "Fund", der ses i virkeligheden
- At fremskrive udviklingen for de enkelte stoffer
- Om muligt at beregne nedbrydningskonstanter for specifikke pesticider
- At indikere om den eksisterende viden om stofferne er i overensstemmelse med det de faktiske forhold, som ses i databaserne.

Simuleringerne er udført i en af NIRAS tidligere opstillet Danmarksmodel, der anvendes til risikovurdering og fremtidsscenarier for forskellige stoffer i grundvandsmiljøet.

5.2 Model I en

Modellen er opstillet i Visual Modflow med MT3D99 som stoftransportmodul. Princippet i modellen er, at den er en skematisk Danmarksmodel med 4 typiske geologiske scenarier, som er opstillet og udvalgt, så de samlet er repræsentative for de geologiske forhold ved ca.80 % af de danske vandforsyninger.

De geologiske scenarierne er følgende:

- Område 1: Frit vandspejl til terræn og oxiderede forhold i de øverste ca. 25 m (hedeslette)
- Område 2: Morænelersdæklag på ca. 25 m med underliggende sand- eller kalkmagasiner og reducerede forhold (dele af Sjælland, Fyn, Østjylland)
- Område 3: Tyndt morænelersdæklag på 5 til 10 m og oxiderede forhold fra 5 til 10 m med underliggende reducerede kalk og sandmagasiner (dele af Sjælland, Nordjylland)
- Område 4: Dybt primært magasin med et overliggende sekundært magasin med dæklag og reducerede forhold (dele af Sjælland, Østjylland, Fyn)

Hvert område dækker 22.500 Ha og er inddelt i celler på 4 Ha. I hvert område er der placeret et byområde nær kysten med en vandforsyning med en årlig

indvinding på 500.000 m³. I det åbne land er der placeret landbrug med gårdspladser og en vandforsyning med en årlig vandindvinding på 100.000 m³.

I alle områder er indsat fuldt integrerede vandløb, og infiltrationen beregnes automatisk via et nedbør-fordampningsmodul. Den resulterende beregnede grundvandsdannelse varierer fra 200 mm i område 1 til 10 mm i område 4. Som følge heraf, vil oplandene til indvindingsboringer i område 4 være væsentlig større end i område 1, og vandet generelt væsentligt ældre. Alderen af vandet, og dets aldersprofil er væsentlig i relation til ankomst, koncentration og varighed af påvirkningen med miljøfremmede stoffer. Gennemsnitsalderen af vandet i indvindingerne er fra ca. 15 år i område 1 til over 150 år i område 4.

I modellen kan indlægges repræsentative fladebelastninger samt punktkilder som tankstationer, gårdspladser lossepladser m.m. Modellen kan regne på transport og omsætning af enkeltstoffer som MTBE, aromater, klorerede opløsningsmidler, pesticider, nitrat m.m. ud fra disse stoffers K_d-værdier, nedbrydningskonstanter under forskellige redoxforhold, parent-daughter reaktioner (f.eks. nitrat-sulfat eller PCE-TCE) og forskellige nedbrydningsmekanismer, herunder forskellige nedbrydningsmekanismer i opløst og sorberet fase.

Hydraulisk kan modellen regne med sprækkepermeabilitet og dobbeltporøsitet i f.eks. moræneler og kalk.

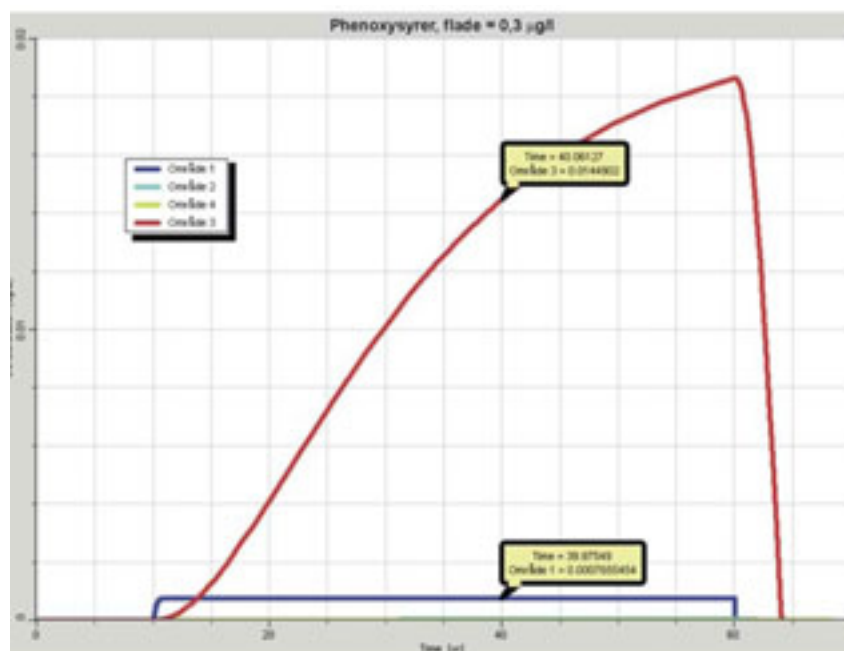
5.3 Simulering af phenoxysyrer

Phenoxysyrer er en pesticidgruppe, der er brugt i meget store mængder, (>65.000 tons) siden slutningen af 50'erne (Miljøstyrelsen, 1997). Alligevel er stofferne kun fundet i meget få filtre. I GRUMO er der ca. 2 % "Fund", mens der kun er ca. 0,4 % "Fund" > 0,1 µg/l, se f.eks. figur 3.17. Selvom anvendelsen har været størrelsesorden større end anvendelsen af dichlobenil (>550 tons, Miljøstyrelsen 1997), er koncentrationer og "Fund" langt mindre. Dette viser, at stofferne nedbrydes i rodzonen og som tidligere nævnt i aerobt grundvand, idet phenoxysyrerne desuden er mobile i grundvandsmiljøet. Det diskuteres dog, om de aktuelle "Fund" kan tilskrives punktkilder, eller om de er en følge af den regelrette sprøjtning på marker. Den højeste udvaskning af phenoxysyrer fra markerne, der vurderes realistisk, er 0,3 µg/l (Tuxen et al., 2001).

Nedbrydningen af phenoxysyrer er under oxiderede forhold fundet til at ligge mellem 0,02 d⁻¹ og 0,2 d⁻¹ (Rügge et al., 2000), mens der ikke er fundet nedbrydningshastigheder opgivet i litteraturen for reducerede forhold. Til gengæld er der for atrazin under reducerede forhold fundet hastigheder på <0,002 d⁻¹ til 0,077 d⁻¹ (Pedersen, 2000). Disse hastigheder er forsøgsvist anvendt for phenoxysyrerne i denne modellering.

Modelleres et konservativt scenarie, hvor de lavest målte nedbrydningskonstanter (0,002 d⁻¹) anvendes i de forskellige redoxzoner under reducerede forhold, og udvaskningen under rodzonen i hele området sættes til 0,3 µg/l i 50 år, fås en resulterende koncentration i indvindinger i det åbne land som vist på figur 5.1. I område 2 og 4 kan der stort set ikke ses nogen påvirkning, område 1 påvirkes størrelsesorden under detektionsgrænsen, mens område 3 påvirkes til omkring detektionsgrænsen. Kombinationen af en kort opholdstid i et oxideret miljø med noget yngre vand vil altså i et konservativt eksempel kunne

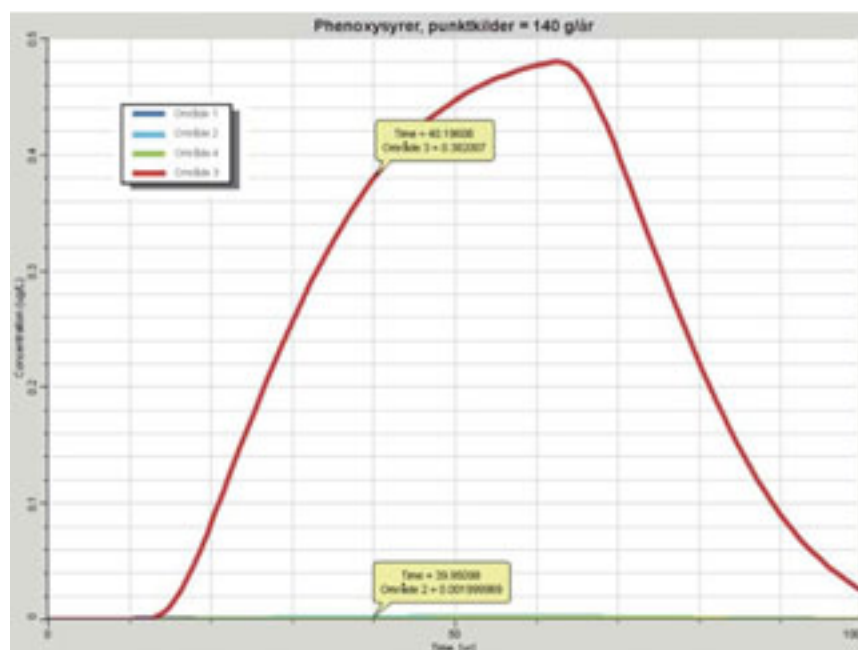
give en faktor ca. 10 under grænseværdien i dette miljø. Anvendes i stedet middelværdier for nedbrydning og mere realistiske nedrivningsscenarier, vil pesticidet i ingen tilfælde kunne registreres over detektionsgrænsen. De højere nedbrydningshastigheder underbygger altså de koncentrationer og antal fund, som ses i databasen.



Figur 5.1. Simulering af resulterende koncentrationer af phenoxy syrer i indvindingsboringer placeret i de 4 forskellige typeområder, ved en fladebelastning på 0,3 µg/l. Tallene i kasserne angiver tid og koncentration ved pilen (ca. i dag)

Phenoxy syrer kan imidlertid også stamme fra punktkilder, typisk ved en uheldig håndtering på landbruget. Ud fra en Bornholmsk undersøgelse (Bay et al., 2000), kan kildestyrken af phenoxy syrer skønnes til ca. 140 g/år på et typisk gennemsnitslandbrug. Dette svarer til, at landmanden på et lille område taber ca. 10 l fortyndet sprøjtevæske om året. Dette synes realistisk, idet der typisk er 20 l tilbage i en sprøjte, når den er tømt (Nilsson, 2003).

I simuleringen er anvendt de samme nedbrydningskonstanter som under fladebelastningen, og resultatet i indvindingsboringerne fremgår af figur 5.2. Det ses at der i område 3 er en markant påvirkning, mens påvirkningen er meget lav i de øvrige områder. Det er altså langt mere sandsynligt, ud fra de her anvendte kriterier, at "Fund" af phenoxy syrer i indvindingsboringer stammer fra punktkilder, ikke mindst hvis koncentrationen er af en vis størrelse. Den resulterende koncentration i boringen i område 3 er dog større, end den man ser i databaserne, hvor de højeste koncentrationer ligger omkring grænseværdien. Dette antyder enten, at den her anvendte kildestyrke er for stor, at der ligger kilder meget tæt på boringen i de tilfælde, hvor der findes phenoxy syrer, eller at de anvendte nedbrydningskonstanter i det reducerede miljø er for små. Såfremt sidstnævnte er tilfældet, kan nedbrydningen af phenoxy syrer i et reduceret miljø beregnes til ca. $8 \times 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ hvor koncentrationen i indvindingsboringen så vil ligge lige over detektionsgrænsen. Anvendes denne nedbrydningskonstant i fladebelastningsscenariet, vil ingen boringer komme over detektionsgrænsen.



Figur 5.2. Simulering af resulterende koncentrationer af phenoxytyrer i indvindingsboringer placeret i de 4 forskellige typeområder, ved en punktkildebelastning på 140 g/år.

5.4 Triaziner

Der er ikke gennemført modelsimuleringer for triaziner, da kildestyrke og anvendelsesområder ikke er tilstrækkeligt veldefineret.

5.5 Simulering af BAM

Der er udført forskellige simuleringer af BAM fra både byområder og i det åbne land, men med forskellige angrebsvinkler. Fra byområder kan det fra Rasmussen (2000) antages ud fra målinger fra bl.a. regnvandsbassiner, at udvaskningen som gennemsnit ligger på i størrelsesordenen 1 µg/l. Der er mange kilder til fund af BAM i regnvands bassiner – regnvandet opsamles via separate systemer, men der er forskellige kilder som kan give indholdet i disse. Forureningen i byområderne introduceres derfor med 1 µg/l i 1970, og forureningen fortsættes i 50 år. Det er valgt at simulere en forureningskilde i 50 år, da dichlobenil ifølge Miljøstyrelsen (2002a) findes i jorden i mange år efter brugen er ophørt.

For det åbne land er brugen forudsat begrænset til gårdspladser, og disse er indlagt i modellen med en statistisk fordeling med 1 gårdsplads pr. 33 ha. (3 gårdspladser pr. km²) for lereder områder, og 1 gårdsplads pr. 50 ha. (2 gårdspladser pr. km²) for sandede områder. Ifølge Chrintz et al. (2000) er dichlobenil anvendt på ca. 75 % af alle gårdspladser.

I første scenarie er kildestyrken fra gårdspladsen beregnet ud fra forbruget af dichlobenil med den forudsætning, at 75 % af gårdspladserne har anvendt dichlobenil ifølge forskrifterne hvert andet år (Chrintz et al., 2000). På en gårdsplads på 1000 m² giver dette et årligt gennemsnit på 1,5 kg aktivstof eller ca. 1 kg, hvis gårdspladser, hvor der ikke er anvendt dichlobenil medregnes. Antages al dichlobenil omdannet til BAM (Miljøstyrelsen, 2002a) og udvasket, fås en kildestyrke på ca. 1 kg/år den angivne periode, eller en koncentration i det infiltrerende vand på ca. 5 mg/l. Dette tal stemmer dog slet ikke

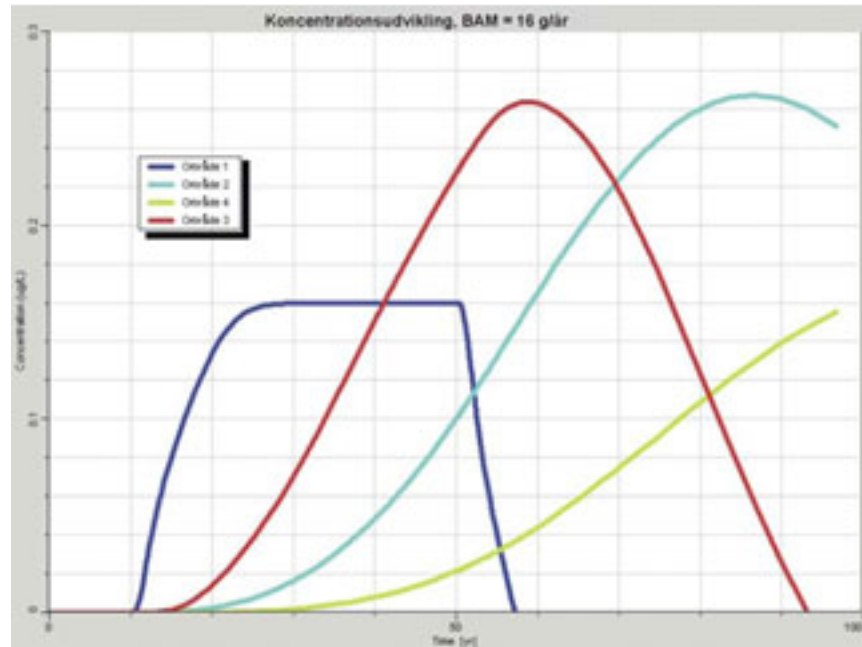
overens med de koncentrationer, som man faktisk finder omkring gårdspladserne (Bay et al., 2000) og i den seneste undersøgelse af enkeltvandforsyninger, hvor mange er placeret på eller nær gårdspladser, er den højeste målte koncentration 14 µg/l, med et generelt niveau omkring 0,25 µg/l (GEUS, 2002). Selvom dette vand er fortyndet med vand dannet uden for gårdspladsen, er det åbenlyst, at der er et massebalanceproblem.

Simuleres alligevel et BAM-scenarie med disse koncentrationer, fås da også meget høje indhold af BAM i vandforsyningerne i det åbne land i de 4 områder. De resulterende koncentrationer er slet ikke i overensstemmelse med de koncentrationer, man ser i overvågningsprogrammet. Ifølge modellen skulle vandværker så i dag have et BAM-indhold på hhv. 10 µg/l, 1 µg/l, 4,5 µg/l og 0,2 µg/l i område 1, 2, 3 og 4. Dette kunne umiddelbart forklares ved, at der faktisk sker en nedbrydning af BAM mellem kilderne og indvindingen. Dette er dog ikke sandsynligt, da BAM-koncentrationen ved kilderne i dette tilfælde alligevel burde være meget høje. Manglende nedbrydning af BAM er desuden rapporteret i litteraturen, bl.a. (Miljøstyrelsen, 2002b; Broholm et al., 2001)

Med de aldersprofiler der er for indvindingerne i modellen, kan man i stedet regne baglæns og beregne kildestyrkerne ud fra de koncentrationer, der ses i databaserne. En forsimplet forudsætning er, at den gennemsnitlige BAM-koncentration i alt indvundet vand i Danmark er 0,02 µg/l (ved en fundprocent på 25 % med en gennemsnitskoncentration på 0,08 µg/l) p.t., at det unge vand i områder med kilder ofte har nået en koncentration omkring grænseværdien, og at der sjældent ses meget markante overskridelser af grænseværdien. Ved at køre modellen iterativt med disse forudsætninger fås kildestyrker fra gårdspladser på af størrelsesorden 16 g/år, figur 5.3. Ved denne kildestyrke vil vandværker, der ligger med kilder i det åbne land i dag (30 år efter start af brug), ligge med koncentrationer omkring 0,16 µg/l og stabilt, i område 2 omkring detektionsgrænsen og stigende de næste 50 år, i område 3 lidt under grænseværdien og stigende de næste 30 år, og i område 4 vil koncentrationen i dag være langt under detektionsgrænsen, men stigende de næste mere end 100 år.

Tages i betragtning, at ikke alle vandværker har det samme antal kilder i oplandet, er der rimelig overensstemmelse mellem databaserne og det simulerede, og dermed en kildestyrke omkring de 16 g/år fra et dichlobenilbehandlet område. Det kan dog ikke udelukkes at moderstoffet dichlobenil er sorberet til de øvre jordlag hvorfra de langsomt frigives eller mineraliseres. En kildestyrke på 16 g/år burde give en koncentration i det infiltrerende vand på omkring 80 µg/l, hvilket stadig er langt højere end de koncentrationer, man faktisk finder. Da der kan ske en væsentlig fordampning af dichlobenil (Miljøstyrelsen, 1991) og en efterfølgende fortætning og deposition, er denne proces måske en forklaring. Herved vil man få lavere koncentrationer over væsentlig større områder, svarende til 2 µg/l ved f.eks. 4 Ha. Dichlobenil er typisk anvendt i byområder og langs hegn. Denne mekanisme vil derfor også kunne forklare den tætte sammenhæng mellem fundprocenter i forskellige dele af landet, og hvorfor der er hyppige BAM-”Fund” i områder, hvor dette slet ikke skulle forventes (GRUMO-reder i det åbne land). Omvendt viser misforholdet mellem beregnet kildestyrke og de målte koncentrationer også, at nedbrydningen af BAM er negligeabel. I LOOP oplandene som monitorer højtliggende grundvand udtaget fra marker med regelret landbrugsdrift er BAM dog kun fundet i enkelte tilfælde (Brüsch, 2000).

Koncentrationsstigningen, undtagen i det frie magasin, er kun er ca. 0,003 $\mu\text{g}/\text{år}$, eller 0,015 μg på 5 år. Denne stigning er så lille, at de tidsserier vi har at arbejde med i dag er alt for korte til, at vi på baggrund af disse kan udtale os om de målte tendenser. Disse tidsserier er nærmere et udtryk for tilfældig variation i de målte koncentrationer.



Figur 5.3. Simulering af resulterende koncentrationer af BAM i indvindingsboringer placeret i de 4 forskellige typeområder, ved en punktkildebelastning på 16 g/år. Vi befinder os i dag ca. 30-40 år efter start af udvaskningen.

Bemærkninger til BAM figuren (figur 5.3):

Område 1: Stor grundvandsdannelse, lille opland, længere mellem kilder. NB område 1 har en å indlagt, som trækker en del vand. Hvis området i stedet var placeret på et vandskel, ville kurven flade mere ud (ikke så brat afslutning).

Område 2: Mindre grundvandsdannelse, større opland, flere kilder, langsommere gennemstrømning

Område 3: Mindre grundvandsdannelse, større opland, flere kilder.

Område 4: Meget lille grundvandsdannelse, meget stort indvindingsopland. Mange kilder, men kun en lille del vil nå det primære magasin, da det "trækkes væk" i det sekundære magasin. Gammelt vand.

6 Konklusioner

Der er udført en detaljeret gennemgang af pesticiddata og aktuelle redoxforhold i magasinerne. Arbejdet med databaserne for grundvandsovervågningen (GRUMO) og vandværkernes boringskontrol (BK) har i vid udstrækning bekræftet de eksisterende formodninger om sammenhængen mellem redoxforhold og pesticiders nedbrydelighed. Et problem ved gennemgangen af data har dog været, at vandkvaliteten i en boring godt kan ændre sig mellem de enkelte analyserunder. Derved opstår problemer, når sammenhængen mellem "Fund" og "Ikke Fund" af pesticider skal sammenholdes med de aktuelle redoxforhold, idet der i mange tilfælde ikke findes samtidige analyser for pesticider og hovedkomponenter.

Sammenhængen mellem grundvandets redoxforhold og forekomsten af grupperne phenoxysyrer og nedbrydningsprodukter, triaziner og nedbrydningsprodukter og Dichlobenil og nedbrydningsprodukter (specielt BAM) er undersøgt. Derimod har datagrundlaget været for spinkelt for Glyphosat og AMPA, Gule midler (DNOC, Dinoseb) og gruppen af andre (Isoproturon, Bentazon) til, at denne sammenligning kunne gennemføres.

Det har været forsøgt at beregne nedbrydningshastigheder for phenoxysyrerne ved at anvende koncentrationer på filterniveau mod opholdstid bestemt ved CFC-alder. Dette har dog givet korrelationer på $< 0,1$, hvilket ikke er anvendeligt.

Der er med dette projekt forsøgt at få et bedre overblik over, hvornår grundvandsmagasiner er sårbare, og overfor hvilke pesticider. Det må imidlertid konstateres, at der ikke er en systematik i grupperne af "Ikke Fund", som gør, at der klart kan udpeges områder, hvor drikkevandsforsyningen vil være sikret mod forekomst af pesticider fremover.

GRUMO-filtrene er domineret af triaziner og phenoxysyrerne i små koncentrationer ($< 0,15$), mens BAM og triaziner forekommer omtrent ligeså hyppigt ved høje koncentrationer, hvor der kun er få fund af phenoxysyrer. I BK dominerer BAM i intervaller med høje koncentrationer, mens triazinerne dominerer i intervallerne med de mindste koncentrationer. Phenoxysyrerne forekommer ikke så hyppigt i BK som i GRUMO. Alle tre grupper forekommer næsten lige hyppigt i GRUMO i koncentrationer $> 1 \mu\text{g/l}$, mens BAM dominerer dette koncentrationsinterval i BK.

Grundvandet fra GRUMO-filtrene kan aldersbestemmes v.h.a. CFC-datering, mens dette ikke er muligt for grundvandet fra BK. I stedet kan der udføres en grov aldersbestemmelse v.h.a. nitrat og sulfat. Disse aldersbestemmelser viser, at en påstand om, at "Ikke Fund" af pesticider udelukkende skyldes, at vandet er gammelt kan afvises for phenoxysyrerne, mens de i høj grad bekræfter, at fordelingen af "Fund" og "Ikke Fund" er aldersbetinget for både triazinerne og BAM.

For phenoxy-syrerne kan følgende konklusioner drages ud fra projektet:

- Pesticider fra gruppen af phenoxy-syrer træffes hyppigere i reduceret (dvs. ilt- og nitratfrit grundvand) end i oxideret (nitratholdigt) grundvand. Denne sammenhæng indikerer, at der sker en nedbrydning af phenoxy-syrerne i oxideret grundvand.
- I de artesiske magasiner findes flere outliers blandt "Ikke Fund" end i de frie magasiner.
- Der ses indikationer på, at der sker videre nedbrydning af phenoxy-syremetabolitterne (chlorphenoler) under oxiderede forhold. Datagrundlaget ikke tilstrækkeligt til at konkludere om der sker nedbrydning under reducerede forhold.
- Modellering har vist, at nedbrydningshastigheder på minimum $0,02 \text{ d}^{-1}$ under oxiderede forhold og min $8 \times 10^{-4} \text{ d}^{-1}$ under reducerede forhold underbygger de koncentrationer og antal fund, som ses i databaserne.
- Statistisk er det ikke muligt at skelne mellem "Fund" og "Ikke Fund" samt redoxforholdene i grundvandsmagasinet. Data indikerer dog, at magasiner, der består af en umættet zone efterfulgt af en udstrakt oxideret zone, f.eks. de sandede egne i Vestjylland, er langt mindre sårbare overfor pesticider end magasiner med reducerede forhold terrænnært.
- Modelleringen viser også, at punktkilderne spiller en afgørende rolle i forbindelse med forurening af specielt vandværkernes indvindingsboringer og, at det muligvis også i en vis grad er punktkilderne, og ikke den generelle fladebelastning, som afspejles i GRUMO-boringerne.

For triazinerne kan følgende konklusioner drages ud fra projektet:

- Der er størst forekomst af triaziner under oxiderede forhold /ungt vand, dvs. at forekomsten er aldersrelateret (afhængig af transporttid) og ikke redoxafhængig. Forskellige forbrugsmønstre mellem landsdelene kan dog formodentlig også spille en rolle for grundvandspåvirkningen.
- Der ses kun svage indikationer på nedbrydning af triaziner under oxiderede forhold. Sandsynligvis sker den absolut betydeligste nedbrydning af triaziner i rodzonen.
- I de artesiske magasiner findes færre fund under reducerede forhold end i de frie magasiner.
- Nedbrydningshastigheder vanskelige at estimere, idet kildestyrken og forbrugsmønster ikke er tilstrækkeligt kendt.

For dichlobenil og BAM kan følgende konklusioner drages ud fra projektet:

- Der er meget få "Fund" af dichlobenil i grundvand. Dette indikerer, at stoffet enten nedbrydes eller bindes i de øvre jordlag.
- Der er størst forekomst af BAM under oxiderede forhold/ ungt vand, dvs. at forekomsten udelukkende er aldersrelateret (afhængig af transporttid).
- Ingen indikationer på nedbrydning af BAM i grundvandsmagasinerne.
- I de artesiske magasiner findes færre fund under reducerede forhold end i de frie magasiner.
- Der er et massebalanceproblem for BAM, idet kildestyrken formodentlig er væsentlig mindre end tidligere antaget.
- Kildeopsporing er vanskelig.

7 Referencer

Bay, H., Petersen, U. og Birk Hansen, H. P. (2000). Pesticider på planteskoler og frugtplantager. Orientering nr. 9. Amternes Videncenter for Jordforurening.

Broholm, M. M., Rügge, K., Tuxen, N., Højberg, A. L., Mosbæk, H. & Bjerg, P. L. (2001). Fate of herbicides in a shallow aerobic aquifer: A continuous field injection experiment (Vejen, Denmark). *Water Resources Research*, **37**, (12), 3163-3176.

Brüsch W., Felding G. & Juhler, R. (2000): Pesticider og nedbrydningsprodukter. I ”Grundvandsovervågning 2000”, 61-80. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse.

Brüsch, W. (2002): Statusrapport 2002. Pesticidforurennet vand i små vandforsyningsanlæg. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse, Rapport 2002/87.

Brüsch W. & Juhler, R. (2002): Pesticider og nedbrydningsprodukter. I ”Grundvandsovervågning 2002”, 57-74. (ed. L. F. Jørgensen). Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse.

Chrintz, T., Bay, H. & Rügge, K. (2000). BAM fra gårdspladser i det åbne land? VANDteknik nr. 8.

Miljøstyrelsen (1991). Vedrørende Casoron G. Bekæmpelsesmiddelkontoret, M 741-0079.

Miljøstyrelsen (1997). Boringskontrol på vandværker. Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 2.

Miljøstyrelsen (2000). Zonering. Vejledning nr. 3, 2000.

Miljøstyrelsen (2002a). Pesticider og vandværker. Udredningsprojekt om BAM-forurening. Hovedrapport. Miljøprojekt nr. 732, 2002. Bilag 8.3.

Miljøstyrelsen (2002b). Nedbrydning og sorption af dichlobenil og BAM-litteraturopsamling samt laboratorieforsøg. Delrapport 3. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 35, 2002.

Nilsson, E. (2003). Svenske erfarenheter av punktkällor till pesticidförorening från lantbruk. I: Kilder til pesticidforurening af grundvandet. ATV Jord og grundvand. Schäffergården 29. jan. 2003.

Pedersen, P. G. , Mosbæk, H. & Albrechtsen, H.-J. (2000). Degradation of herbicides under different redox conditions in eight Danish aquifers. Abstract for The Eighth Symposium on The Chemistry and Fate of Modern Pesti-

cides, Copenhagen, Denmark, August 2000, 165-166. The Royal Veterinary and Agricultural University, Copenhagen.

Rasmussen, J. (2000) Opsporing af kilder til BAM-forurening. I: Pesticider i grundvand og drikkevand - hvor længe endnu ? ATV Jord og grundvand. Schäffergården 11. maj 2000, 25-30.

Reitzel, L. A., Ledin, A. & Bjerg, P. L. (2003). Nedbrydningsprodukter som dokumentation for naturlig nedbrydning i forurenede grundvand. . I: Vintermøde om jord- og grundvandsforurening, ATV-Komiteen vedrørende Jord og Grundvand. Vingstedcentret 4-5 marts, 201-212. Akademiet for de Tekniske Videnskaber, Lyngby.

Rügge, K., Broholm, M.M., Tuxen, N., Tüchsen, P., Schouw, N. L., Christensen, T. G., Højberg, A.L., Albrechtsen, H.-J., and Bjerg, P.L. (2000). Comparison of experimental methods for determining pesticide degradation and transport: Batch experiments, column experiments, and field injection experiment. Abstract for The Eighth Symposium on The Chemistry and Fate of Modern Pesticides, Copenhagen, Denmark, August 2000, 171-172. The Royal Veterinary and Agricultural University, Copenhagen.

Thorling, L. (1994). Sulfat som aldersindikator i grundvand. Vand & Jord, 3, 113-115.

Tuxen, N. , Albrechtsen, H.-J., Bjerg, P. L. (2001). Forurening af grundvandet med pesticider. Hvor mange fund kan relateres til pesticidpunktkilder ? AVJinfo nr. 10.

Principal Component Analyse (PCA) og klassificering

De forskellige datasæt er blevet underkastet en såkaldt Principal Component Analyse (PCA), med henblik på dels at studere sammenhænge mellem variable (data), og dels med henblik på at undersøge, hvorvidt borerer med fund af de forskellige pesticider adskiller sig systematisk, og på hvilken måde, fra borerer uden fund. De anvendte variable er hovedkomponenter indlæst i GEUS database Jupiter. Pesticidindholdet har således udelukkende været anvendt til udvælgelse af borerer. Den anvendte metode falder indenfor disciplinen kemometri. Kemometrien er vel etableret og vel beskrevet, men især to kilder har været anvendt i det følgende:

- Brereton, 1992, Multivariate pattern recognition in chemometrics, illustrated by case stories
- Wise Barry M. And Galagher Neal B., 1998, PLS toolbox tutorial.

I det følgende bliver der brugt betegnelserne variable om de data der er opnået på prøverne og objekter om prøverne.

1.1 VÆRKTØJER

Den kemometriske undersøgelse er udført på standard PC med programmerne Matlab version 6.5 (release 13) fra Mathworks inc., med tilføjelsesprogrammet PLS_Toolbox version 3.0 fra Eigenvector Research inc.

1.2 PRINCIP

PCA bruger princippet om at finde kombinationer af variable (faktorer eller såkaldte latente variable) til at beskrive tendenserne i datasættet. Normalt er variable ikke uafhængige og målet er med så få såkaldt latente variable at beskrive den systematiske variation i datasættet. Det svarer lidt til at man i et bivariat datasæt forsøger at lave lineær regression. Ved at gøre dette reducerer man antallet af variable fra to til en. Denne ene variabel er således en latent variabel, der ikke i sig selv kan oversættes til en bestemt egenskab, idet den er en linear kombination af de to variable. Den algoritme man anvender, mindste kvadraters metoder, sikrer at der er mindst mulig fejl på forudsigelserne lavet på modellen (regressionslinien).

I et multivariat tilfælde er det lidt mere kompliceret. Først finder man den retning i objekt rummet, det vil sige det rum hvori objekterne (prøverne) afbildes, der forklarer størst mulig af datasættets variation. Dernæst fortsætter man med en ny retning, idet det kræves at næste retning er orthogonal (det vil sige vinkelret) på den første, samtidigt med at man tilstræber at mest muligt

variation i den resterende matrice forklares. Denne forudsætning sikrer at de latente variable, i modsætning til de reelle variable, er uafhængige. Korrelationen mellem to orthogonale vektorer er nul. Man har en række metoder til at vurdere antallet af latente variable der skal ekstraheres, dels kan man bruge sin sunde fornuft og vurdere residuallet i forhold til målesikkerhed, og dels kan man se på modellens evne til at prediktere hver enkelt objekt for hver iteration i forhold til den foregående. Falder modellen prediktive evne, har man taget for mange latente variable med og man stopper med at ekstrahere flere komponenter.

Matematisk kan problemstillingen udtrykkes på følgende måde:

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1\mathbf{p}_1^T + \mathbf{t}_2\mathbf{p}_2^T + \mathbf{t}_3\mathbf{p}_3^T + \dots + \mathbf{t}_n\mathbf{p}_n^T + \mathbf{E} \quad (1)$$

X er den originale datamatrice. Vektorerne \mathbf{t}_n er såkaldte loading vektorer der indeholder information om, hvordan de enkelte variable relaterer sig til hinanden. Vektorerne \mathbf{p}_n er såkaldte score vektorer, svarende til de latente variable der er omtalt ovenfor. T angiver at vektoren er transponeret hvilket betyder at der byttes om på rækker og søjler. Når en vektor transponeres ændres den fra en søjle vektor til en række vektor. Som det fremgår af ovenstående er matricen X opløst i en linear kombination af matricer der er opnået ved at multiplicere loading vektorer og transponerede score vektorer. Man kan således repræsentere de enkelte variable i den originale matrice i et rum udspændt af loading vektorerne eller objekterne i den originale matrice i et rum udspændt af score vektorerne. Matricen E angiver residual matricen, eller fejlen på modellen i forhold til det originale data sæt (X).

Loading vektorerne udregnes ud fra covarians matricen på X :

$$\text{Cov}(\mathbf{X}) = \mathbf{X}^T\mathbf{X}/(m-1) \quad (2)$$

Hvor m er lig med antallet af variable i datasættet. Loading vektor, for i'te iteration, findes som egenvektoren til covarians matricen på X idet:

$$\text{Cov}(\mathbf{X})\mathbf{p}_i = \lambda_i\mathbf{p}_i \quad (3)$$

Her er λ_i eigenværdien for den pågældende egenvektor \mathbf{p}_i (loading vektoren for i'te iteration).

Den tilsvarende score vektor \mathbf{t}_i findes ud fra formlen:

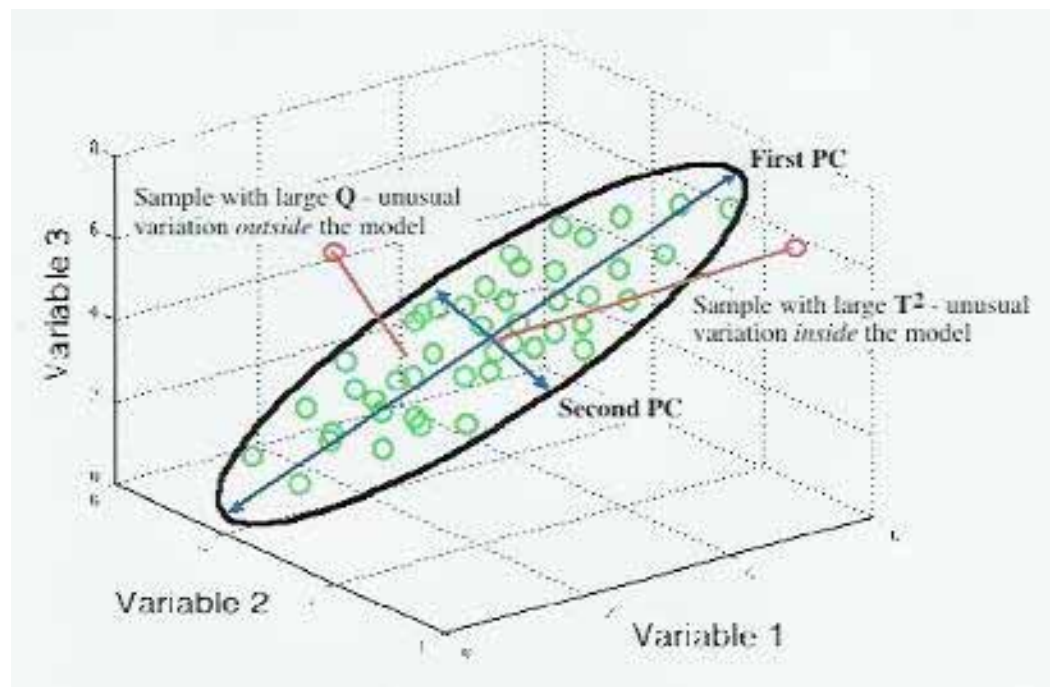
$$\mathbf{X}\mathbf{p}_i = \mathbf{t}_i \quad (4)$$

Score vektorerne er orthogonale, på samme måde som loading vektorerne der desuden er orthonormale (længden 1) og \mathbf{t}_i kan forstås som den originale matrices projektion på den tilhørende loadingvektor \mathbf{p}_i .

Da eigenværdierne har den egenskab, at den første er den største, og at de derefter falder i værdi, opfylder loadingvektorerne og dermed scorevektorerne den egenskab at de tilsammen indeholder en faldende mængde information om datamatricen, efterhånden som iterationen skrider frem. Oplever man at eigenværdier stiger mellem to iterationer, tyder dette ofte på at datasættet indeholder flere klasser, eller at man modellerer på støjen i data sættet, hvilket kan bruges aktivt. Der findes desuden en række valideringsprincipper så kun signifikante komponenter ekstraheres fra datasættet.

Da score vektorer og loading vektorer er orthogonale, og dermed uafhængige, kan almindelige statistiske overvejelser anvendes på disse, f.eks. kan der findes konfidensintervaller ved hjælp af normalfordelingen. Dette betyder at man kan finde outliers blandt objekterne og blandt de enkelte variable ved simple statistiske overvejelser. En anden måde at identificere outliers på er ved at vurdere objekternes eller de enkelte variables bidrag til residual matrixen. Disse to principper finder anvendelse ved vurdering af hvorvidt objekter hører til en bestemt klasse.

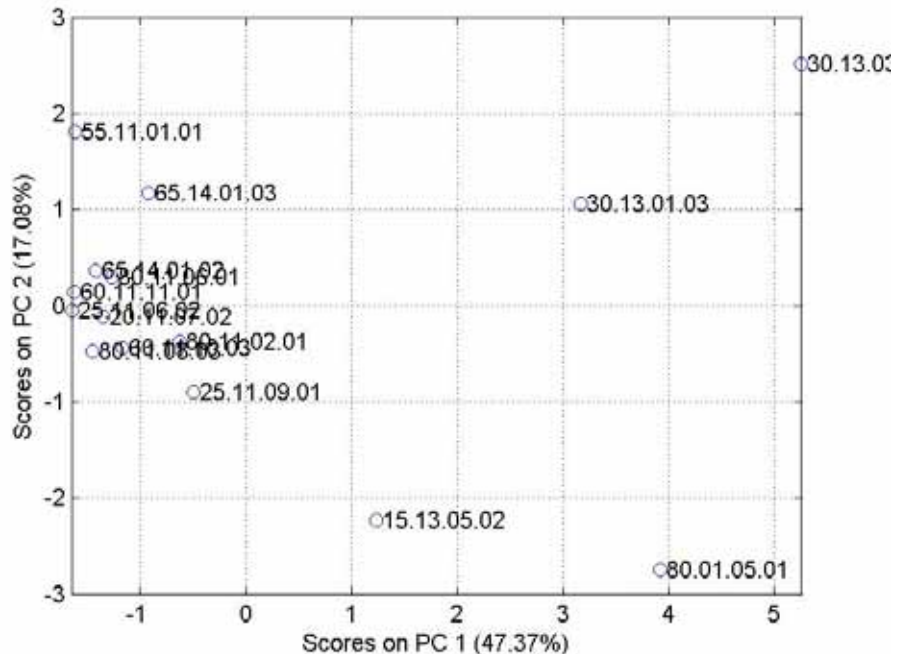
Figur1 viser princippet i PCA. Et tredimensionalt datasæt kan repræsenteres i to dimensioner ved hjælp af PCA analysen. Ellipsen illustrerer konfidensintervallet i planet udspændt af de to principal komponenter. Der vises to prøver der hver for sig illustrerer en outlier. Den ene prøve er karakteriseret ved at ligge i planet, men have en variation der er udenfor konfidensintervallet (large T^2). Dette svarer i tilfældet med lineær regression til at punktet ligger på regressionslinien men langt fra de punkter modellen er bygget over. Den anden prøve vil projiceret på planet ligge indenfor konfidensintervallet, men har en stor residual værdi (large Q). I tilfældet med lineær regression svarer det til et punkt der ligger langt fra regressionslinien.



Figur Fejl! Ukendt argument for parameter.. Illustration af PCA taget fra Wise and Gallagher

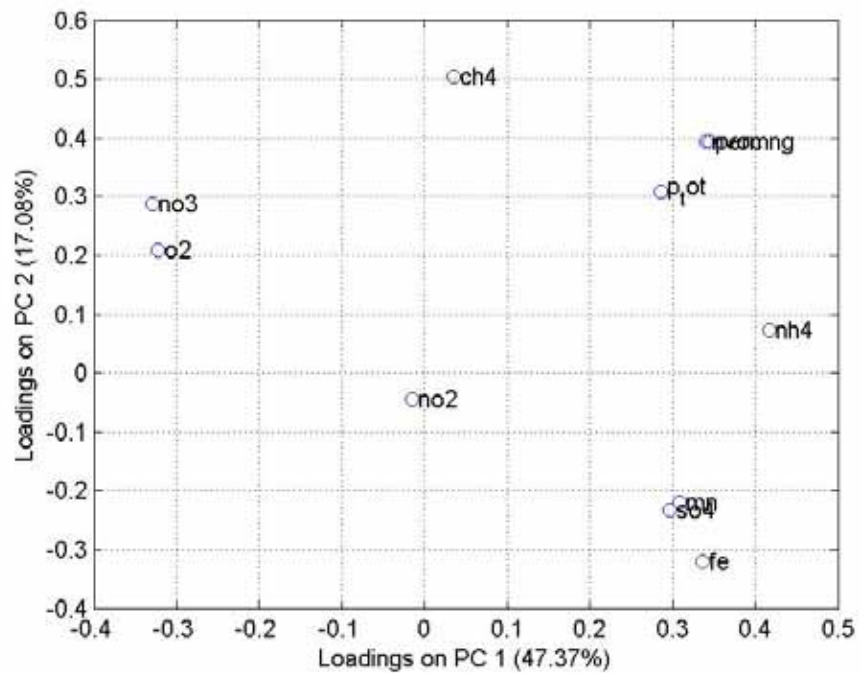
1.3 GRAFISKE FREMSTILLINGER ANVENDT I ANALYSEN

Der er brugt en række grafiske fremstillinger i forbindelse med den kemometriske behandling af data.



Figur 2. Score plot

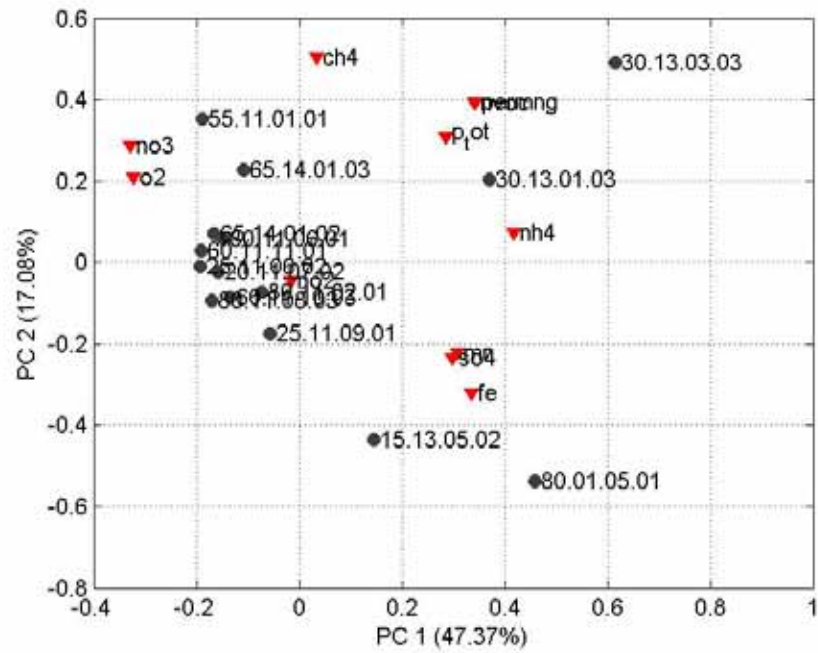
Figur 2 viser et såkaldt score plot, altså en projektion af objekterne på det reducerede variabel sæt. I dette tilfælde er der 5 signifikante principal komponenter (her vises dog kun de to), og man skal være opmærksom på at der er variationer i andre dimensioner end de der fremgår af det to dimensionale plot. Som det fremgår bærer første principale komponent godt 48% af variationen i data sættet og er altså den vigtigste, mens principal komponent 2 bærer godt 17%. Man kan i score plottet studere sammenhængen mellem objekterne, jo tættere de liggere, des mere lig er de. I dette som i alle andre plots der vil blive vist, er korrelationen mellem to objekter (eller variable senere), projektionen af den vektor der går fra (0,0) til det ene punkt på den vektor der går fra (0,0) til det andet punkt (i de viste dimensioner!). Er vinklen mellem de to vektorer nul, er objekterne eller de enkelte variable uafhængige. Tager man f.eks. nedenstående loading plot (figur 3), og vil estimere korrelationen mellem ilt (O_2) og metan (CH_4), trækker man en linie mellem punktet (0,0) og punktet O_2 samt mellem (0,0) og punktet CH_4 . Korrelationen er da projektionen af den ene linie på den anden. Des tættere vinklen mellem linierne er på 90 grader, des lavere bliver korrelationen.



FIGUR 3. LOADING PLOT

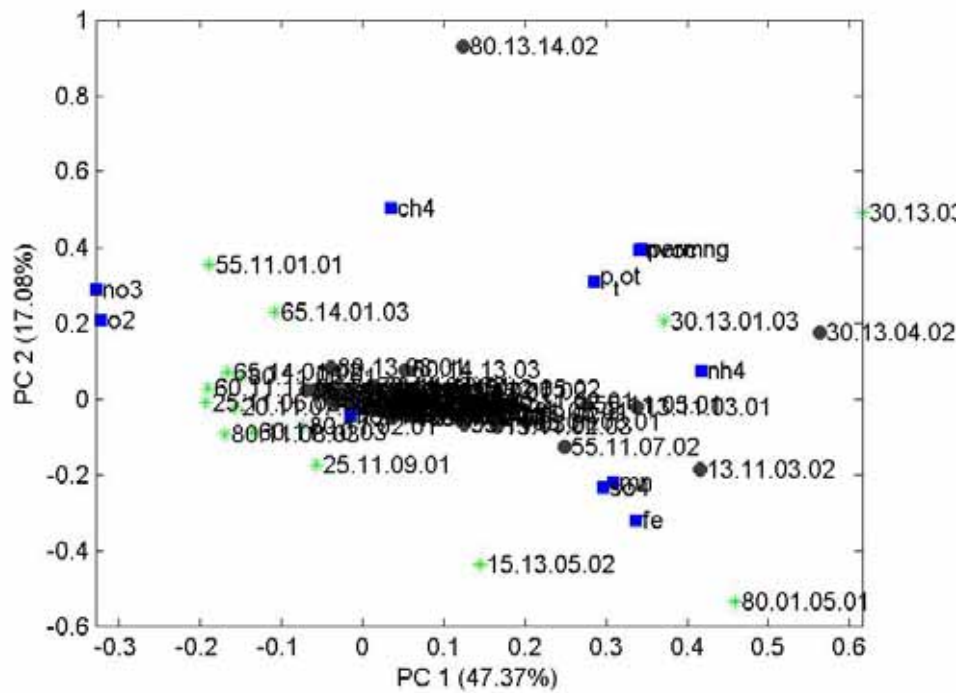
Figur 3, loading plottet, viser sammenhængen mellem de enkelte variable projiceret på de samme to principal komponenter som i figur 2. Figur 3 angiver sammenhængen mellem de enkelte variable i de to dimensioner, og kan også bruges til at vurdere hvilken information principal komponenterne hovedsageligt bærer. I ovenfor viste tilfælde er dette imidlertid vanskeligt.

I figur 4 er vist det såkaldte biplot hvor både variable og objekter er projiceret ind på de samme to principal komponenter, hvilket svarer til at man lægger figur 2 og figur 3 oven på hinanden. Biplotet kan bruges til at se hvorfor nogle objekter er outliers eller hvad der er den underliggende årsag til at objekterne ligner hinanden. Prøve no. 80.01.05.01 kunne f.eks. være langt fra de andre på grund af højt indhold af jern og sulfat, men det kunne også være lavt indhold af nitrat og ilt (formentligt begge dele). Ovennævnte prøve ligger tæt på gruppen af jern og sulfat (røde triangler, Fe og SO₄) og langt fra gruppen af nitrat og ilt (røde triangler, O₂ og NO₃).



Figur 4. Biplot

Når man har dannet en god model af en række objekter (boringer med fund), kan det være relevant at undersøge om nye prøver, eller prøver fra en anden population (boringer uden fund) passer ind i modellen, og hvis ikke hvorfor de ikke gør dette. Her kan man bruge biplottet fra figur 4 og projicere de nye prøver ind på dette som vist i figur 5.

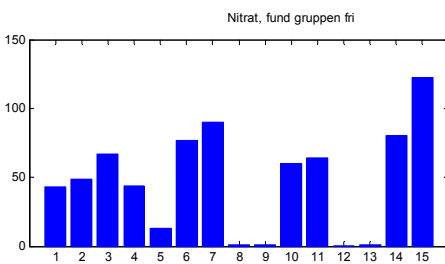
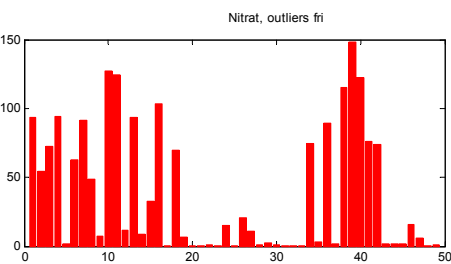
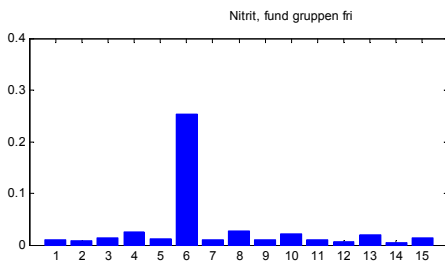
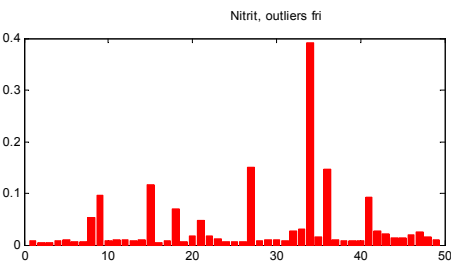
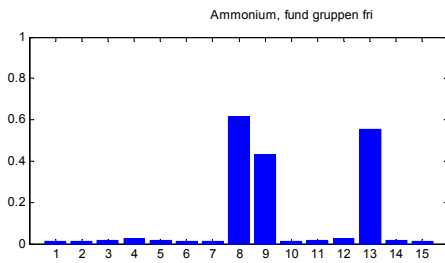
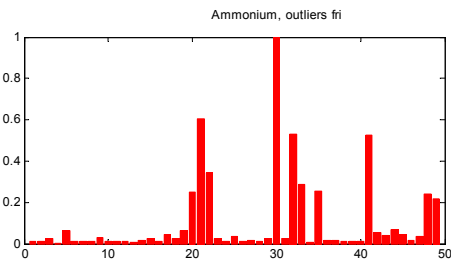
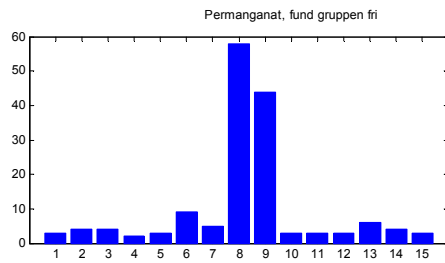
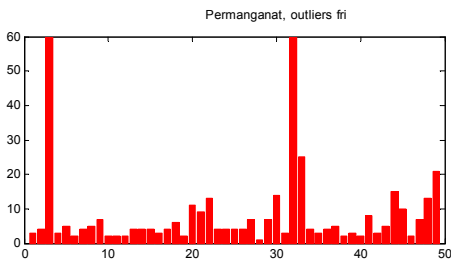
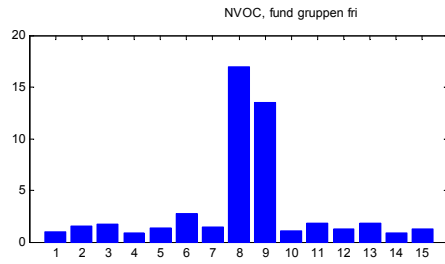
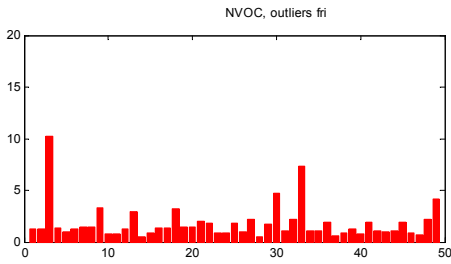
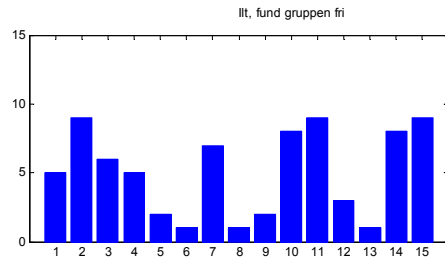
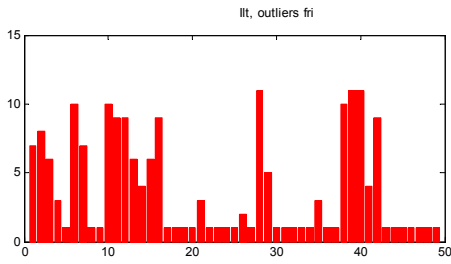


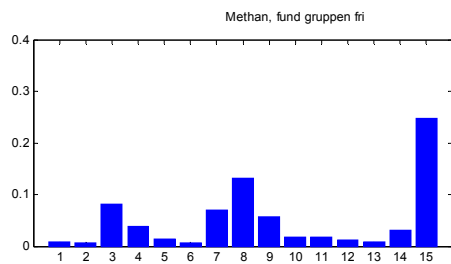
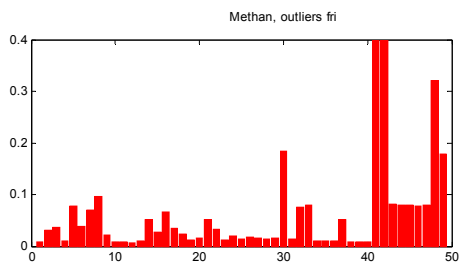
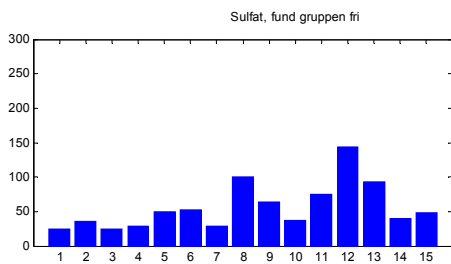
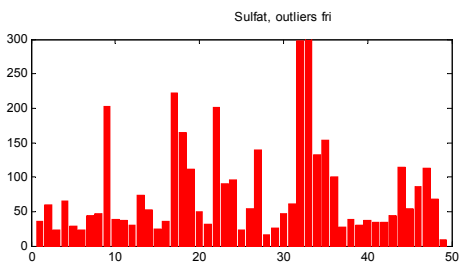
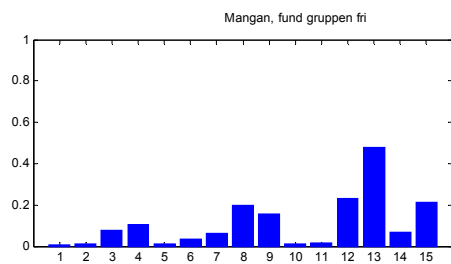
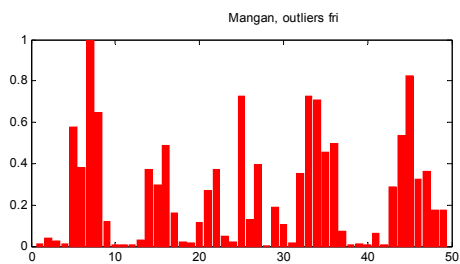
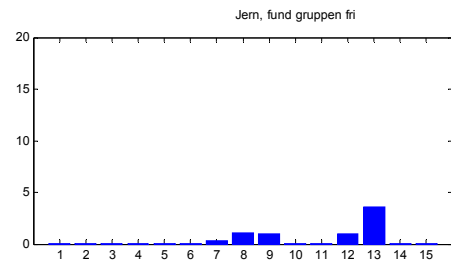
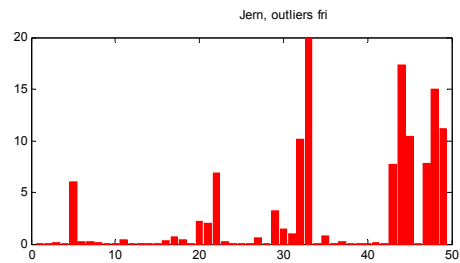
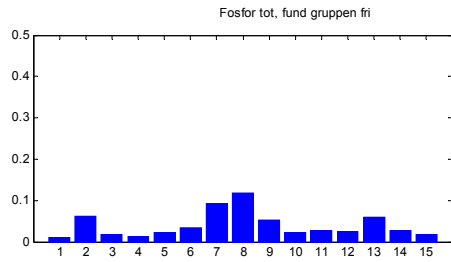
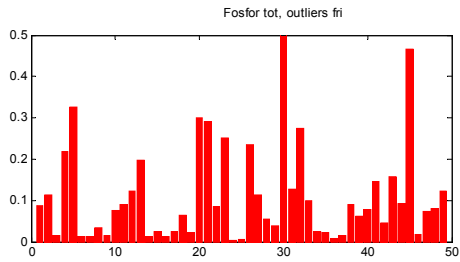
Figur 5. Biplot med projicerede data

De grønne markeringer viser de objekter der har dannet modellen (boringer med fund), mens de sorte unavngivne viser de projicerede data (boringer uden fund). De blå kvadrater angiver beliggenheden af de enkelte variable. I dette tilfælde er det nærliggende at tolke de nye objekter (boringer uden fund) som generelt lave i nitrat og ilt, og høje i jern, sulfat og ammonium. Da der kan være en stor residual værdi for disse prøver er det imidlertid nødvendigt at checke rå data for at få dette bekræftet.

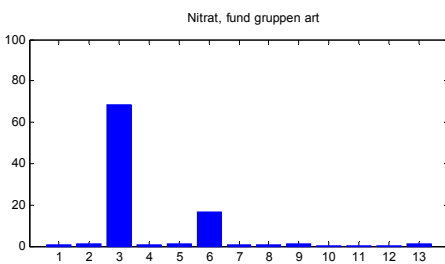
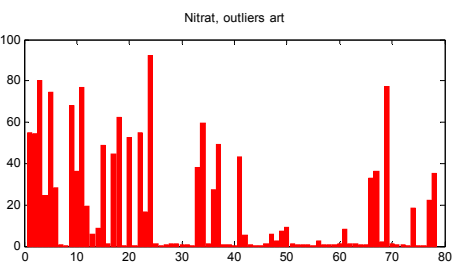
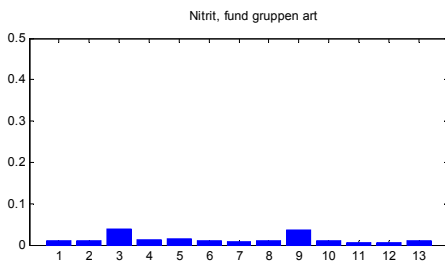
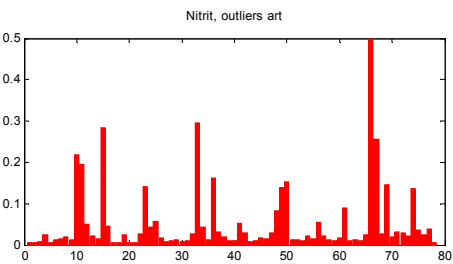
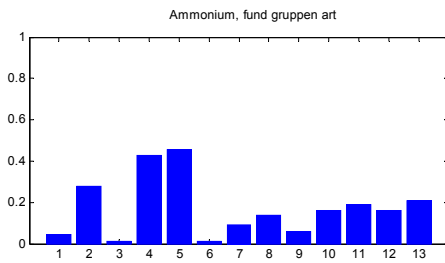
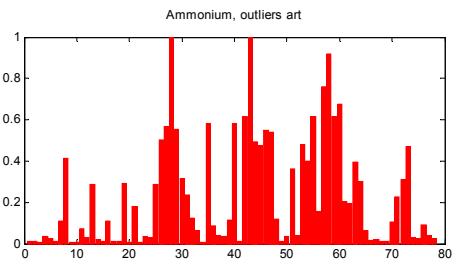
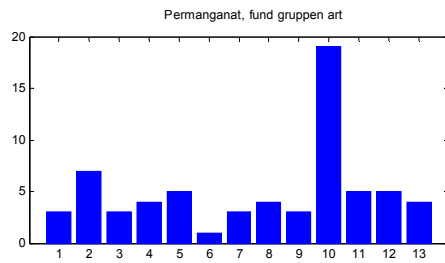
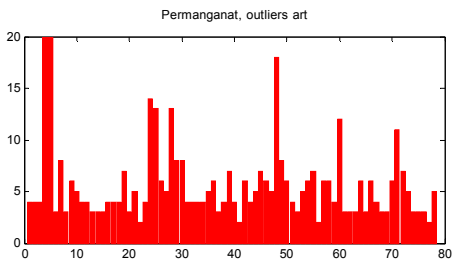
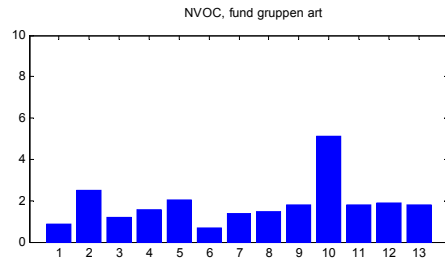
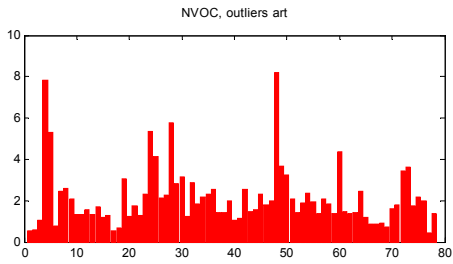
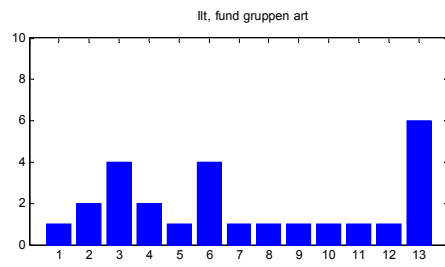
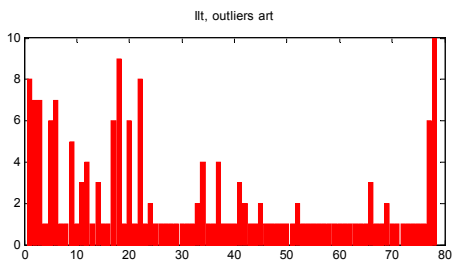
Resultater af Principal Component Analysen

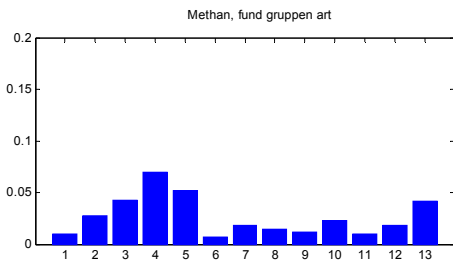
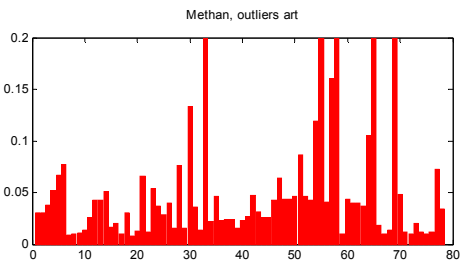
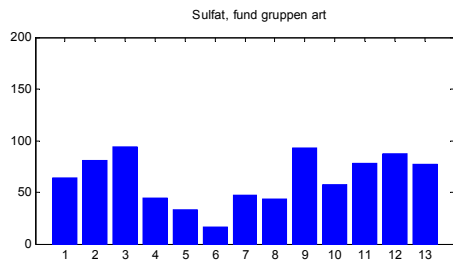
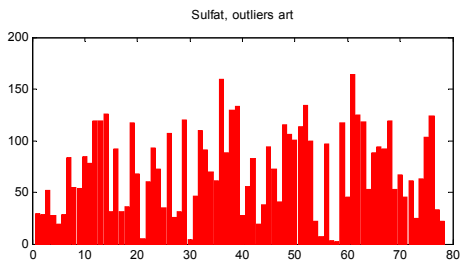
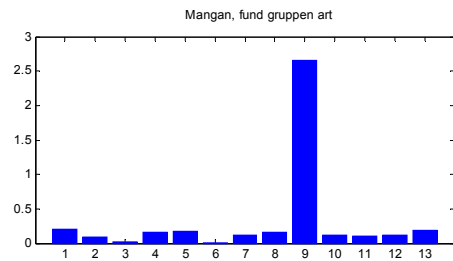
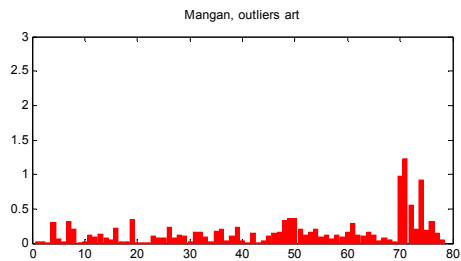
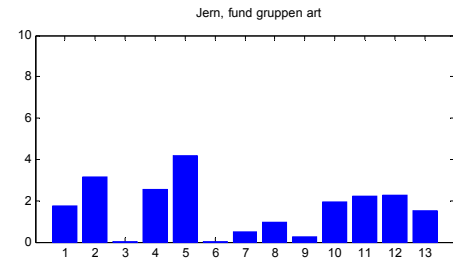
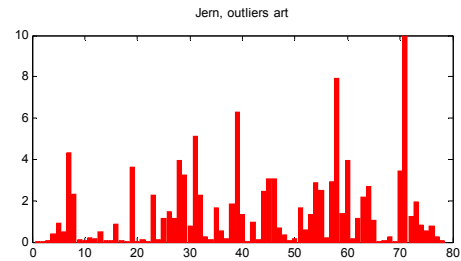
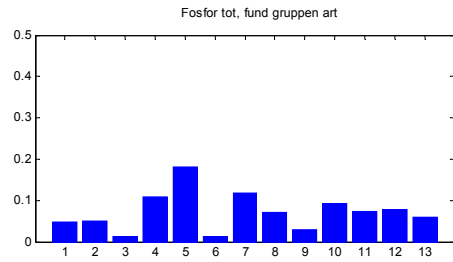
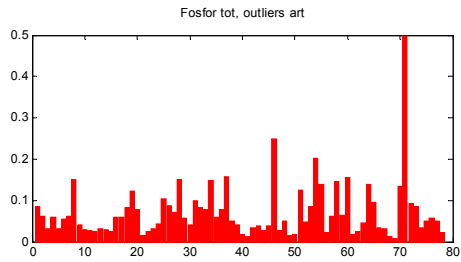
Phenoxysyrer-GRUMO, frit magasin:



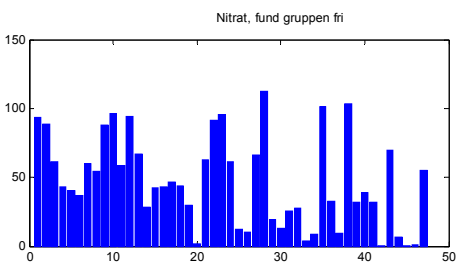
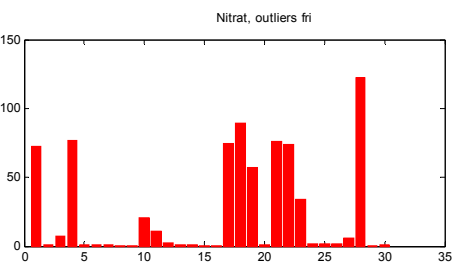
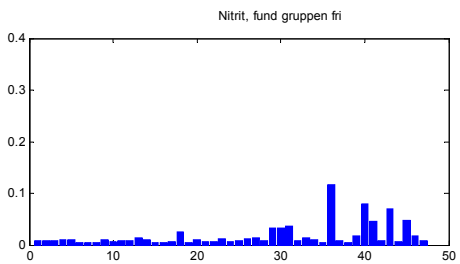
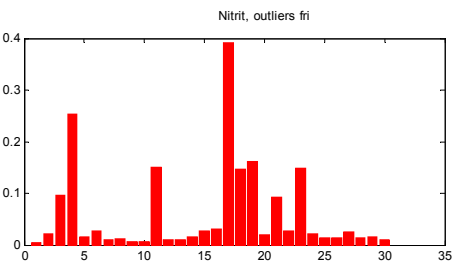
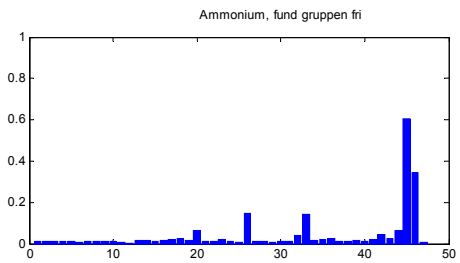
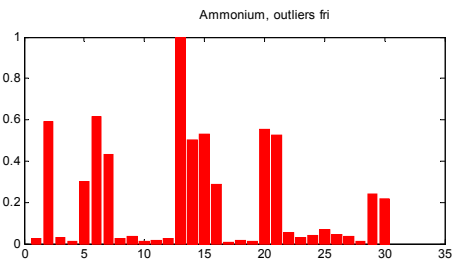
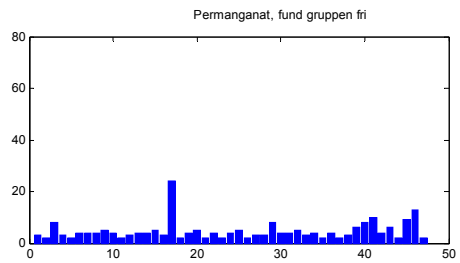
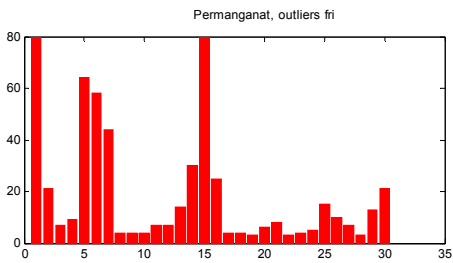
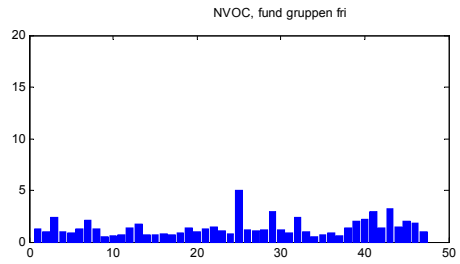
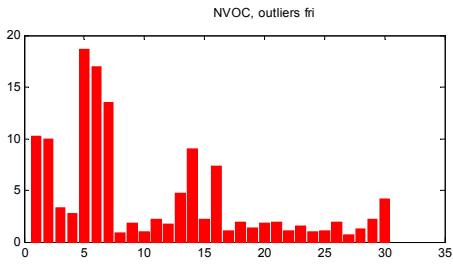
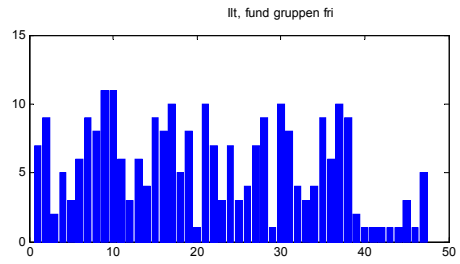
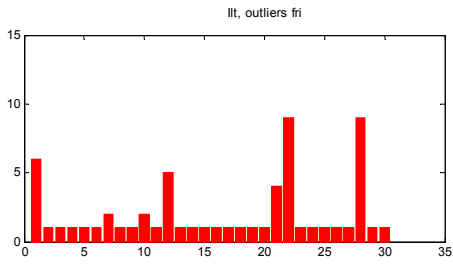


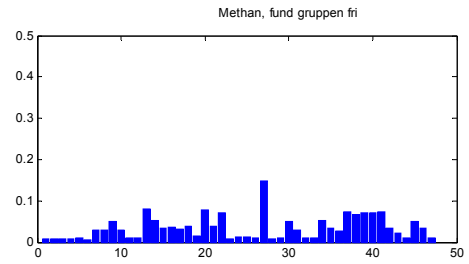
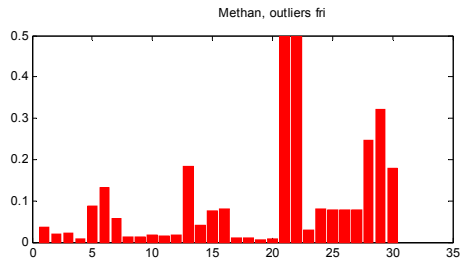
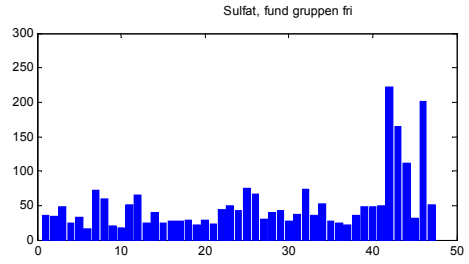
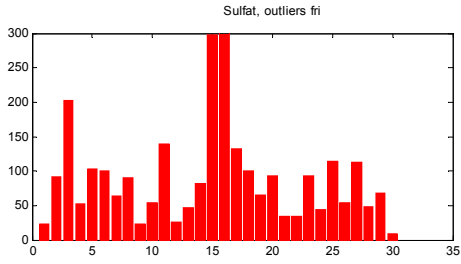
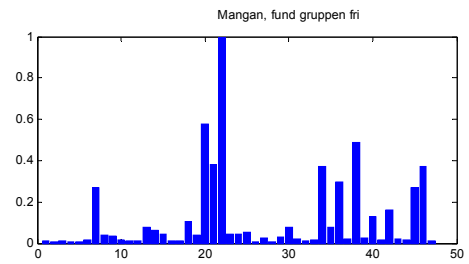
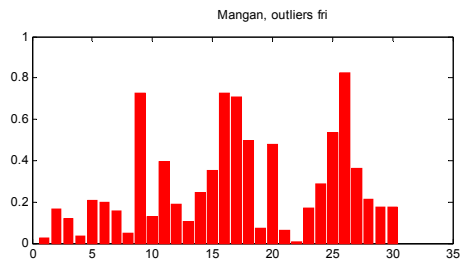
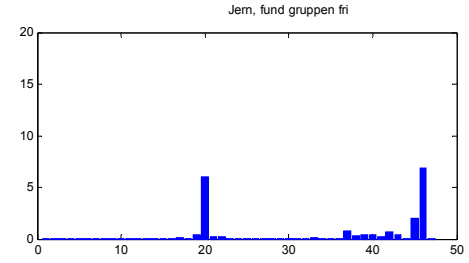
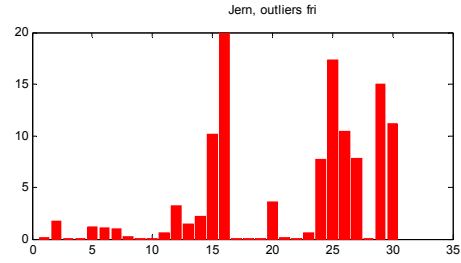
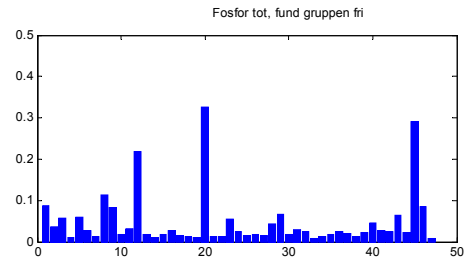
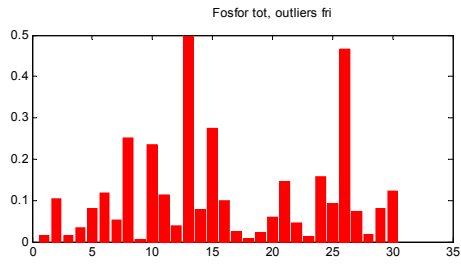
Phenoxysyrer-GRUMO, artesisk magasin:



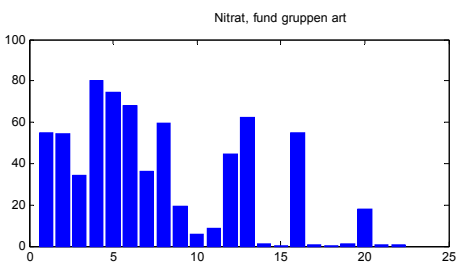
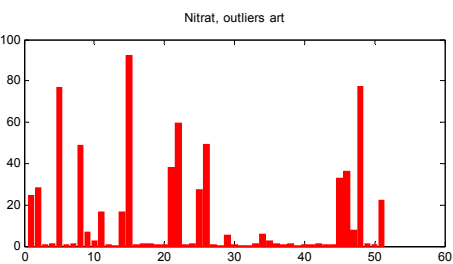
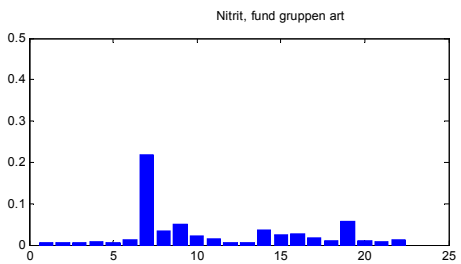
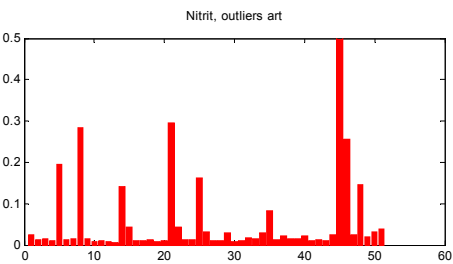
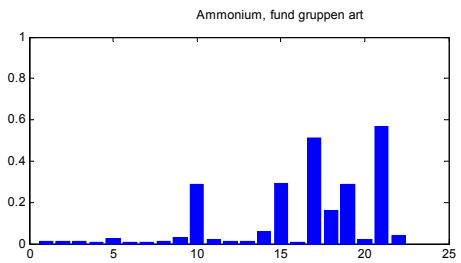
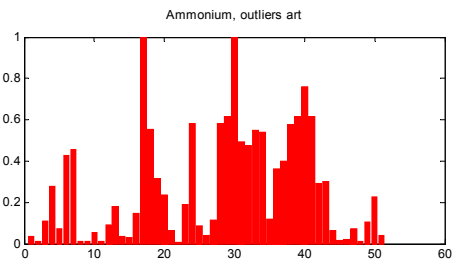
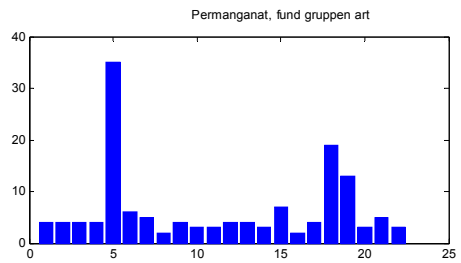
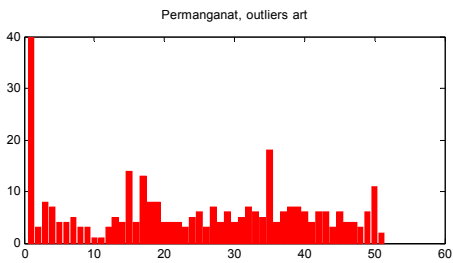
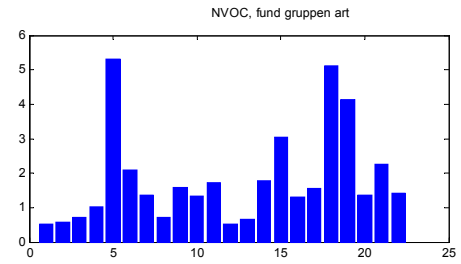
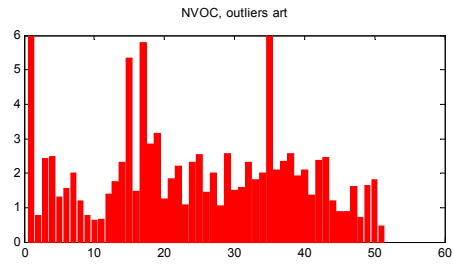
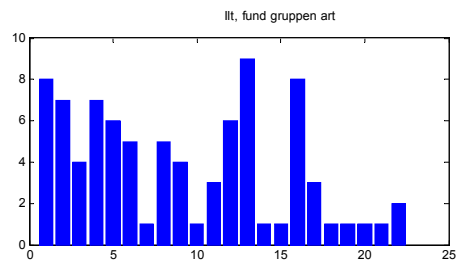
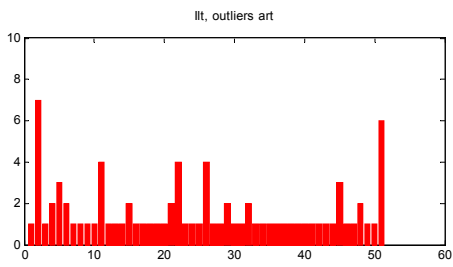


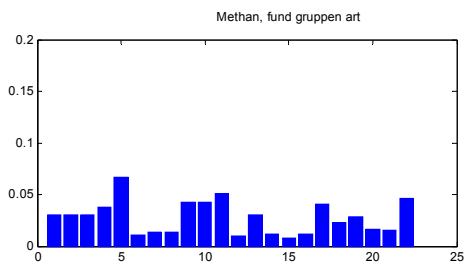
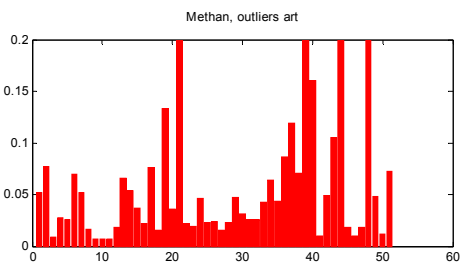
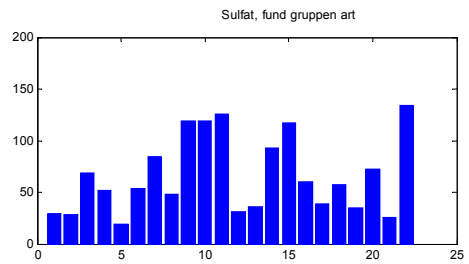
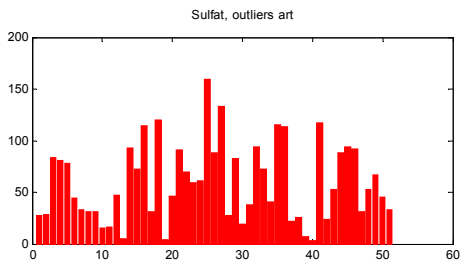
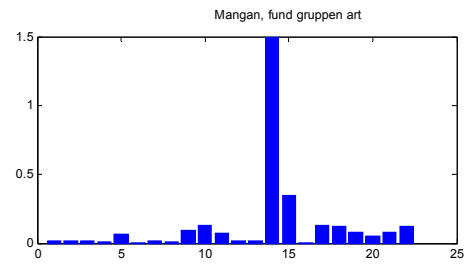
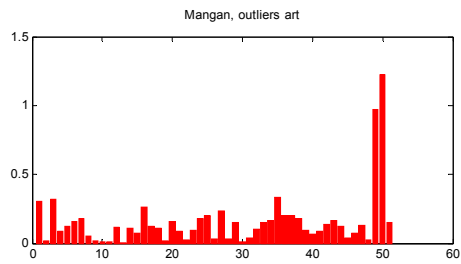
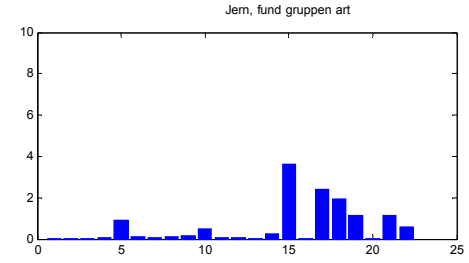
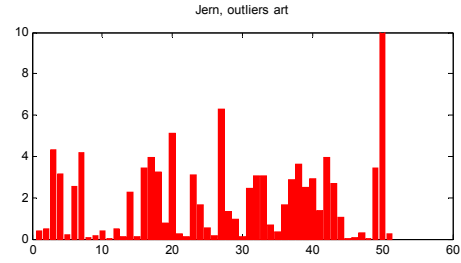
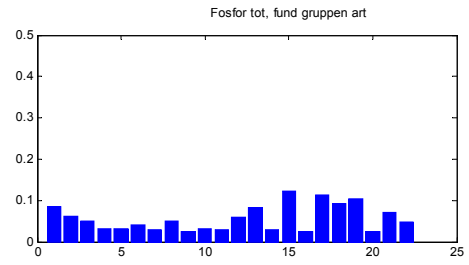
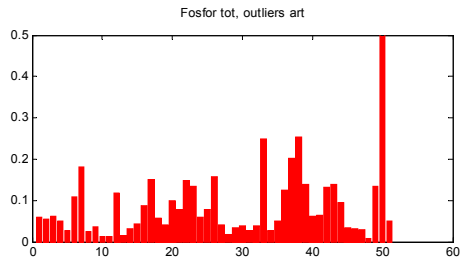
Triaziner-GRUMO, frit magasin:



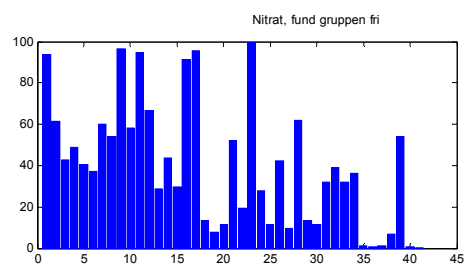
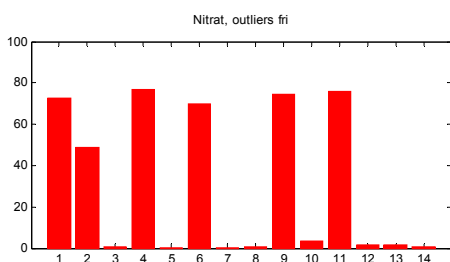
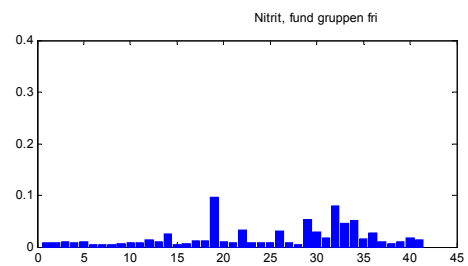
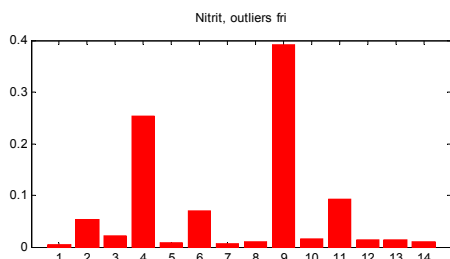
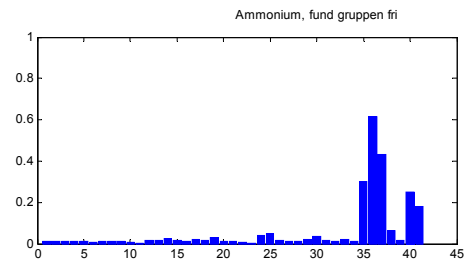
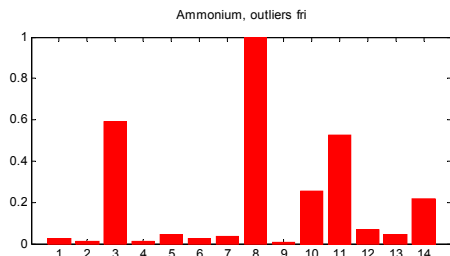
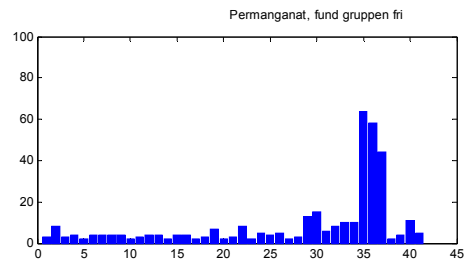
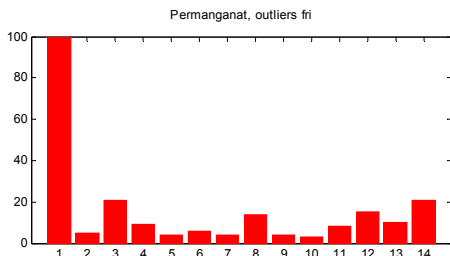
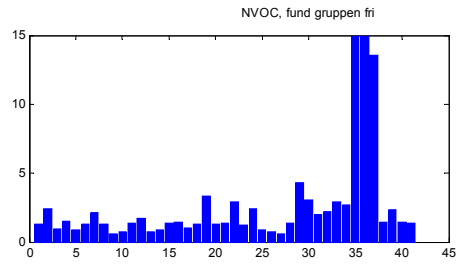
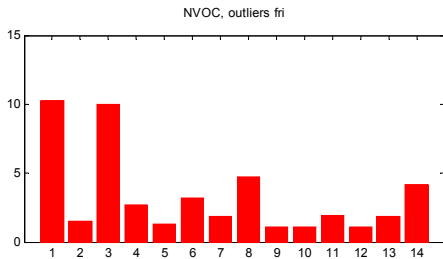
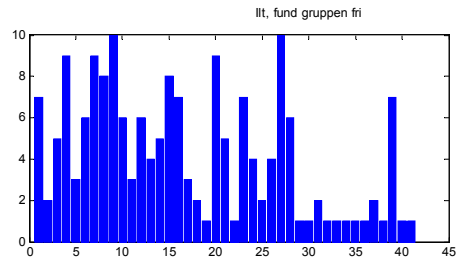
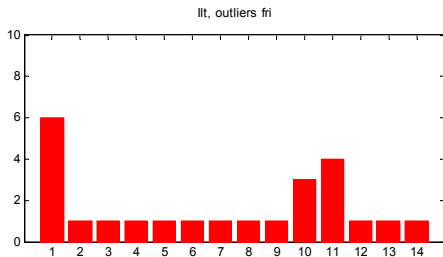


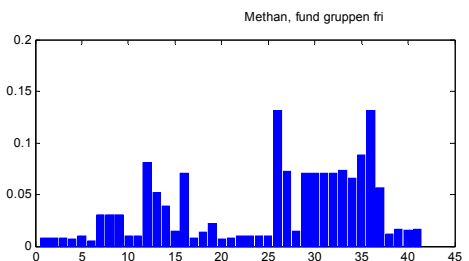
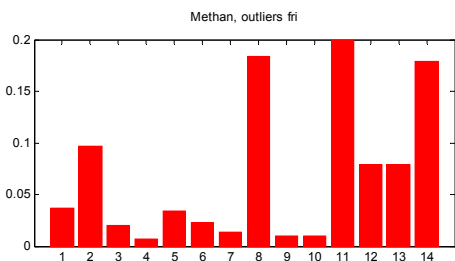
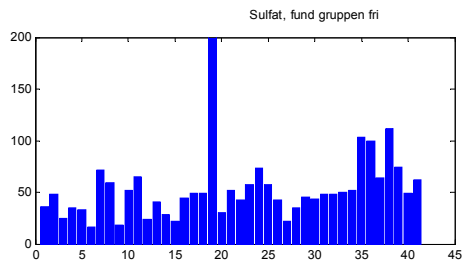
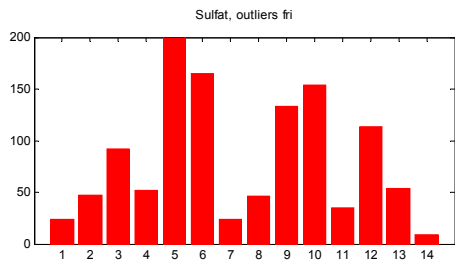
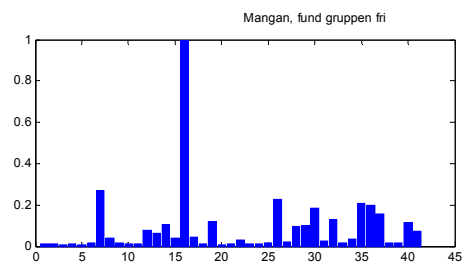
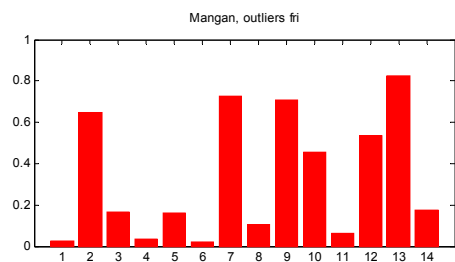
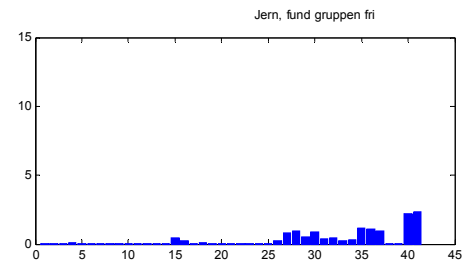
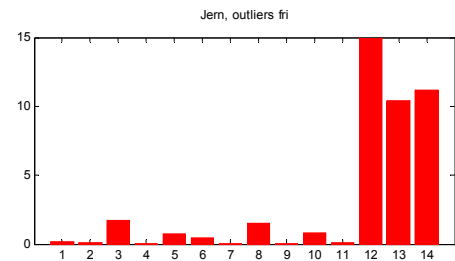
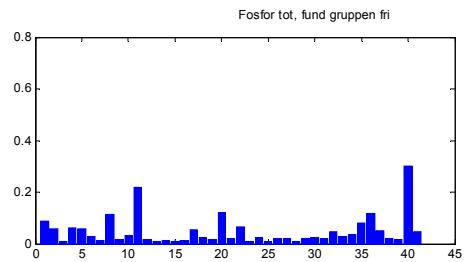
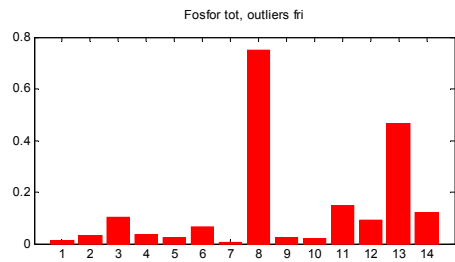
Triaziner-GRUMO, artesisk magasin:



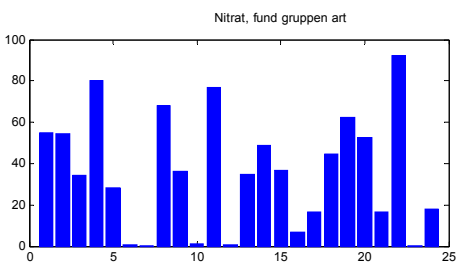
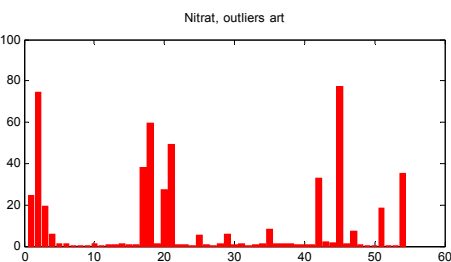
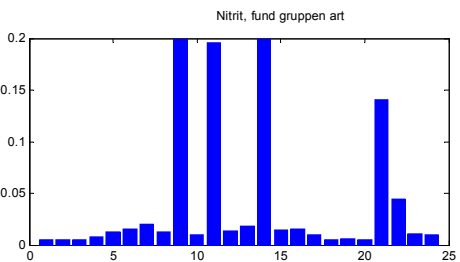
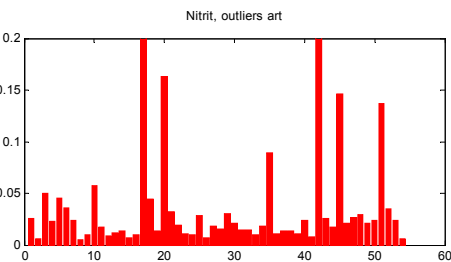
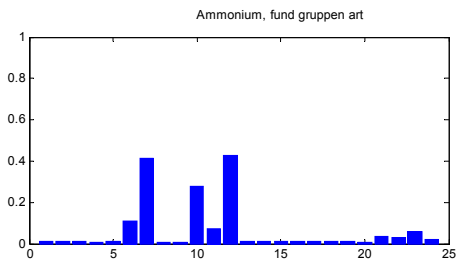
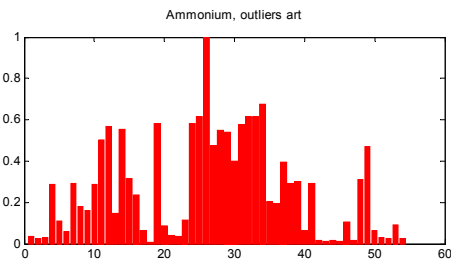
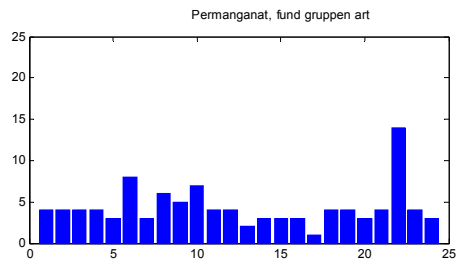
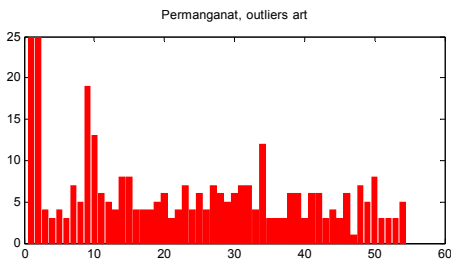
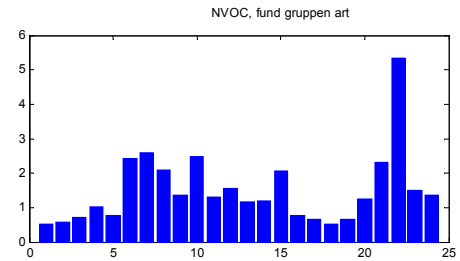
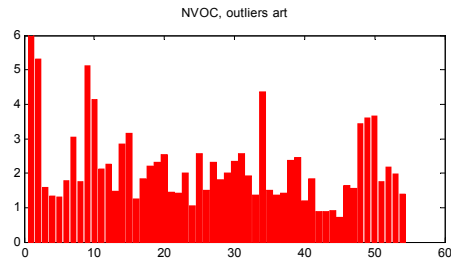
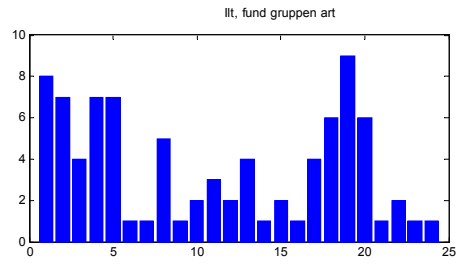
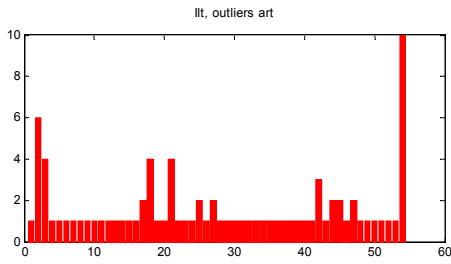


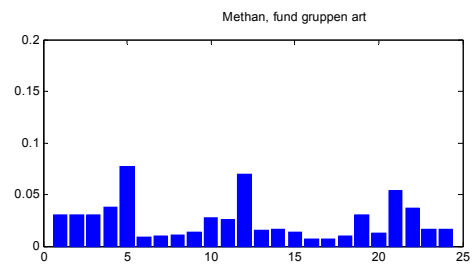
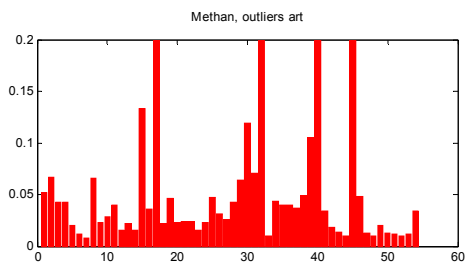
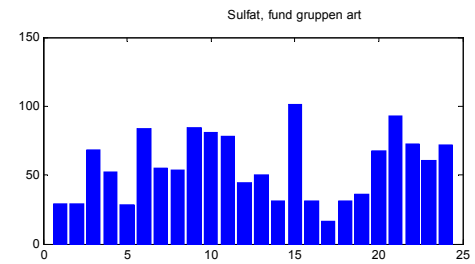
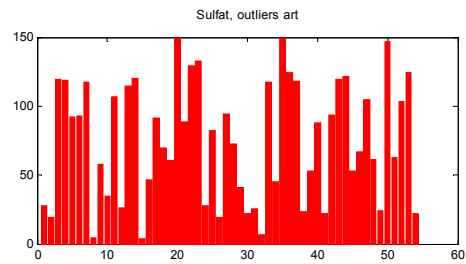
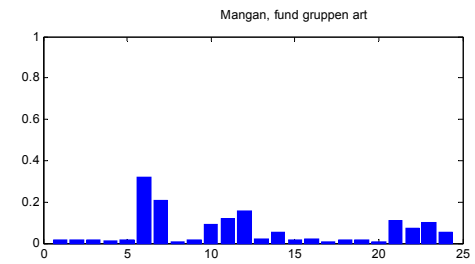
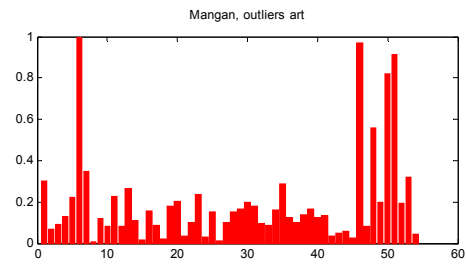
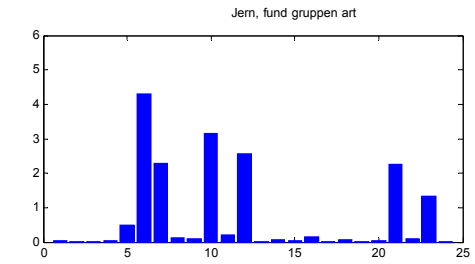
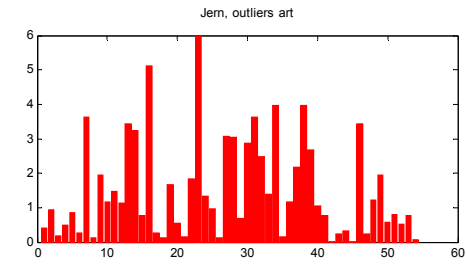
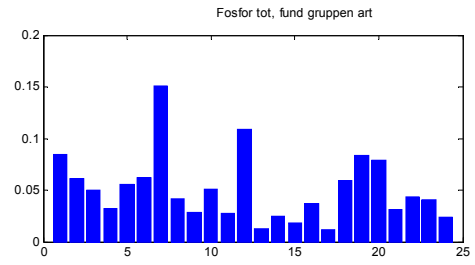
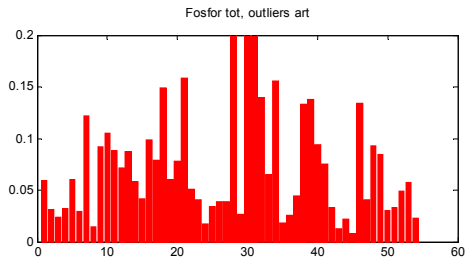
BAM-GRUMO, frit magasin:



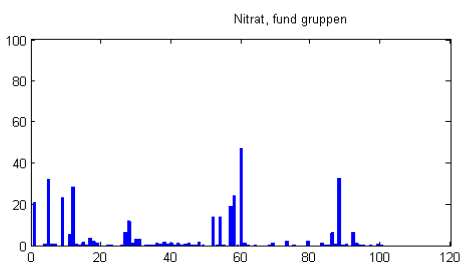
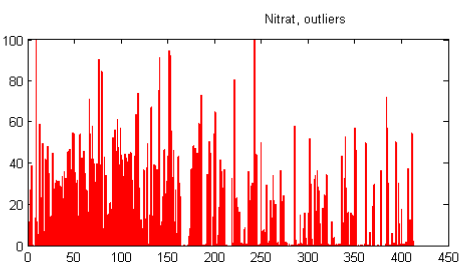
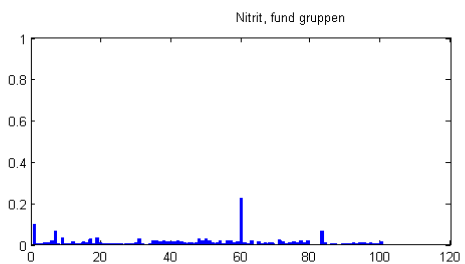
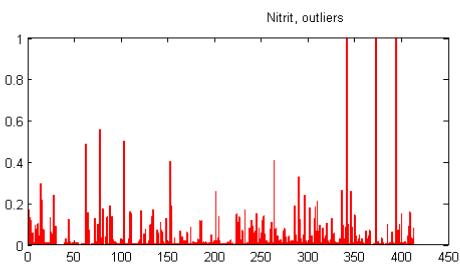
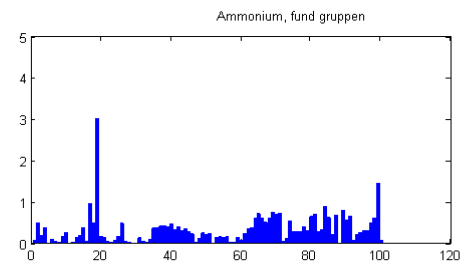
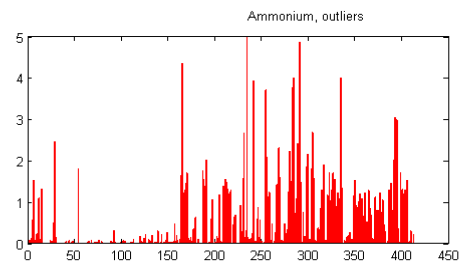
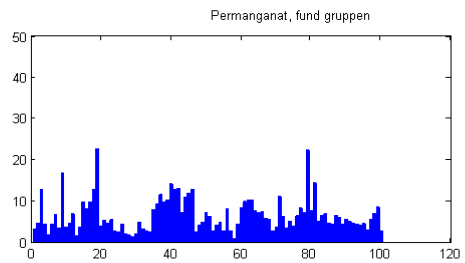
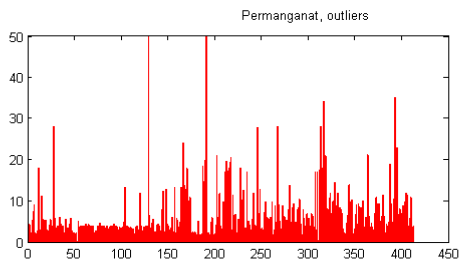
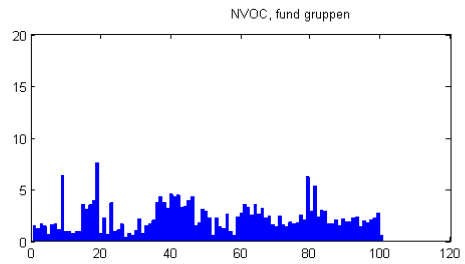
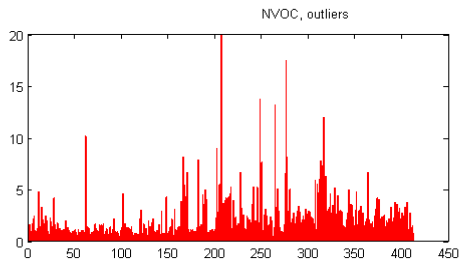
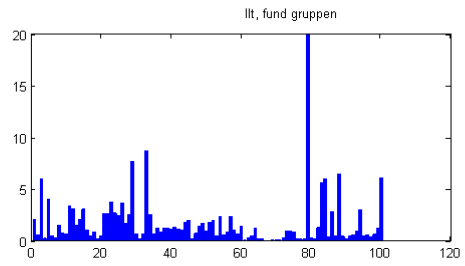
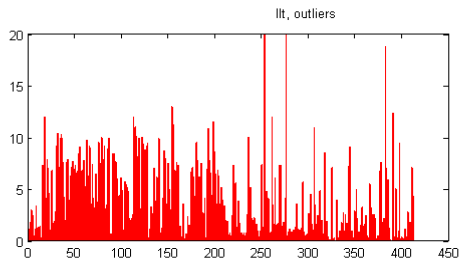


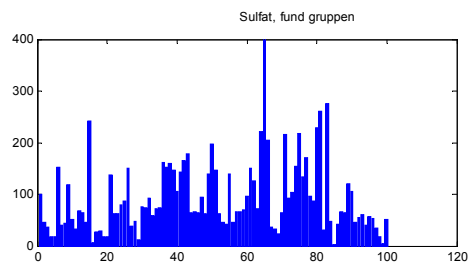
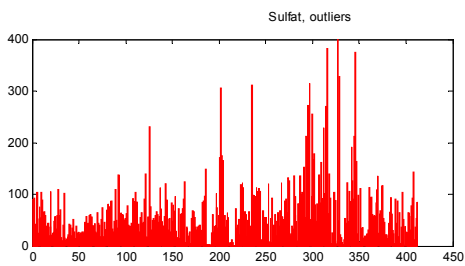
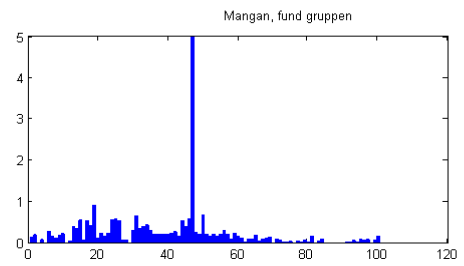
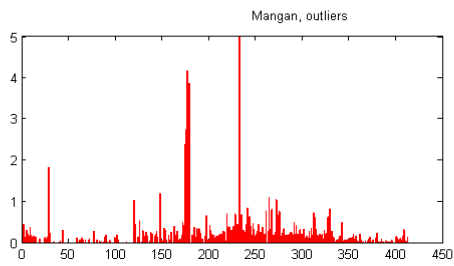
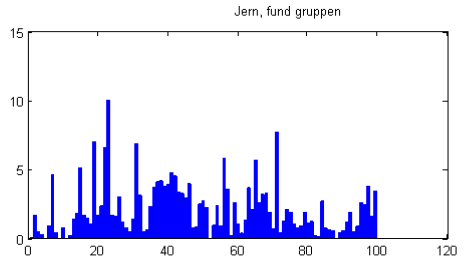
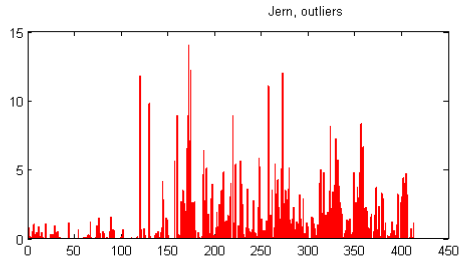
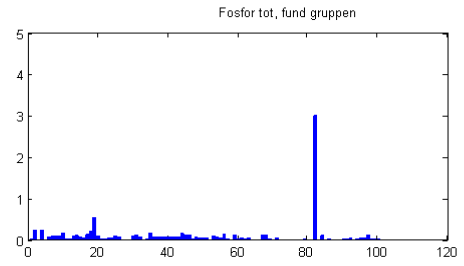
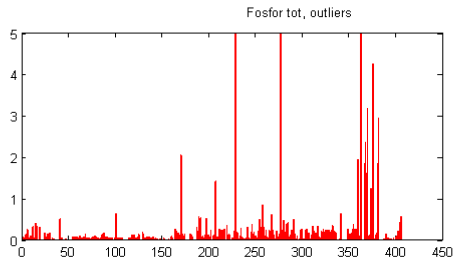
BAM-GRUMO, artesisk magasin:



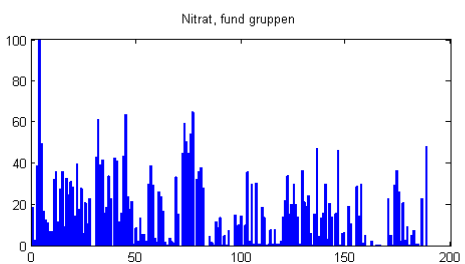
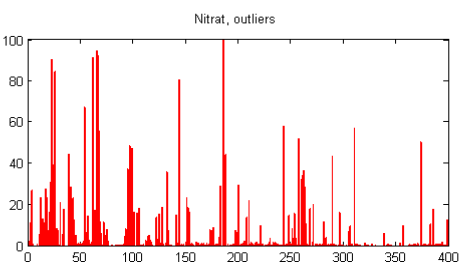
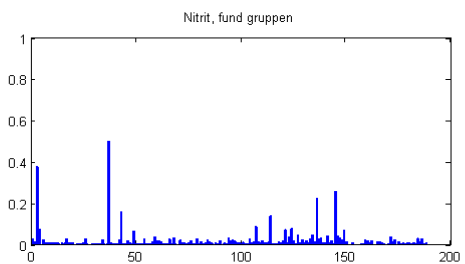
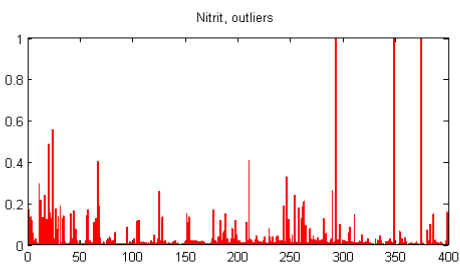
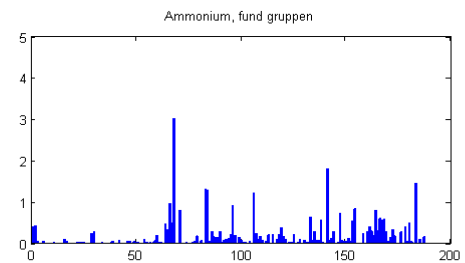
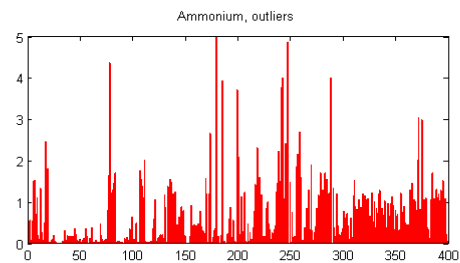
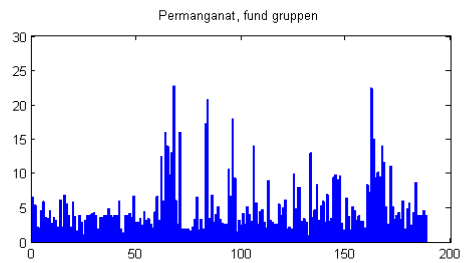
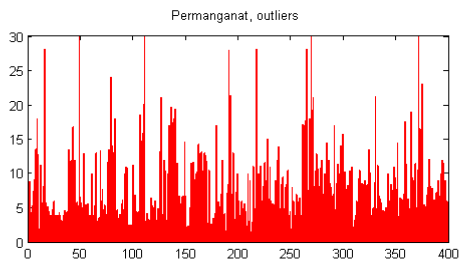
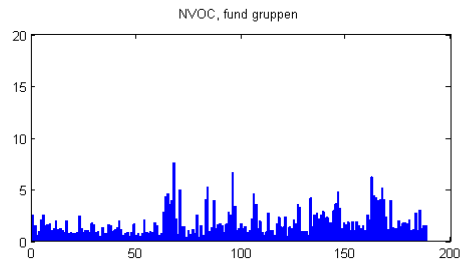
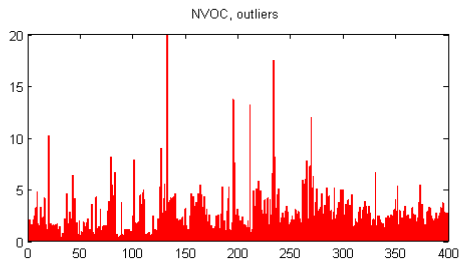
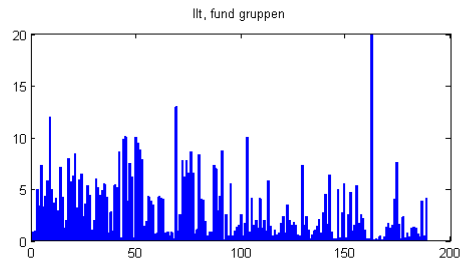
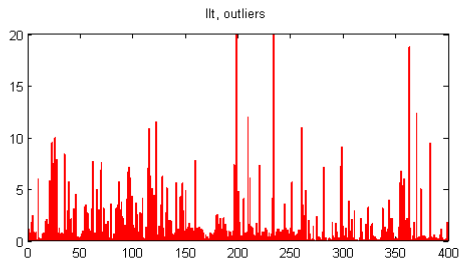


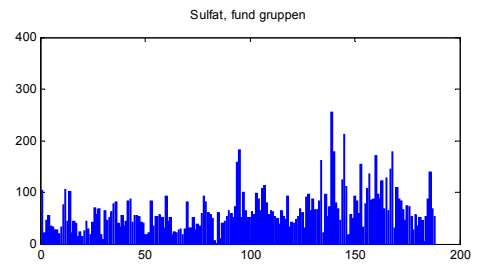
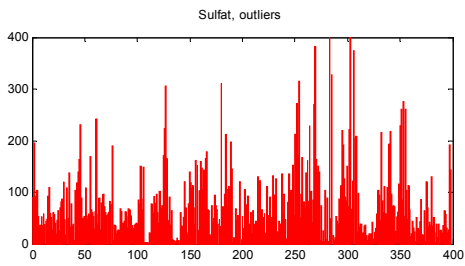
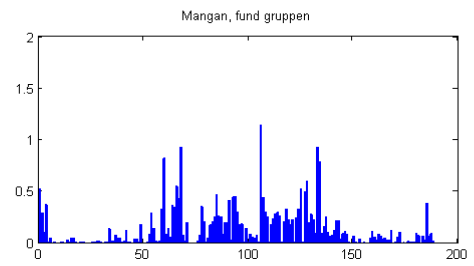
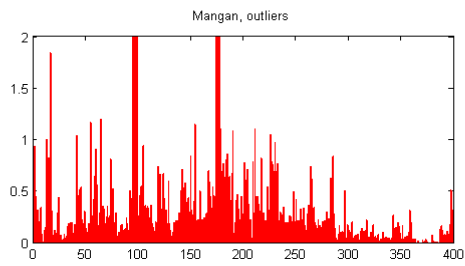
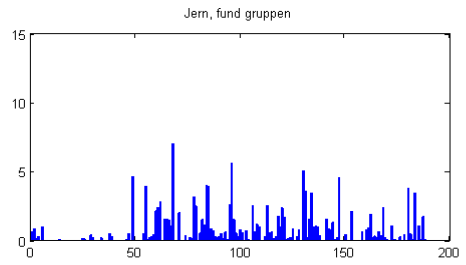
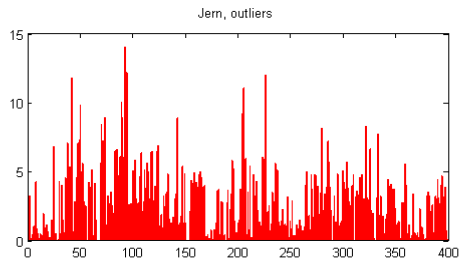
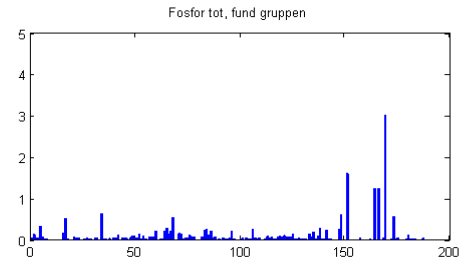
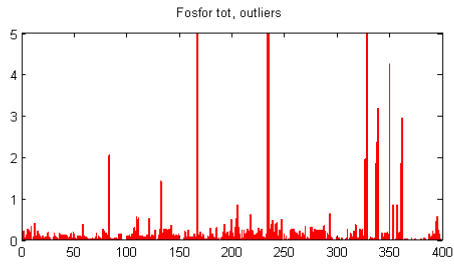
Phenoxysyrer-Boringskontrollen:



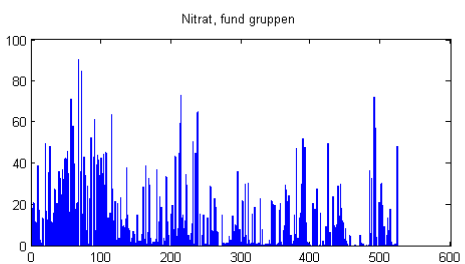
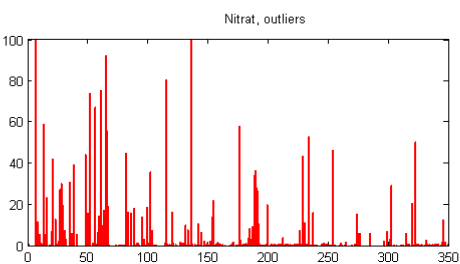
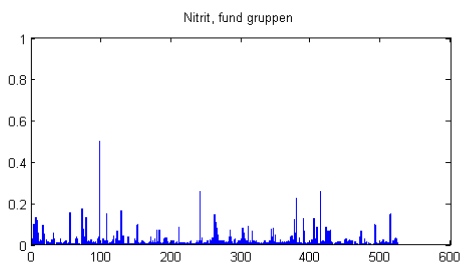
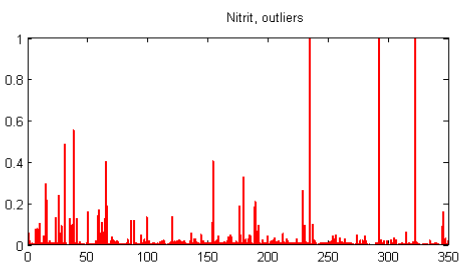
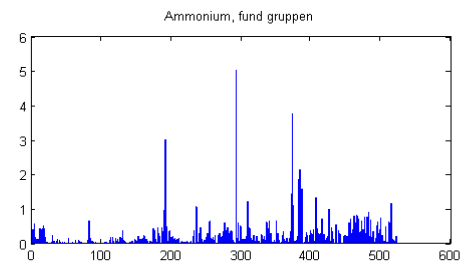
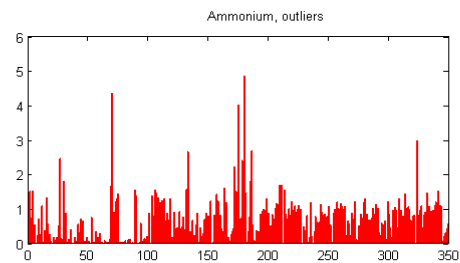
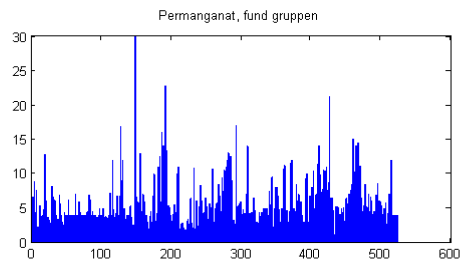
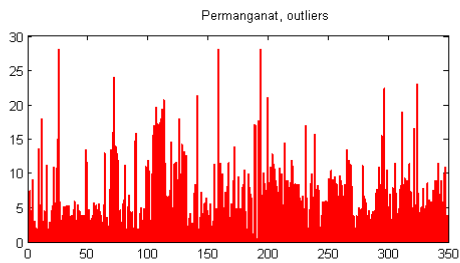
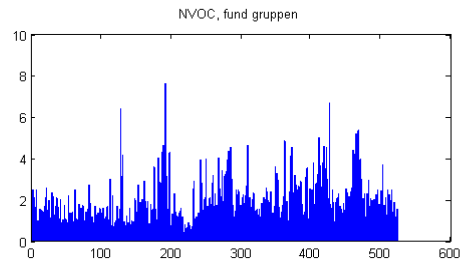
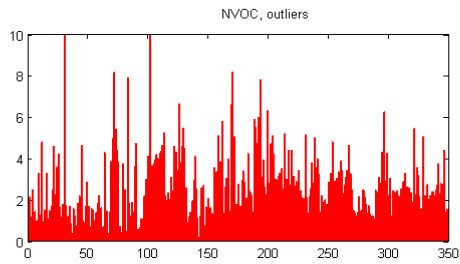
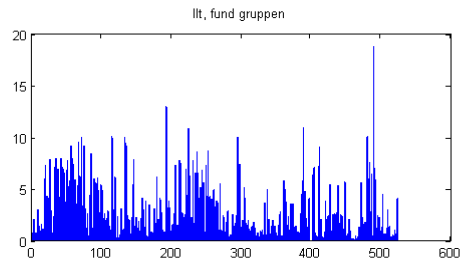
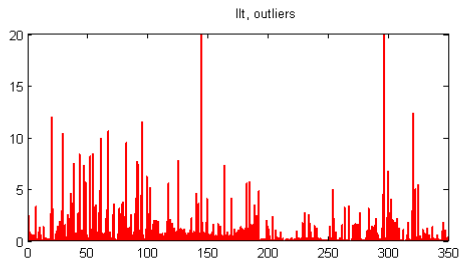


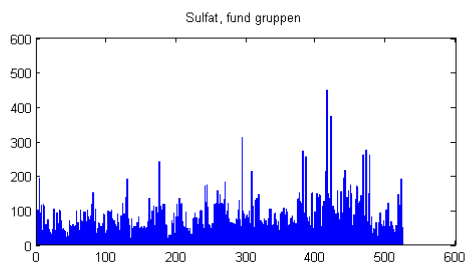
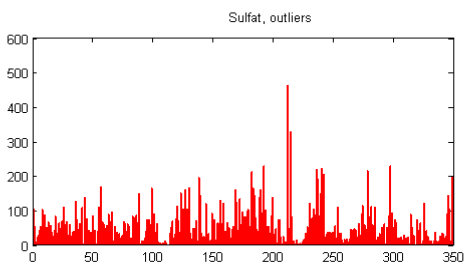
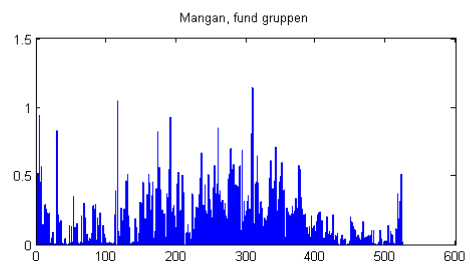
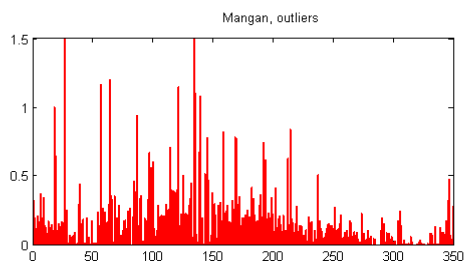
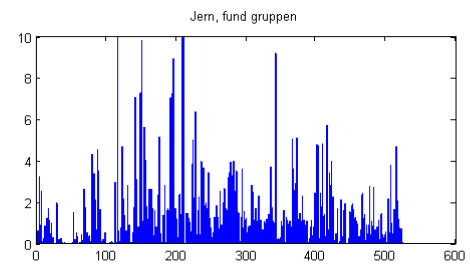
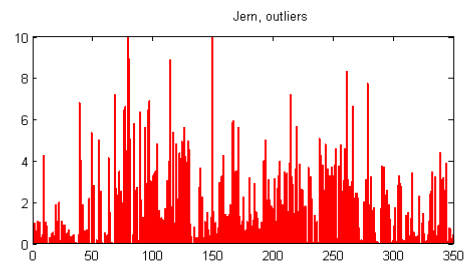
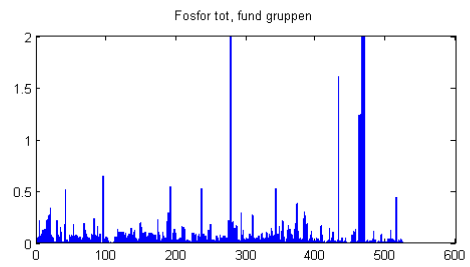
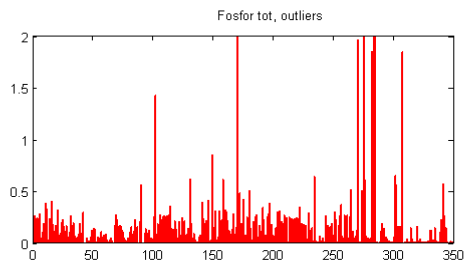
Triaziner-Boringskontrollen:





BAM-Boringskontrollen:





Matrixplot for Principal Component Analysen

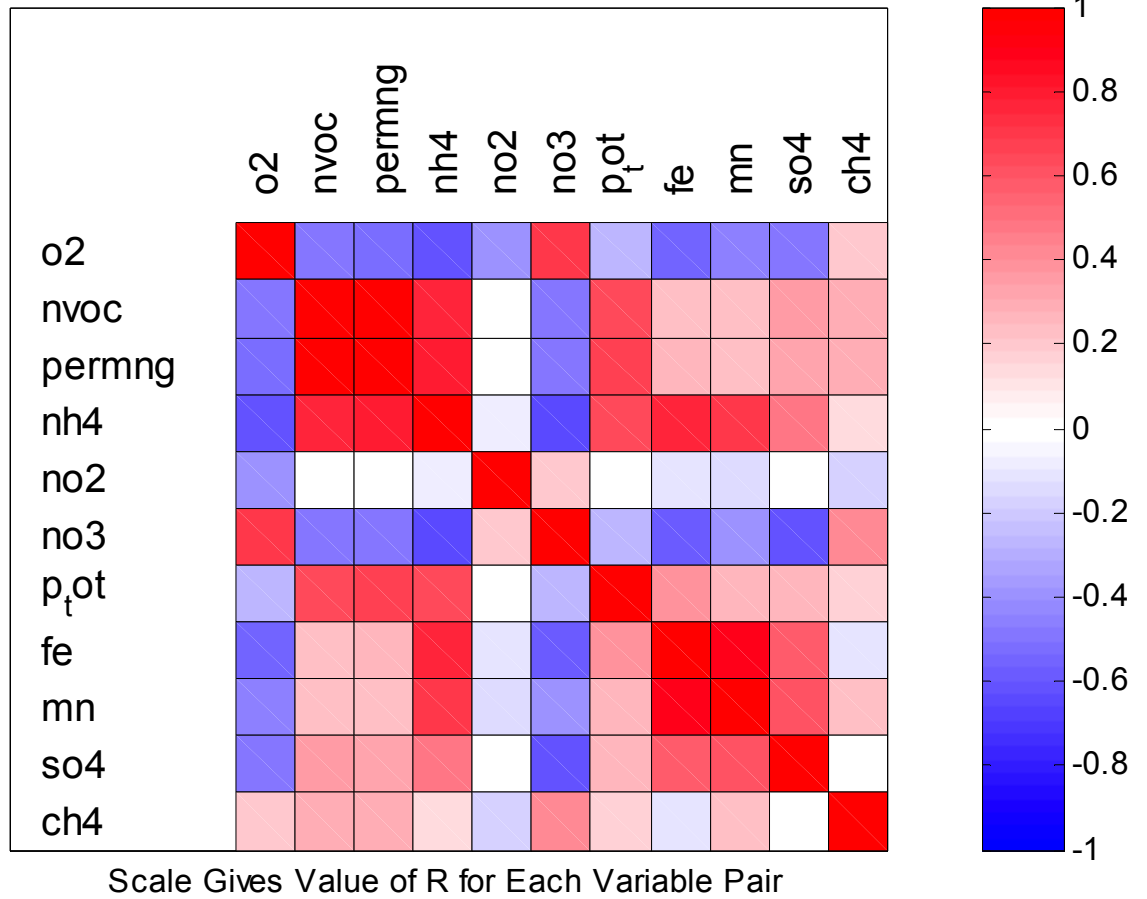
Matrixplottet viser korrelationen mellem de enkelte variable i datasættet. Der er tale om en helt normal regressionsanalyse mellem to variable ad gangen. Korrelationskoefficienterne afsættes som en farvekode. Korrelationskoefficienter tæt på 1 og -1 er fingerpeg om en mulig simpel sammenhæng.

+1 = positiv korrelation

-1 = negativ korrelation

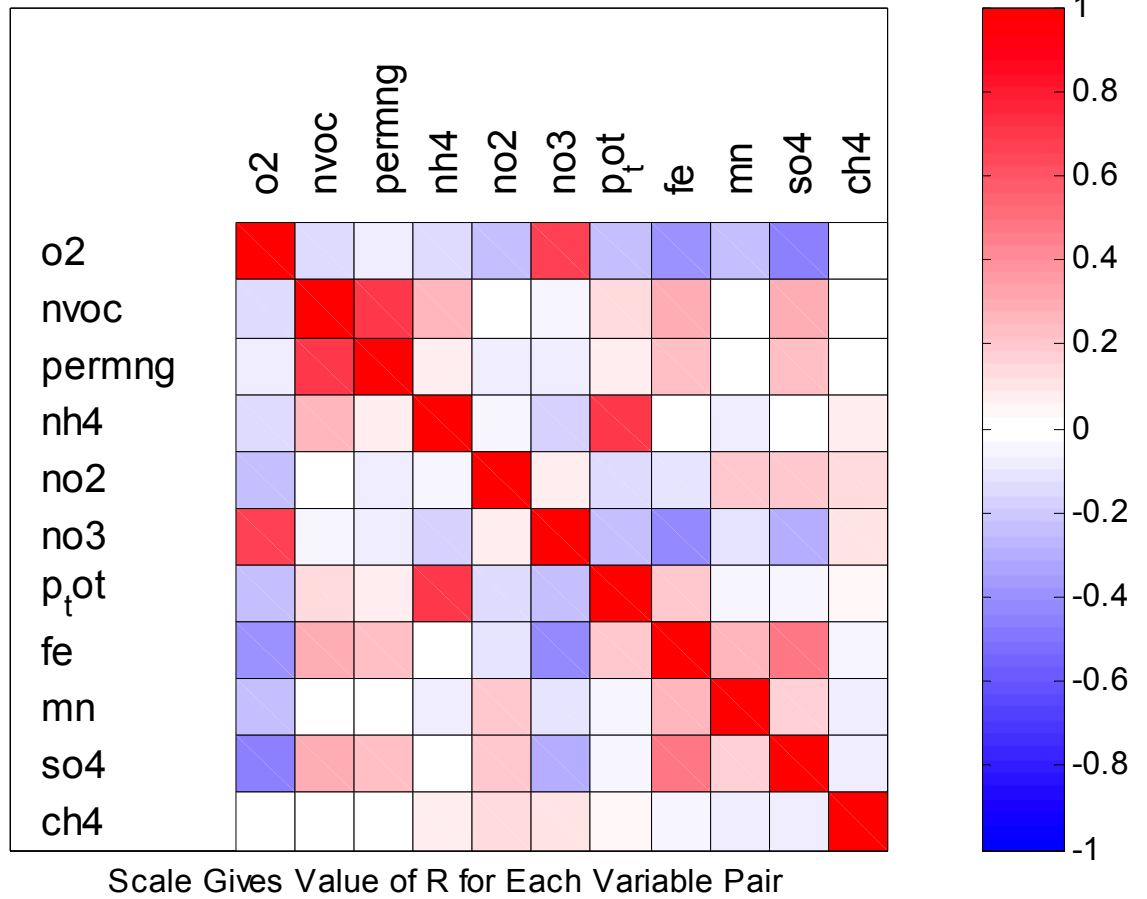
”Fund” Phenoxyrer-GRUMO, frit grundvandsmagasin:

Correlation Map, Variables in Original Order, fund phen fri



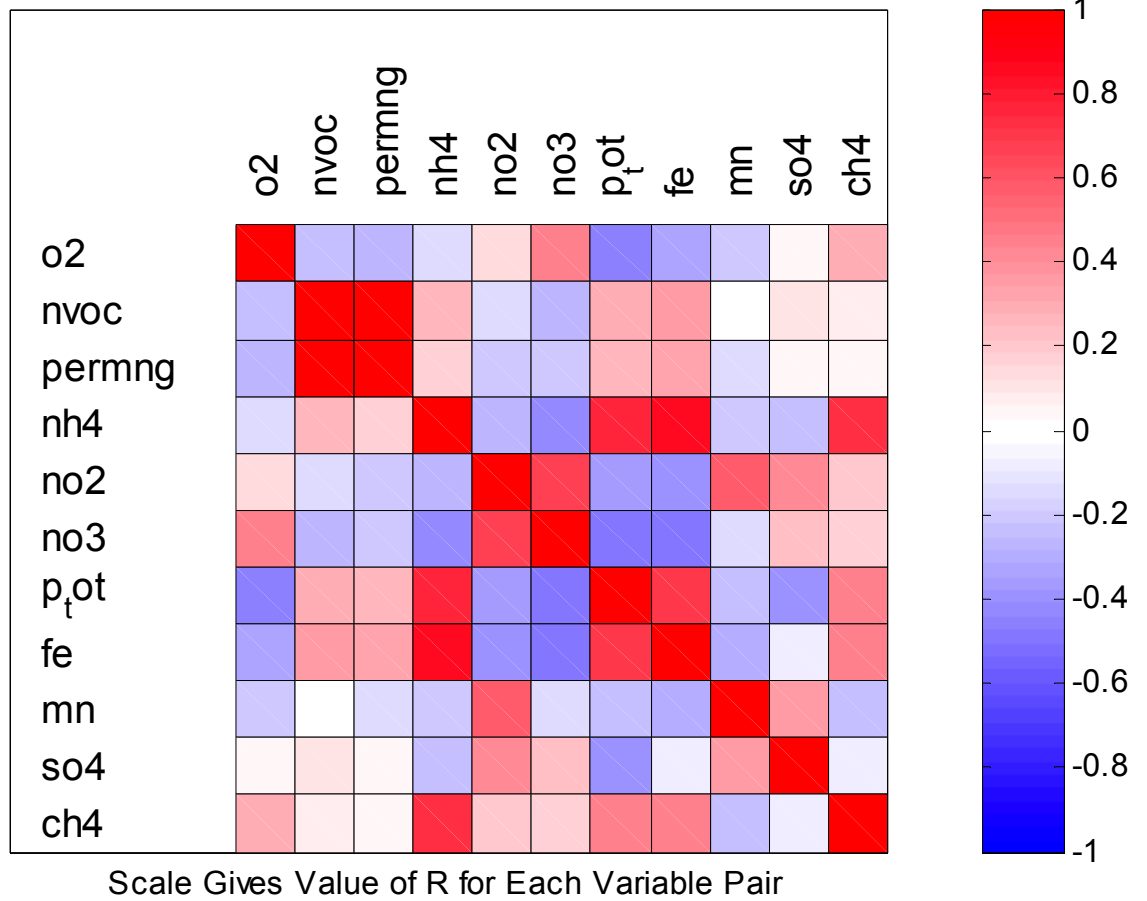
”Ikke Fund” Phenoxyryer-GRUMO, frit grundvandsmagasin:

Correlation Map, Variables in Original Order, outliers phen fri



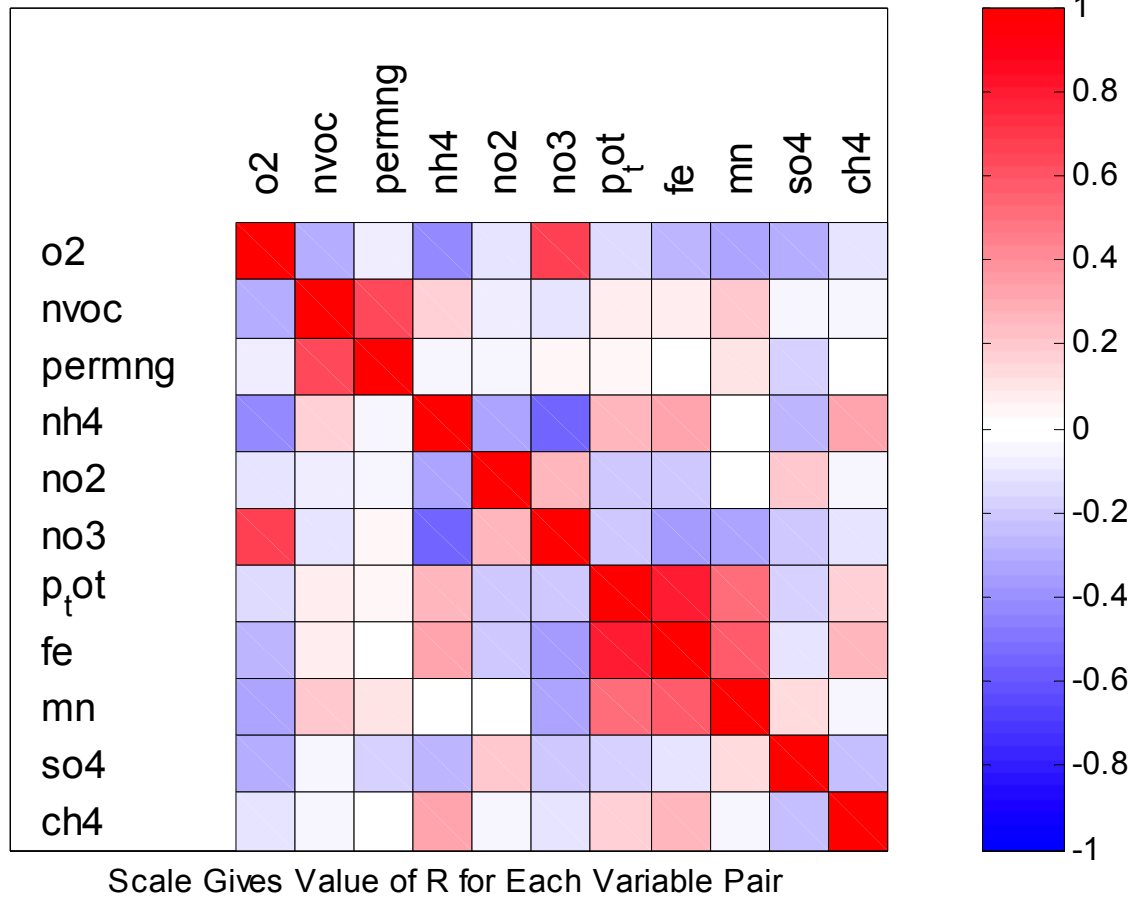
"Fund" Phenoxyrer-GRUMO, artesisk grundvandsmagasin:

Correlation Map, Variables in Original Order, fund phen art



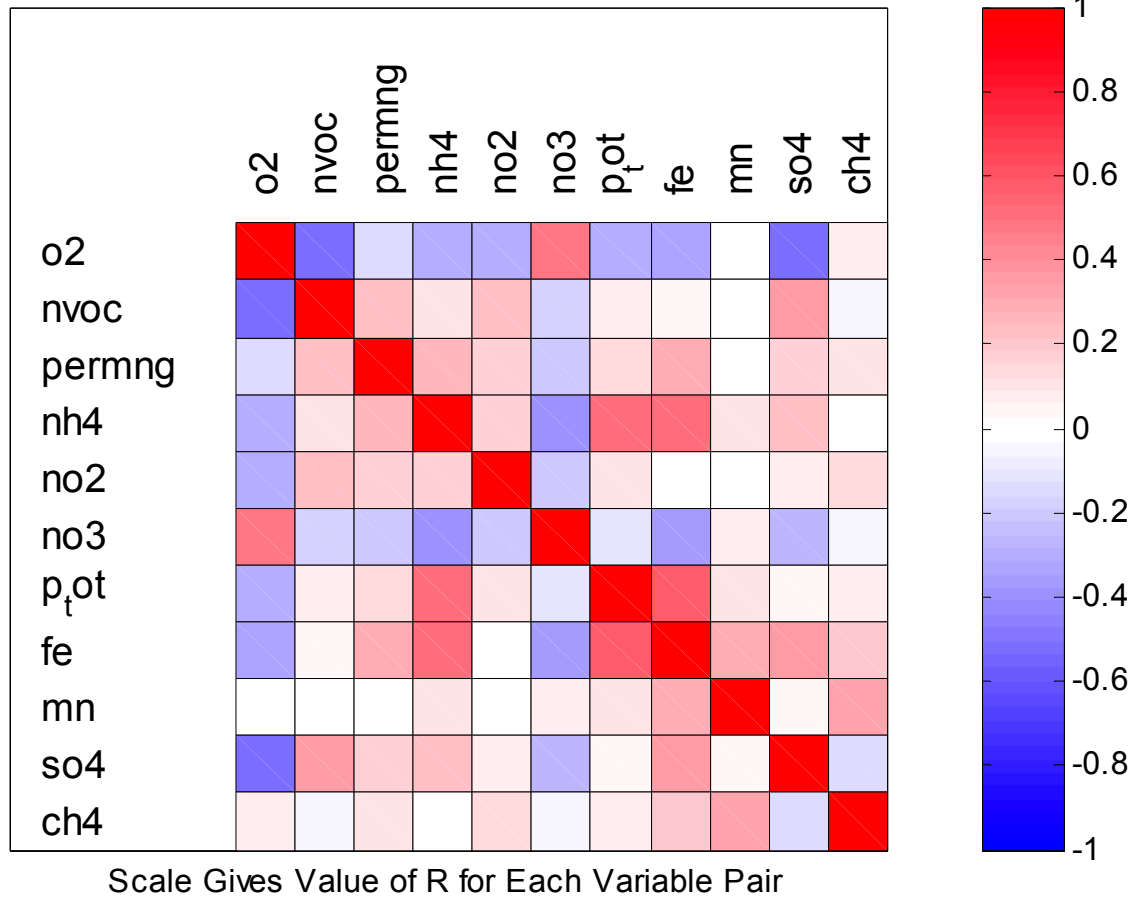
”Ikke Fund” Phenoxyssyrer-GRUMO, artesisk magasin:

Correlation Map, Variables in Original Order, outliers phen art



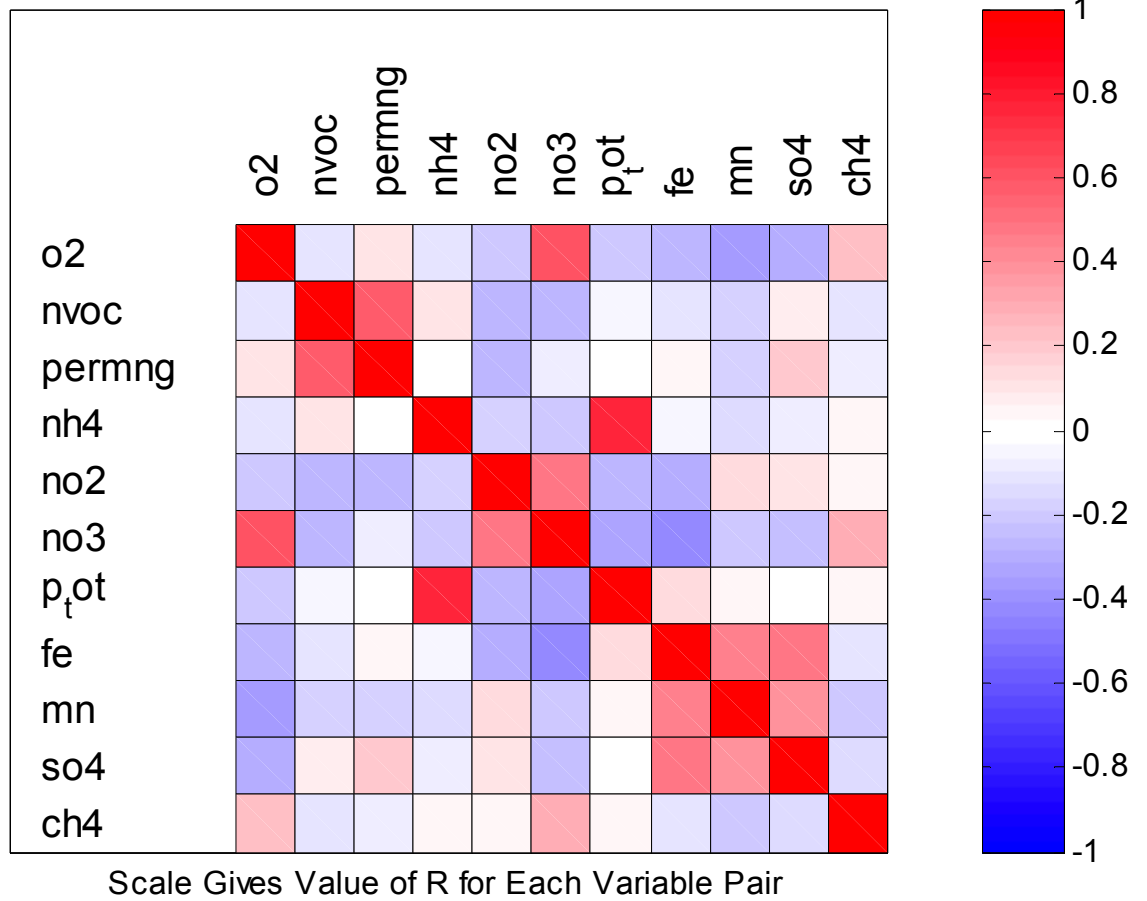
”Fund” Triaziner-GRUMO, frit grundvandsmagasin:

Correlation Map, Variables in Original Order, fund tria fri



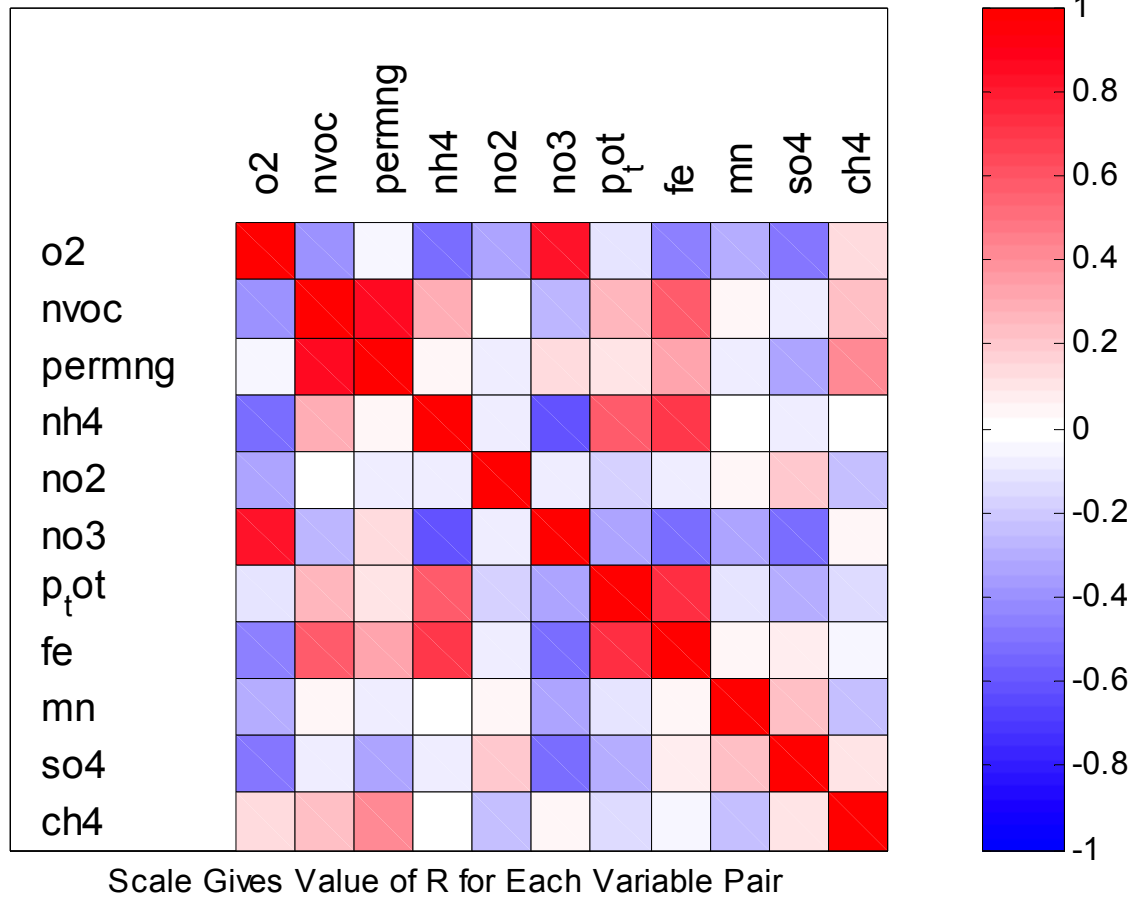
”Ikke Fund” Triaziner-GRUMO, frit grundvandsmagasin:

Correlation Map, Variables in Original Order, outliers tria fri



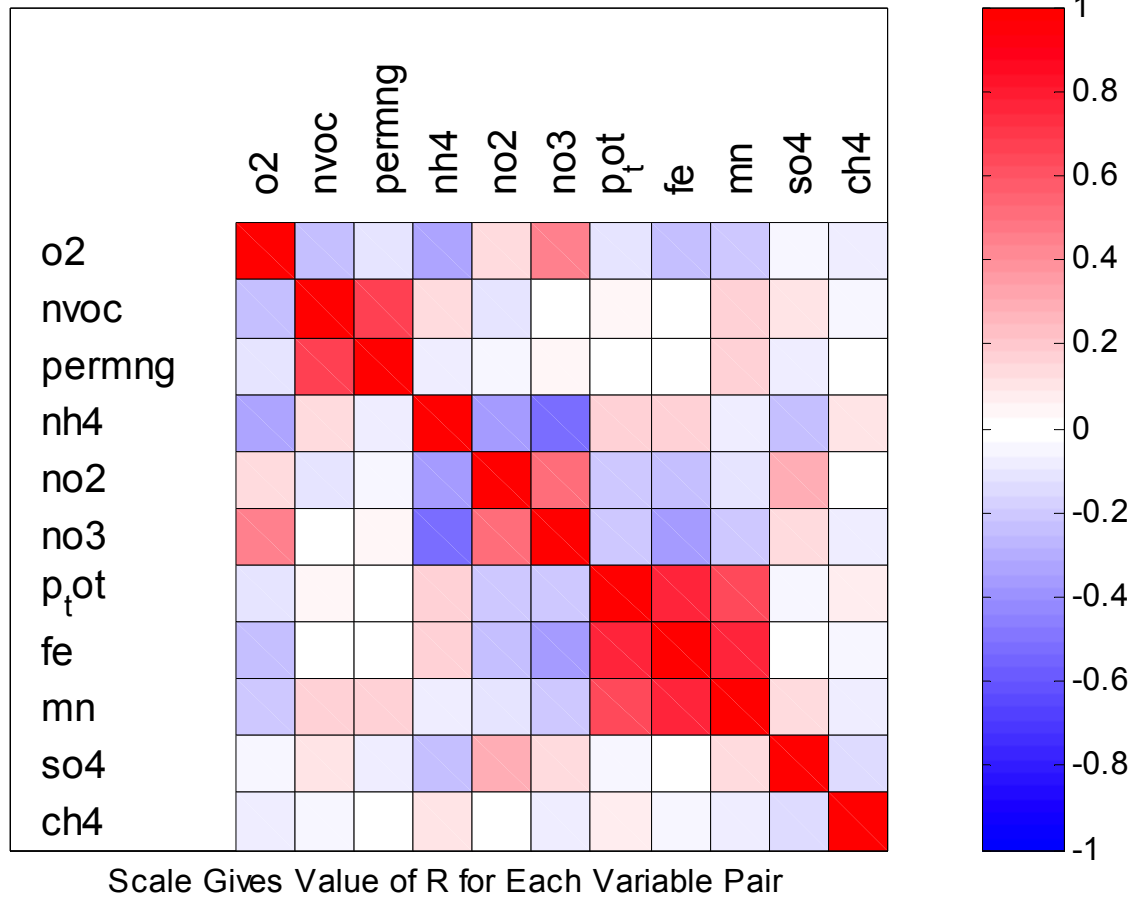
”Fund” Triaziner-GRUMO, artesisk grundvandsmagasin:

Correlation Map, Variables in Original Order, fund tria art



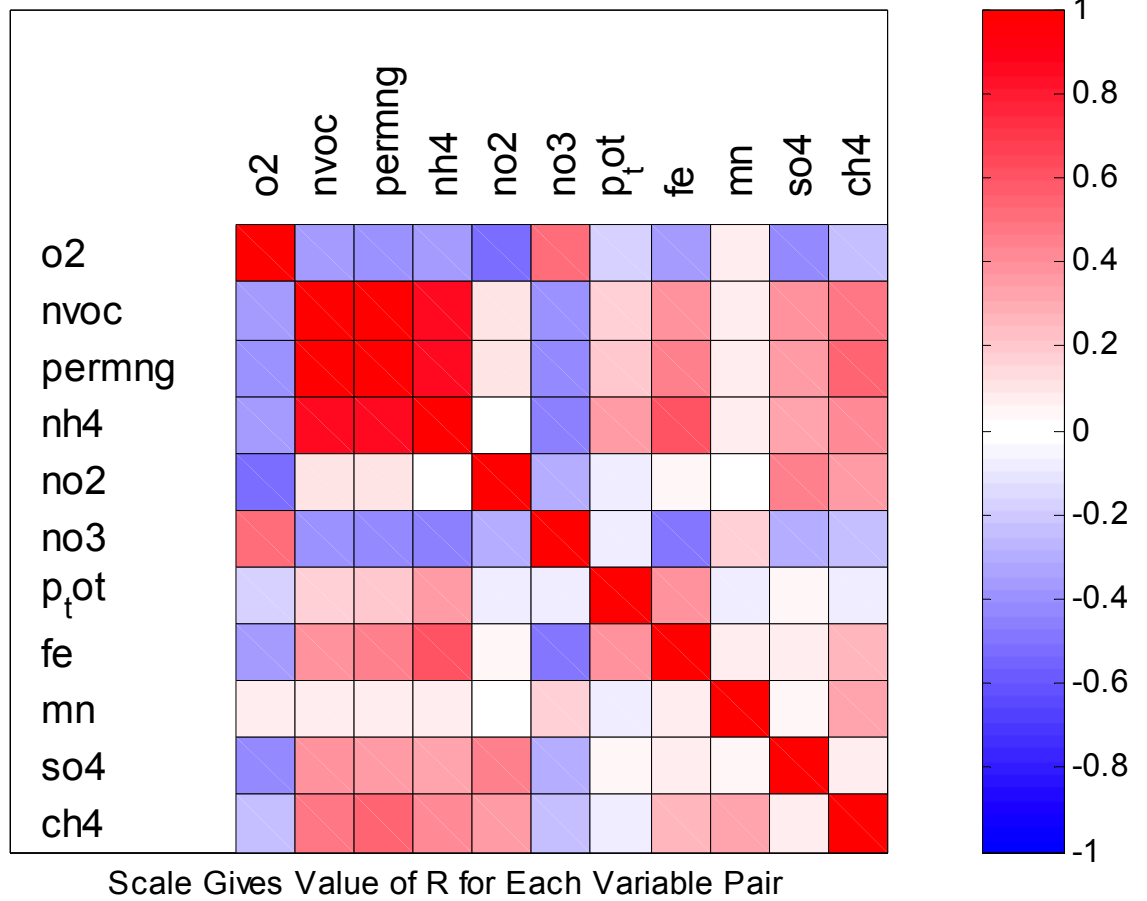
”Ikke Fund” Triaziner-GRUMO, artesisk grundvandsmagasin:

Correlation Map, Variables in Original Order, out tria art



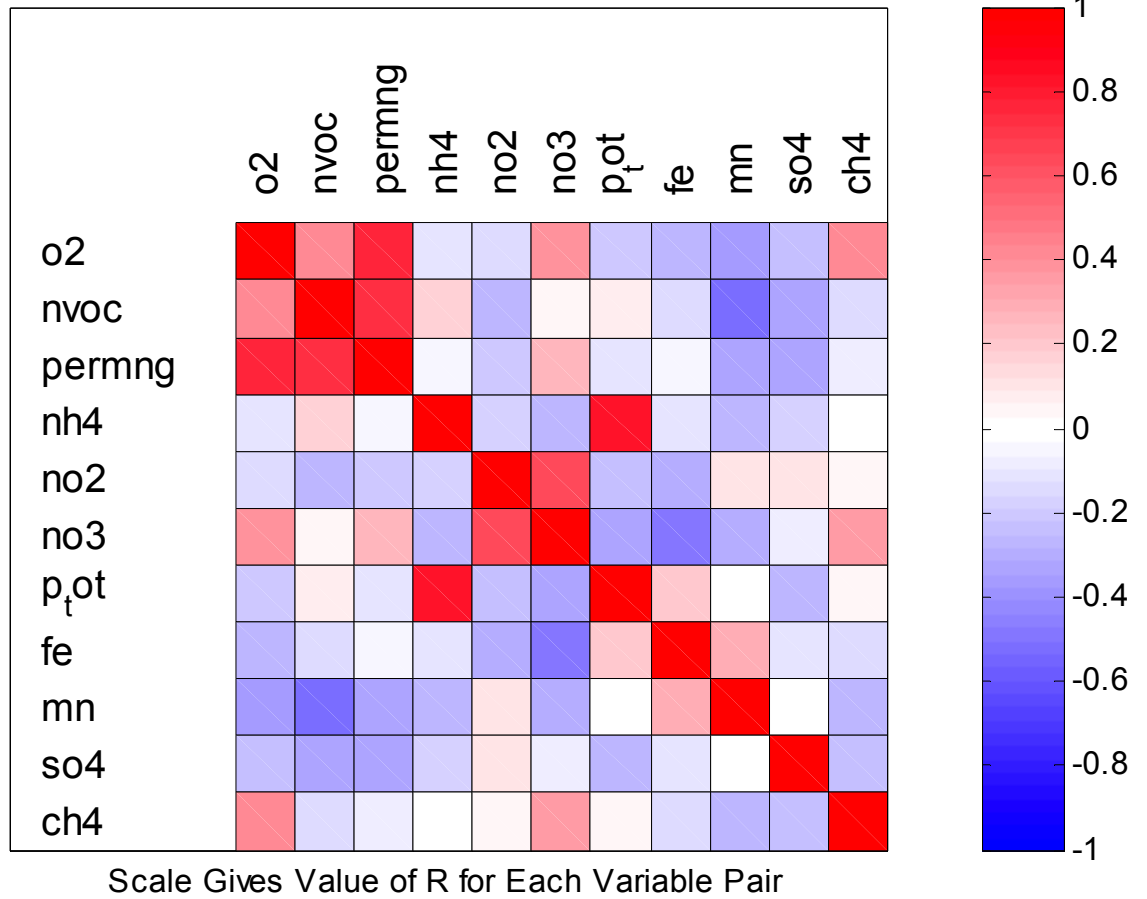
”Fund” BAM-GRUMO, frit grundvandsmagasin:

Correlation Map, Variables in Original Order, fund bam fri



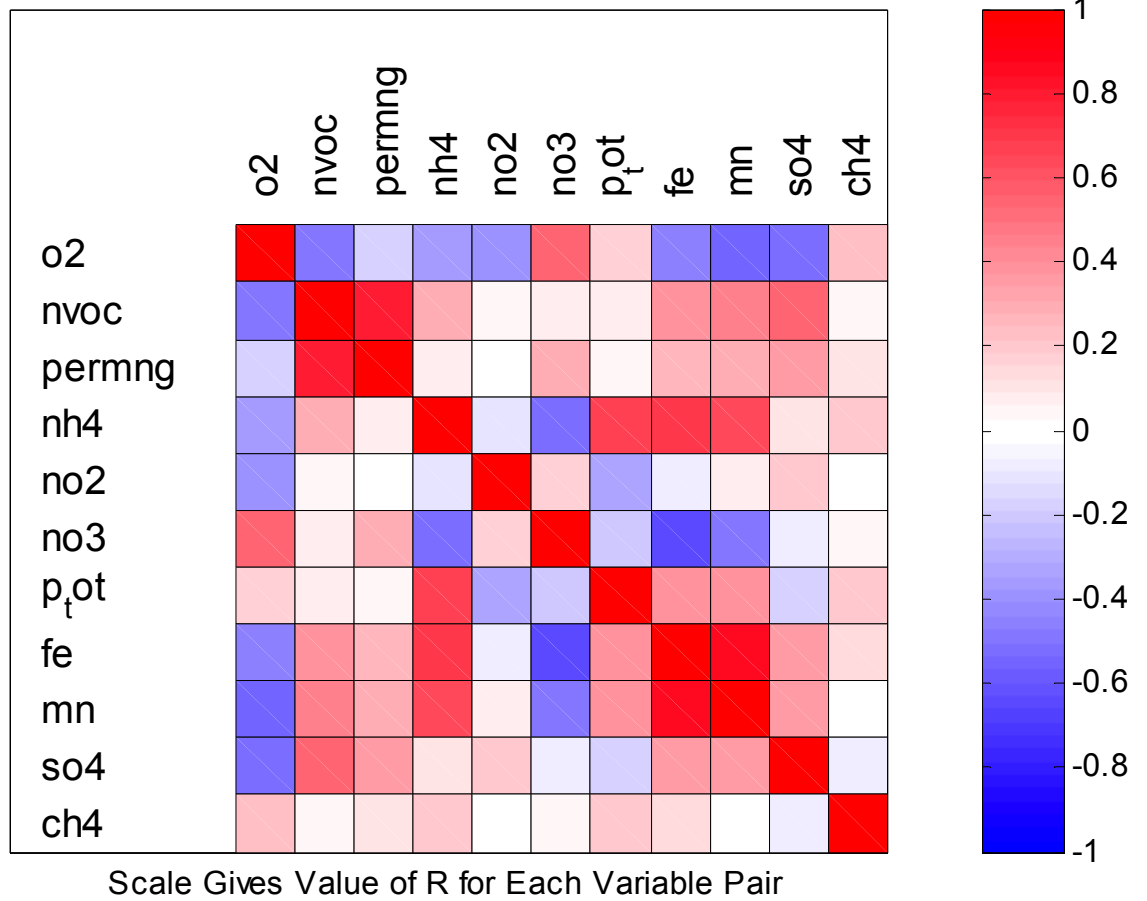
”Ikke Fund” BAM-GRUMO, frit grundvandsmagasin:

Correlation Map, Variables in Original Order, out bam fri



”Fund” BAM-GRUMO, artesisk grundvandsmagasin:

Correlation Map, Variables in Original Order, fund bam art



"Ikke Fund" BAM-GRUMO, artesisk grundvandsmagasin:

Correlation Map, Variables in Original Order, outliers bam art

