

En pesticidforurening – 15 år efter

Spredning, nedbrydning og akkumulation i jordsøjlen

Peter R. Jørgensen
GEO

Niels Henrik Spliid
Århus Universitet
Institut for Plantebeskyttelse og Skadedyr

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

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

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

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING	7
BAGGRUND OG FORMÅL	7
UNDERSØGELSEN	8
HOVEDKONKLUSIONER	8
PROJEKTRESULTATER	10
SUMMARY	13
BACKGROUND AND OBJECTIVES	13
THE STUDY	13
MAIN CONCLUSIONS	14
RESULTS FROM THE PROJECT	16
1 INDLEDNING	19
1.1 BAGGRUND OG NUVÆRENDE VIDENSGRUNDLAG	19
2 FORMÅL	21
3 LOKALITETSBEKRIVELSE	23
3.1 AREALANVENDELSE	23
3.2 TIDLIGERE UNDERSØGELSER	24
3.2.1 Geologi og grundvand	27
3.2.2 Pesticidundersøgelse, 1989	28
3.2.3 Pesticidforskningsprojekt, 1992-94	28
4 METODER	33
4.1 BØRINGER OG PRØVETAGNING	33
4.1.1 Gamle borer	33
4.1.2 Nye borer	33
4.2 ANALYSER	33
4.2.1 Hydrokemi og geokemi	33
4.2.2 Pesticider	34
4.2.3 Tritium og CFC	36
4.3 LABORATORIEFORSØG	37
4.3.1 Forsøgsmaterialer	37
4.3.2 Sorptionsforsøg	39
4.3.3 Udvaskningsforsøg	40
4.4 MODELLERING	41
4.4.1 Modelkode	41
4.4.2 Opsætning	41
4.4.3 Kalibrering af strømning og transport af tritium	42
4.4.4 Estimation af pesticidnedbrydning	43
4.4.5 Scenarieregninger	44
5 RESULTATER	47
5.1 FELTUNDERSØGELSER	47
5.1.1 Gamle og nye borer	47

5.1.2	<i>Hydrogeologi og datering med tritium og CFC</i>	49
5.1.3	<i>Grundvandskemi</i>	53
5.1.4	<i>Sprøjteoplysninger 2000-09</i>	55
5.1.5	<i>Pesticider</i>	56
5.1.6	<i>Pesticidmetabolitter</i>	65
5.2	LABORATORIEUNDERSØGELSER	67
5.2.1	<i>Sorptionsundersøgelser</i>	67
5.2.2	<i>Udvaskningsforsøg</i>	69
5.3	NUMERISK MODELLERING	75
5.3.1	<i>Modellering af tritiumprofiler</i>	75
5.3.2	<i>Modellering af tritium og nedbrydning af dichlorprop i forureningsfront</i>	80
5.3.3	<i>Scenarieregninger</i>	82
6	DISKUSSION	87
6.1	FORURENINGSTRUSLEN FRA VASKEPLADSEN OG PLANTAGEN	87
6.2	FORURENINGSSPREDNING OG AKKUMULATION	88
6.3	PESTICIDNEDBRYDNING	89
6.4	USIKKERHEDER	90
7	KONKLUSIONER	93
7.1	PESTICIDFORURENING	93
7.2	SPREDNING OG AKKUMULATION	94
7.3	NUMERISK MODELLERING	95
8	PERSPEKTIVERING	97
9	LITTERATUR	101
	BILAG A Boreprofiler	103
	BILAG B Karakterisering af forsøgsmateriale.....	117
	BILAG C Tritium og CFC analyser	119
	BILAG D Grundvandskemi	123
	BILAG E Pesticidanalyser, boringer	125
	BILAG F Sorptionsforsøg	129
	BILAG G Udvaskningsforsøg	133

Forord

Denne rapport omhandler undersøgelser, som i perioden 2007 – 2009 er gennemført af firmaet GEO og Århus Universitet, Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet, DJF. Projektet er finansieret med midler fra Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddelprogram (MST j. nr. 669-00100 (GEO), 669-00101 (ÅU)).

Peter R. Jørgensen fra GEO har været projektleder og herudover har deltaget seniorforsker Niels Henrik Spliid fra Århus Universitet, Det Jordbrugsvidenskabelige Fakultet, DJF.

Projektet er under sit forløb blevet fulgt af en følgegruppe med følgende sammensætning: Jørn Kirkegaard (Miljøstyrelsen, fmd.), Morten Thjellesen, Mikkel Aaman Sørensen (Miljøstyrelsen), Dean Jacobsen (Københavns Universitet), Carsten Petersen (Københavns Universitet), Søren Hansen (Københavns Universitet), Jørgen Jakobsen (tidl. forskningschef DJF, Forskningscenter Flakkebjerg), Peter Wiberg-Larsen (Århus Universitet), Ulrik Nørum (Århus Universitet), Hans Roust Thysen (Videncentret for Landbrug), Anders Baun (Danmarks Tekniske Universitet), Hans-Jørgen Albrechtsen (Danmarks Tekniske Universitet), Niels-Martin Frost (DuPont Danmark ApS), Jens Carl Streibig (Københavns Universitet), Torben Sonnenborg (GEUS) og Walter Brusch (GEUS).

Projektgruppen retter tak til seniorforsker Troels Laier (GEUS) for at have bidraget med grundvandskemiske analyser og feltanalyser af redoxforhold og pH i borer. Endvidere rettes tak til Hans-Jørgen Albrechtsen, Carsten Petersen, Walter Brusch, Morten Thjellesen, Jørgen Jakobsen og Dorte Moon Pade for gennemgang af rapporten og forslag til rettelser og forbedringer.

Sammenfatning

Baggrund og formål

Dette projekt følger op på en tidligere undersøgelse fra 1992-94 af en pesticidforurening med ukrudtsmidler i Skælskør frugtplantage og på en tilhørende vaskeplads til påfyldning og rengøring af sprøjteredskeer (Miljøstyrelsen 2001). Vaskepladsen har ikke været i brug siden omkring 1990/91, mens plantagen fortsat drives med regelret anvendelse af pesticider. På begge lokaliteter overlejrtes det primære grundvand af et godt 20 m tykt lag af moræneler. I morænelaget er der nedadrettet strømning og observeret sprækker samt indslag af tynde sandlag, som kan danne præferentielle strømningsveje til det underliggende grundvandsmagasin i området.

I den tidligere undersøgelse for 15 år siden blev jord- og vandprøver analyseret for phenoxyherbiciderne dichlorprop, mechlorprop (MCP), MCPA, 2,4-D og triazinerne simazin, atrazin og terbuthylazin.

På vaskepladsen blev der fundet høje "hot-spot" koncentrationer i gennemsnit knapt 600 µg/l, som sum af phenoxyherbiciderne dichlorprop og MCP. Disse var ledsaget af væsentligt lavere koncentrationer (under 10 µg/l) af primært simazin. Den påviste forekomst af høje punktkoncentrationer af phenoxyherbicider i kombination med lave diffuse koncentrationer af triaziner er rapporteret som hyppigt forekommende i andre forureningsundersøgelser af vaskepladser. I morænelersprofilen under "hot-spot" pesticidforekomsten blev der målt væsentligt lavere koncentrationer omkring drikkevandskravet (0,1 µg/l) af phenoxyherbiciderne og simazin ned til godt 20 m.u.t. samt i det underliggende grundvandsmagasin.

I det tilsvarende cirka 20 m tykke morænelersprofil i frugtplantagen blev der fundet væsentligt lavere koncentrationer end i "hot-spot" feltet på vaskepladsen. Fundene i frugtplantagen omfattede primært MCPA og simazin samt enkelte fund af MCP.

Formålet med gentagelsen af de tidligere undersøgelser i dette projekt er, at undersøge den forureningsudvikling på vaskepladsen og i plantagen, der er sket de sidste 15 år, siden den første undersøgelse, og derigennem få indtryk af varigheden af grundvandsforureningstruslen fra de to forureningskildetyper. Endvidere er det formålet at undersøge de egenskaber for pesticider og jord der evt. betinger akkumulation af pesticiderne i jordsøjlen samt den videre spredning til grundvandet og herunder problemstillinger i relation til forureningskortlægning og risikovurdering. Det er endvidere formålet at estimere størrelsen af pesticidnedbrydning i jordsøjlen på vaskepladsen, samt at vurdere udviklingen af pesticidindholdet i grundvandsmiljøet ved modelsimuleringer af scenarier med forskellig grundvandsstrømning og pesticidnedbrydning.

Undersøgelsen

De nye undersøgelser er udført i 2007/08 ved genanvendelse af de gamle boringer fra 1992 samt etablering af nye boringer. Den tidligere analysepakke er udvidet med bentazon, 2,6-dichlorobenzamid (BAM) samt metabolitter fra phenoxyherbicer og triaziner. Den nye undersøgelse har endvidere omfattet laboratorieforsøg med pesticiders sorption og mobilitet i jordmaterialet samt modelberegninger af forureningsscenarier.

Hovedkonklusioner

Forureningsstatus

- I plantagen sprøjtes der fortsat med MCPA og der er fundet uændret forekomst af stoffet i morænedæklaget i forhold til for 15 år siden med koncentrationer op til cirka 1 µg/l. Endvidere sker der fortsat spredning af residualt MCPP og der er fundet forekomst af BAM, selvom disse stoffer formentlig ikke har været anvendt i plantagen de sidste 10 år.
- Stoffet simazin er forsvundet fra grundvandet i plantagen efter sprøjtningen med stoffet er ophørt for 10 år siden. Dette tages primært som tegn på nedbrydning af simazin i jordsøjlen. Der er fundet lignende forsvinding og indikation for nedbrydning af simazin på vaskepladsen.
- På vaskepladsen findes der fortsat høje koncentrationer af phenoxyherbicerne dichlorprop og MCPP (sum-koncentrationer omkring 150 µg/l) i punktkildens "hot-spot" selvom det er 20-50 år siden, at pesticidforureningen er sket. De høje koncentrationer af phenoxyherbicerne ledsages af lavere koncentrationer < 20 µg/l af primært bentazon og BAM.
- Forureningen med phenoxyherbicerne i det primære grundvand under vaskepladsen er lille og næsten uændret i forhold til for 15 år siden, mens forureningen med simazin er ophørt. Blandt de ikke tidligere undersøgte stoffer er der nu tillige målt forurening med bentazon og BAM i grundvandsmagasinet.

Spredning og akkumulation

- Undersøgelserne viser, at pesticidforureningen både nær terræn og i dybden er heterogent fordelt med observerede store koncentrationsspring mellem tæt liggende boringer. Dette kan dels henføres til en skarp afgrænsning af pesticidspild på vaskepladsen og dels til forureningsspredning gennem sprækker og tynde sandlag i morænedæklaget generelt, der danner snævre transportveje til det underliggende grundvandsmagasin.
- Pesticidforureningen i grundvandsmagasinet har ikke kunnet følges som et sammenhængende vertikalt forureningsprofil i boringsfiltrene gennem det overliggende morænelerslag. Dette skyldes formentlig forureningstransport i sprækkerne og andre præferentielle strømningssveje udenom boringsfiltrene, hvilket forventes at repræsentere et generelt undersøgelsesteknisk problem i moræneler.

- Både heterogeniteten i forureningsspild og strømningsveje betyder, at der er væsentlig risiko for at overse eller fejlvurdere omfanget af spild og nedtrængende forurening med mindre der anvendes et væsentligt tættere net af boringer end der normalt anvendes i forureningsundersøgelser.
- De høje "hot-spot" koncentrationer af phenoxyherbicider på vaskepladsen er akkumuleret i den finkornede morænematrix øverst i den reducerede zone af moræneprofilet. Akkumulationen i morænematrixen er sket ved indtrængning af de nedvaskede pesticider ved diffusion og forceret strømning fra sprækker og bioporer. Undersøgelsen viser, at der er sket ringe vertikal bevægelse af denne akkumulerede forureningsforekomst i matrix de sidste 15 år. Den manglende bevægelse skyldes (1) at porevandet i morænematrixen er næsten immobilt, (2) forekomsten af små vertikale hydrauliske gradienter gennem morænedæklaget og (3) nedbrydning (langsom under de reducerende porevandsforhold).
- Undersøgelsen viser endvidere, at der sker spredning af lave pesticidkoncentrationer fra "hot-spot" forureningsforekomsten i matrix til det dybere moræneler og underliggende grundvand. Spredningen, der tilsyneladende er uændret i forhold til for 15 år siden, sker formentlig gennem sprækker o.l. De målte lave spredningskoncentrationer er i overensstemmelse med, at transporten fra "hot-spot" feltet er begrænset af langsom diffusion af pesticiderne fra lermatrixen tilbage til de gennemgående sprækker, men kan ikke udelukkes også at skyldes problemer med at ramme sprækker og andre snævre transportveje med forekomst af høje koncentrationer i den heterogene forureningsspredning.
- Fordi de observerede sprække- og redoxforhold samt den meget ringe strømning i matrix repræsenterer generelle træk for moræneler og samtidig er bestemmende for forureningsudviklingen, forventes forureningsbilledet på vaskepladsen, at repræsentere et typisk billede for residuale pesticidforureningskilder på moræneler med en vis lertykkelse og kildestyrke.
- Undersøgelsen viser at pesticidakkumulation på grund af forventet langsomt reversibel kemisk binding til jordmaterialet ikke udgør en vigtig proces i morænedæklaget på vaskepladsen.
- Endelig indikerer den skete transport af pesticiderne til grundvandet på trods af stor lertykkelse og lille grundvandsdannelse, at lertykkelsen i sig selv ikke er et sikkert mål for den naturlige grundvandsbeskyttelse.

Pesticidnedbrydning

- Kortlægningen af pesticidforbrug i frugtplantagen viser, at phenoxy syrerne dichlorprop, MCPP, MCPA og 2,4-D alle har været anvendt i ret store mængder, mens det hovedsageligt er MCPP og dichlorprop der er fundet i høje koncentrationer i grundvandet, og dette kun på vaskepladsen. Dette kan indikere at nedbrydningshastigheden for MCPA og 2,4-D er hurtigere end for dichlorprop og MCPP.

- Kortlægning indikerer en tilsvarende relativ hurtig nedbrydning af simazin og terbuthylazin, der været anvendt i større mængder end phenoxyzyrerne, men som tilsyneladende stort set er væk i både frugtplantagen og på vaskepladsen.
- I borerne på vaskepladsen er der fundet indikation for nedbrydning af dichlorprop og/eller MCPP ud fra relativt høje indhold af metabolitstofferne 2-CPP og 4-CPP. De vedblivende høje "hot-spot" koncentrationer af dichlorprop og MCPP indikerer dog at nedbrydningen sker meget langsomt i den anaerobe del af profilet.
- På baggrund af undersøgelsens resultater forventes forureningskilder i moræneprofiler med særligt dichlorprop, MCPP, bentazon og BAM, at kunne eksistere som langvarige forureningskilder i jord og vandmiljøet.

Numerisk modellering

- Forsøg på simulering af den observerede udvikling i tritium og pesticiddata over de sidste 15 år vha. en fælles modelopsætning for alle de indsamlede tritium- og pesticiddata, er ikke lykkedes. Dette skyldes manglende data for variabiliteten af hydrauliske parametre i moræneprofilerne samt sandsynligvis forskellige udvaskningsmekanismer for tritium og pesticidspild, hvor sidstnævnte formentlig er påvirket af forceret nedvaskning ved vandtilførsel under afvaskningen af sprøjteredskaberne, hvilket ikke er medtaget i modelbeskrivelsen
- På baggrund af en tilnærmet transportmodel, er der estimeret en nedbrydning for dichlorprop med $t_{1/2} = 1 - 5$ år for de anaerobe forhold i forureningsfronten på vaskepladsen. Bestemmelsen er usikker da det som vigtig forudsætning ikke er lykkedes at simulere det overliggende koncentrationsprofil, formentlig bl.a. på grund af den nævnte forcerede nedvaskning.
- Scenariestimuleringer viser, at grundvandspåvirkningen med dichlorprop og lignende stoffer, vil variere væsentligt imellem områder med forskellig grundvandsdannelse i et grundvandsopland selvom der er konstant lertykkelse. Scenarieberegningerne viser hermed betydningen af at inddrage kortlægningsdata for størrelsen af grundvandsdannelsen med samme vægt som lertykkelsen ved bestemmelse af grundvandets naturlige sårbarhed.

Projektresultater

Grundvandsmonitoring i plantagen

I plantagen blev der i 1993/94 gjort sporadiske pesticidfund af primært MCPA og simazin i lave koncentrationer omkring eller under drikkevandskravet (0,1 µg/l) i hele morænelaget. Der blev endvidere fundet MCPP i et enkelt boringsfiler øverst i morænelaget samt i udvaskningsforsøg med intakte jordsøjler fra tilsvarende dybde.

I 2007/08 er den væsentligste forandring siden 1993/94, at simazin er forsvundet og der udover fortsat forekomst af MCPA er målt hyppigere forekomst af MCPP. Forandringen er for de to første stoffers vedkommende i

overensstemmelse med de oplyste ændringer i sprøjtningen i plantagen, hvor simazin er blevet udfaset, mens der fortsat er et forbrug af MCPA. Stigningen af MCPP kan skyldes fortsat spredning af residuale forekomster fra tidligere forbrug af stoffet.

Grundvandsmonitoring på vaskepladsen

På vaskepladsen blev der i 1993/94 målt en "hot-spot" forureningsfront ned til boringsfilteret i 5 - 7 m.u.t. med sumkoncentrationer af primært dichlorprop og MCPP op til 1 mg/l samt lave ledsagende koncentrationer af simazin, terbuthylazin (triaziner) og MCPA. Under forureningsfronten fandtes sporadisk forekomst af lave koncentrationer omkring drikkevandskravet af de samme stoffer ned til områdets primære grundvandsmagasin i cirka 23 m dybde.

De nye undersøgelser viser, at forureningsfronten på vaskepladsen stadig er beliggende omkring 5-7 m.u.t. Koncentrationerne af dichlorprop i fronten er faldet til cirka 1/10, mens koncentrationen af MCPP ligger indenfor den målte variationsbredde i 1993/94. I de underliggende filtre er koncentrationerne og fundhyppigheden af dichlorprop og MCPP på samme niveau som i 1993/94, mens både fundhyppighed og koncentrationer generelt er faldet for MCPA og særligt simazin. For simazin svarer dette til den målte udvikling i plantagen og tyder på nedbrydning af stoffet. Udover de pesticider der indgik i den oprindelige undersøgelse er der fundet bentazon, 2,4-Dichlorobenzamid (BAM) samt en række metabolitter fra nedbrydning af primært phenoxyherbicider i hele morænelerslaget, men med maksimum værdier i forureningsfronten.

Analyseresultaterne fra de nye boringer viser samme beliggenhed og sammensætning af forureningsfronten som de gamle boringer, men koncentrationerne af dichlorprop og MCPP er lavere. Målingerne i de nye boringer er foretaget 1 - 2 m fra de gamle boringer og koncentrationsforskellen vurderes at skyldes rumlig variation i forureningsstyrken.

Den lille vertikale bevægelse af forureningsfronten på vaskepladsen skyldes dels at pesticiderne findes akkumuleret i morænenes lermatrix, hvor der stort ikke er strømning pga. lav hydraulisk ledningsevne samt forekomsten af små hydrauliske gradienter. Alligevel er der pesticidforurening i grundvandsmagasinet under vaskepladsen og dette tilmed uden at forureningen har kunnet følges som et sammenhængende profil ned gennem det overliggende lerlag. Dette kan skyldes at pesticidtransporten stedvist sker ved sprækkestrømning uden om boringsfiltrene, hvilket støttes af undersøgelsens CFC dateringer, der ikke viser en klar tendens til, at vand fra boringsfiltrene i større dybde har stigende alder, men derimod synes at være betingede af om filtrene tilfældigvis er placeret i matrix med gammelt porevand eller tæt ved sprækker med yngre porevand.

Sorptionsforsøg og mobilitet

Muligheden for pesticidakkumulation i jordfasen pga. kinetisk begrænset desorption af bundne pesticidstoffer på jordmaterialet er undersøgt vha. sorptions- og udvaskningsforsøg med jordmaterialer fra vaskepladsen. Sorptionsforsøgene blev udført med stofferne simazin, 2,6-dichlobenzamid og MCPP. Forsøgene viser, at bindingen i alt væsentligt kan beskrives som ligevægtssorption, hvorved der ikke forventes væsentlig immobilisering og akkumulation af pesticider pga. af kinetisk begrænset desorption. Denne

konklusion blev efterprøvet for den samlede pesticidanalysepakke vha. udvaskningsforsøg med intakte jordsøjler af morænematrix udtaget fra forureningsfronten.

Udvaskningsforsøgene blev udført i tre trin ved perkolation med hhv. grundvand, askorbinsyreopløsning og til sidst methanol mhp. sekventiel mobilisering af hhv. opløst/løst bundet pesticid, hårdt bundet pesticid til mineraler, samt hårdt bundet pesticid til organisk stof. Bortset fra en mindre fraktion af stoffet 2,4 dichlorphenol, der først blev mobiliseret ved udvaskningen med methanol, skete størstedelen af den samlede udvaskning i trin 1, dvs. ved perkolation med grundvand. Efter udvaskningen er der fundet sporadiske indhold af 2,4-D, terbuthylazin og simazin, som ikke blev målt i udvaskningen, hvilket kan være indikation for en fastere binding af restindhold af disse stoffer på jordmaterialet.

Udvaskningsforsøgene bekræfter med disse mindre undtagelser dermed at forureningsfronten i stor udstrækning er akkumuleret som mobile stoffer i porevandet i lermatrix, hvor den naturlige strømning som nævnt er meget lille. Den dybe spredning af de akkumulerede pesticider i fronten er derfor i høj grad kontrolleret af langsom diffusion af pesticiderne (under hensyntagen til overvejende ligevægtsbinding) til formentlig strømningsaktive sprækker gennem fronten.

Modellering

Der er udført modellering af undersøgelsens tritiumprofiler fra 1993 og 2007 mhp. kalibrering af en transportmodel (FRAC3Dvs) til vurderinger af pesticidnedbrydningen og udførelse af scenarieberegninger.

Kalibreringen af modellen er kun lykkedes delvist og uden, at der har kunnet etableres en konsistent fælles modelbeskrivelse for tritium og pesticidindholdet i undersøgelsens borer. Den manglende konsistens kan skyldes at pesticiderne er selektivt nedvasket ved forceret makroporestrømning i forbindelse afvaskningen af sprøjteredskaberne på vaskepladsen, hvilket ikke dækkes af det anvendte datasæt og modelopsætningen. Ud fra en tilnærmet modellering er det estimeret, at koncentrationsfaldet af dichlorprop i forureningsfronten på vaskepladsen fra 1993/94-2007 svarer til nedbrydning af stoffet med en halveringstid, $t_{1/2} = 1 - 5$ år. Bestemmelsen er usikker da det som vigtig forudsætning ikke er lykkedes at simulere det overliggende koncentrationsprofil.

På basis af de estimerede nedbrydningsrater samt hydrauliske parametre der vurderes at være repræsentative for sprækket moræneler, er der foretaget scenarieberegninger af grundvandspåvirkningen fra en pesticidpunktkilde med dichlorprop. Scenarieberegningerne indikerer, at der for ens lertykkelse vil være markant forskel på grundvandspåvirkningen ved normalt forekommende forskelle i grundvandsdannelse under morænedæklag. For en simuleret lertykkelse på 16 m indikerer modelleringen at pesticidforureningen på vaskepladsen i undersøgelsen, vil kunne udgøre en betydelig grundvandstrussel i deloplande med stor grundvandsdannelse (>120 mm), mens påvirkningen er ringe ved lille grundvandsdannelse (20 mm).

Summary

Background and objectives

This study repeats a former study from 1992-94 of groundwater pollution in Skælskør orchard (Skælskør Frugtplantage) and an associated machinery yard for cleaning spraying equipment (pesticide point source). The machinery yard has not been in use since 1990/91, while the orchard is still in use and follows the recommended use of pesticides. At both sites the main aquifer of the area is overlain by approximately 20 m of clayey till, in which there is a downward groundwater flow and in which fractures and thin sand layers have been observed as potential preferential flow paths to the main aquifer.

In the former study 15 years ago, soil and groundwater samples were analyzed for the pesticides dichlorprop, mecoprop (MCP), 2,4-D, MCPA (phenoxyherbicides) and atrazine, simazine and terbuthylazine (triazines).

At the machinery yard hot-spot concentrations of dichlorprop and MCP were found in the upper third of the clayey till layer with mean sum values of approximately 600 µg/L. These were accompanied by significantly lower concentrations below 10 µg/L of mainly simazine. Occurrence of high hot-spot concentrations of phenoxyherbicides accompanied by low diffuse concentrations of triazines have frequently been reported from other pesticide point source pollution sites. In the clayey till layer underneath the hot spot there were much lower concentrations near the drinking water standard (0.1 µg/L) of the phenoxyherbicides and simazine down to more than 20 m depth and in the underlying aquifer.

In the corresponding 20 m thick clayey till layer of the orchard significantly lower concentrations were found than in the hot-spot area of the machinery yard. The findings in the orchard are mainly MCPA and simazine together with isolated findings of MCP.

The aim of repeating the former investigations is to study the development of the pesticide pollution in the orchard and machinery yard since the first investigation 15 years ago. The objective is furthermore to study the properties for the pesticides and soil which govern accumulation in the soil column and transport to the groundwater. It is finally the aim to estimate the rate of pesticide degradation in the soil column at the machinery yard and evaluate the development of pesticides in the groundwater environment by model simulation of scenarios with various groundwater flow and pesticide degradation.

The study

The new investigation has been carried out by re-using the old monitoring wells from the former investigation together with new wells established in the current project. The former package of analyses was extended with the pesticides bentazone, 2,6-dichlorobenzamide (BAM) and metabolites from phenoxyherbicides and triazines, which occur as common pollutants in

national groundwater monitoring. The new investigation has furthermore included laboratory studies of pesticide sorption, sorption kinetics and mobility together with model simulation of pollution scenarios.

Main conclusions

State of pollution

- In the orchard the pesticide MCPA is still used and has been found with the same low concentrations below 1 µg/L in the clayey aquitard as 15 years ago. Furthermore, there is continued occurrence of MCPP and high frequency of BAM with slightly lower concentrations in the aquitard although these compounds have not been applied in the orchard during the last 10 years.
- The pesticide simazine has disappeared from the aquitard in the orchard after it has not been used during the last 10 years. This may indicate degradation of the compound in the aquitard. There is similar disappearance of simazine from the aquitard in the machinery yard, which is also taken as an indication of degradation.
- There is a continued occurrence of hot-spot concentrations of dichlorprop and MCPP in the upper aquitard in the machinery yard, despite it is 20 – 50 years ago the pollution occurred. The high concentrations of the phenoxyherbicides (approximate sum 150 µg/L) are accompanied by lower concentrations (< 20 µg/L) of mainly bentazone and BAM.
- The pollution with phenoxyherbicides in the aquifer underneath the machinery yard is small and mainly unchanged from 15 years ago. Among the pesticides which were not analyzed for in the previous investigation, there is also pollution in the aquifer with bentazone and BAM.

Transport and accumulation

- The investigation shows that the pesticide pollution both near the ground surface and at depth in the aquitard is heterogeneously distributed with big differences in pesticide concentration between closely spaced monitoring wells. This is due to both a local character of the pesticide spills and contaminant transport along narrow transport paths through the aquitard into underlying groundwater.
- It has not been possible to trace the pesticide migration from the hot-spot pesticide accumulation to the underlying aquifer as a continuous contamination profile in the aquitard with the monitoring wells. This is likely due to by-pass of the well screens by pesticide migration along fractures. This is expected to represent a general problem in fractured clayey till where it may complicate contaminant mapping and reliable vertical delineation of contaminant spreading.
- Both the local character of pesticide spills and the narrow transport paths mean that there is a significant risk of overlooking or misinterpreting the extent of downward moving pollution unless a significantly higher number of investigation wells are being used than traditionally in the case with point source pollution investigations.

- The high pesticide hot-spot concentrations in the machinery yard are accumulated in the fine grained clay matrix in the upper part of the reduced zone in the aquitard. This accumulation has occurred from flow and diffusion into the matrix of the spilled pesticides from fractures and biopores. There has been nearly no vertical migration of the accumulated hot-spot pesticides during the previous 15 years. The lack of migration is due to (1) the very low hydraulic conductivity of the matrix, (2) occurrence of small vertical hydraulic gradients in the aquitard and (3) pesticide degradation (very slow for phenoxyherbicides in the reduced pore water).
- There has been observed vertical migration of only low pesticide concentrations near the drinking water standard (0.1 µg/L) from the hot-spot pesticide accumulation to the underlying aquifer. These concentrations are nearly unchanged from 15 years ago and are likely due to vertical transport along the observed fractures of the aquitard. The low concentration of the migration is most likely due to diffusion control of the exchange between the fractures and the accumulated high hot-spot concentrations in the matrix. However, the low concentrations may also be an artifact due to lacking intersection between widely spaced transportation along fractures of high pesticide concentrations with the monitoring wells.
- The observed distribution of pesticide hot-spot occurrence in the upper reduced aquitard combined with long-term migration of low pesticide concentrations into the underlying aquifer is expected to represent a general pattern for residual pesticide spills in clayey till aquitards given a certain aquitard thickness and contaminant source strength. This is due to a general occurrence in clayey till aquitards of the observed governing vertical profile of redox conditions, fractures and matrix properties as observed in the machinery yard.
- The investigations of pesticide accumulation by strong chemical adsorption to the soil materials have revealed that the pesticide adsorption can overall be described as simple linear equilibrium adsorption. Therefore there is no expected immobilization or accumulation of pesticides due to kinetically limited desorption.
- Eventually, the observed transport of pesticides into the groundwater underneath more than 20 m aquitard despite the low groundwater recharge of the point source site suggests that aquitard thickness is not by itself a safe measure of natural groundwater protection.

Pesticide degradation

- The mapping of historic pesticide application in the orchard shows that the phenoxyherbicides dichlorprop, MCPP, MCPA and 2,4-D have all been applied in large quantities, while it is mainly MCPP and dichlorprop which have been found in the groundwater in high concentrations, and only in the machinery yard. This suggests that the degradation rates for MCPA and 2,4-D are higher than for dichlorprop and MCPP.
- The mapping correspondingly indicates higher degradation rates for simazine and terbuthylazine, which have both been applied in larger

amounts than the phenoxyherbicides but have now disappeared from the groundwater in both the orchard and the machinery yard.

- In the monitoring wells of the machinery yard direct evidence of degradation of dichlorprop and/or MCPP is provided by findings of relative high concentrations of the metabolites 2-CPP and 4-CPP. The sustained high concentrations of the primary products since the last investigation 15 years ago, however, indicate that this degradation is slow.
- On the basis of the results of the investigation it is expected that pesticide point source pollutions of especially dichlorprop, MCPP, bentazone and BAM in clayey till aquitards may persist as long-lasting potential groundwater pollution threats.

Numerical modeling

- Attempts to simulate the old and new pesticide and tritium data using one general numerical model, has not been achieved. This is caused by lack of data for the heterogeneity of hydraulic parameters and different transport mechanisms of tritium and pesticide transport, where the latter probably has been affected by forced leaching with water added to the flow system from cleaning of the spraying equipment in the machinery yard, which has not been included in the model description.
- Using a simplified transport model a half life degradation $t_{1/2} = 1-5$ years has been estimated for the anaerobic condition in the hot-spot pollution in the machinery yard. This estimate, however, is highly uncertain because it has not been possible to simulate the overlying vertical concentration profile for the pesticide correctly.
- Generalized scenario simulations reveal that groundwater concentrations with dichlorprop, and similar compounds, will vary significantly between areas with different groundwater recharge in groundwater catchments even if the thickness of the overlying till aquitard is constant. Thereby the simulations suggest that mapping data of the groundwater recharge are equally important for delineation of the natural groundwater vulnerability as the thickness of the clay aquitard.

Results from the project

Groundwater monitoring in the orchard

In the orchard there were in 1993/94 pesticide findings of MCPA and simazine in low concentrations near the drinking water standard ($0.1 \mu\text{g/L}$) throughout the aquitard. Moreover MCPP was found in a single screen and in eluate from leaching experiments using intact columns collected from the upper 2-6 m of the aquitard.

In 2007/08 the main change since the earlier monitoring was that simazine had disappeared and that MCPP was occurring more frequently than before. The disappearance of simazine and continued occurrence of MCPA is in agreement with the pesticide application, which has not included simazine in

the last 10 years, while MCPA is still being used. The increase of the MCPP may be indicating continued spreading of residual MCPP in the soil column.

Groundwater monitoring in the machinery yard

In the machinery yard there was in 1993/94 hot-spot occurrence of pesticides down to 5-7 m depth, with concentrations of dichlorprop and MCPP up to 1 mg/L, accompanied by lower concentrations of simazine, terbutylazine and MCPA. At greater depth, down to the main aquifer at 23 m depth, the same compounds were found as in the front, but these occurred sporadically and in lower concentrations near the drinking water standard.

The new investigation in 2007 revealed that the pollution front is still occurring at 5-7 m depth. Concentrations of dichlorprop in the front have decreased to approximately 1/10 of the former values, while the concentrations of MCPP are within the range which was measured in 1993/94. Hence, decline of MCPP concentrations is uncertain. In the monitoring well screens below the pollution front the concentrations and frequency of dichlorprop and MCPP are at the same level as in 1993/94, while MCPA and simazine concentrations have decreased or disappeared. The disappearance of simazine is corroboration with the finding in the orchard and indicates degradation of the compound. Among the new pesticides analyzed for in 2007 bentazone and 2,6-dichlorobenzamide were found together with metabolites primarily from degradation of phenoxyherbicides.

The results from the new monitoring wells reveal the same vertical position of a hot-spot pollution front composed from the same compounds as in the old wells; however, concentrations of dichlorprop and MCPP are lower, which can be explained as a result of spatial variability in the pesticide spill.

The limited vertical migration of the pollution front over the last 15 years may be due to a combination of pesticide accumulation in the clayey matrix by matrix diffusion from fractures, the small vertical hydraulic gradients in the till and biodegradation. Although there are pesticides exceeding the drinking water standard in the main aquifer, they have not been observed in a continuous profile in the overlying aquitard. This is expected to be the result of fracture flow paths which bypass the monitoring screens in the till.

Occurrence of fractures in the till has been shown in both the orchard and in the machinery yard. Active flow in the fractures is indicated by CFC-dating of the groundwater, which shows no clear trend toward older water in deeper monitoring screens. The occurrence of by-pass flow in the fractures is also indicated from the finding that the groundwater below the till is among the youngest in the observed geological profile. Bypass transport can moreover explain the sporadic pesticide findings in lower monitoring screens without the pesticides having been found in the above-mentioned screens.

Sorption experiments and mobility

The possibility of pesticide accumulation in the soil due to kinetic sorption was investigated from sorption and leaching experiments using soil materials from the wells in the machinery yard. The sorption experiments were carried out with the compounds simazine, 2,6-dichlorobenzamid, BAM and MCPP. The experiments show that the sorption can be described mainly as equilibrium sorption and that there is no significant accumulation of the compounds by kinetic adsorption processes.

This conclusion was tested further by the leaching experiments, which were using intact soil columns collected from the pollution front. The columns were treated with sequential percolation using groundwater, ascorbic acids and methanol in order to mobilize dissolved/loosely sorbed pesticide, tightly sorbed pesticide to minerals and tightly sorbed pesticides to organic matter, respectively. Except for minor fractions of simazine, terbuthylazine and the metabolite 2,4-dichlorophenol, which were only mobilized with methanol, the majority of the leaching occurred with percolation of groundwater. The leaching experiments thereby confirm that the mass in the pollution front is accumulated in the pore water of the clayey matrix, where the natural flow is very small. The vertical migration of the front is therefore limited by very slow flow in the matrix and diffusion from the matrix into the active fractures which intersects the pesticide hot-spot.

Modeling

Modeling was carried out of tritium profiles collected in 1993 and 2007 from the orchard and machinery yard in order to calibrate a transport model (FRAC3Dvs) for evaluation of pesticide degradation and scenarios of groundwater pollution.

The calibration of the model was only partly successful, and a mutual model description for the tritium and pesticides in the monitoring wells could not be established. The lack of consistency in transport description between the two compounds may be caused by occurrence of selective leaching of the pesticides into the till aquitard by macropore flow, which may have been repeatedly forced active during washing of spraying tools in the machinery yard. This was not covered by the data and model set-up. By using a coarsely approximated transport model, it was estimated that the measured decline of concentration of dichlorprop from 1993/94 in the pollution front corresponds to degradation with a half life time, $t_{1/2} = 1.1-5$ years.

By using the estimated half lives and representative hydraulic parameters for fractured clayey till, scenario simulations were carried out in order to evaluate the impact on groundwater from point source pollution with dichlorprop. The calculations revealed that for equal aquitard thickness there is significant difference in groundwater pollution within a normal span of groundwater recharge in sub-areas of groundwater catchments. For an aquitard thickness of 16 m the modeling indicates that dichlorprop point-source pollution like the pollution in the machinery yard will make a significant impact on underlying groundwater at ground water recharges >120 mm, while the impact is very small at small recharge (20 mm).

1 Indledning

1.1 Baggrund og nuværende vidensgrundlag

Pesticider repræsenterer den hyppigst fundne gruppe af miljøfremmede forureningsstoffer i grundvandet i Danmark. Af disse er nedbrydningsproduktet BAM fundet, som det mest hyppige i cirka 25 % af vandindvindingsboringer, mens der i 5-10 % af borerne er fundet triaziner og phenoxyherbicider, som simazin, dichlorprop, MCPP (Mechlorprop) og MCPA, samt nedbrydningsprodukter heraf (Miljøstyrelsen 2007).

Overvågningen af grundvandsressourcen viser, at pesticidforureninger særligt forekommer udbredt i overfladenært grundvand, hvorfra de truer det dybereliggende grundvand, som udgør den primære ressource for drikkevandforsyningen i Danmark. Der er endvidere tendens til, at forureningerne findes mest udbredt i de østdanske områder, hvor grundvandet er dækket af moræneler med varierende lagtykkelse (GEUS 2008).

Forsøg på at udpege kilder og årsager til den opståede grundvandsforurening med pesticider peger på, at pesticidpunktkilder udgør en vigtig kildetype. Dette bygger blandt andet på, at konstaterede udvaskningskoncentrationer fra rodzonen efter fladebelastning i landbrug, generelt er mindre end de koncentrationer, som i mange tilfælde er observeret i vandindvindingsboringer (Miljøstyrelsen 1996, Miljøstyrelsen 2007). Blandt årsagerne til den større tendens til fund i moræneområderne kan nævnes den udbredte forekomst i moræneler af anaerobe redoxforhold og sprækkestrømning.

Pesticidpunktkilder dækker en bred vifte af forureningslokaliteter fra gårdspladser, fylde- vaskepladser på landbrugsejendomme og maskinstationer til deponerede pesticidrester i f.eks. vandhuller og råstofgrave. En erfaringsopsamling af amternes forureningsundersøgelser af pesticidpunktkilder viser, at phenoxyherbicider er den mest fremherskende gruppe, som tillige forekommer med de højeste koncentrationer op til 100-800 µg/l. Herudover skiller ingen punktkildetype sig markant ud fra de øvrige hvad angår pesticidfundhyppighed, men der findes en meget bred vifte af pesticider, oftest i lave koncentrationer med en medianværdi på 0,24 µg/l (Amternes Videnscenter for Jordforurening 2002). I undersøgelsen anføres det, at de mange lave fundkoncentrationer, kan være påvirket af, at der i et vist omfang ikke var udtaget prøver i punktkilderne, men derimod ved siden af disse og fra diffust belastede arealer. Dermed efterlader undersøgelsen er vis usikkerhed mht. pesticidpunktkildernes reelle kildestyrke.

En anden gennemført undersøgelse af 18 pesticidpunktkilder med fokus på maskinstationer og vaskepladser til rengøring af sprøjteredskaber giver et lignende resultat, som amternes erfaringsopsamling. Her er phenoxyherbicider igen fundet, som den mest fremherskede og kraftigste forureningstype med koncentrationer op til 1000 µg/l, mens triaziner og BAM typisk er observeret i koncentrationer under 1 µg/l og aldrig over 10 µg/l (Miljøstyrelsen 2007). Undersøgelsen viser endvidere en tendens til at phenoxyherbiciderne danner "hot-spots" med de fundne høje

koncentrationer, mens triaziner, bentazon og BAM typisk er mere jævnt fordelt arealmæssigt med lave koncentrationer. En del af forklaringen på dette mønster anføres at være dels et særligt behov for grundig afvaskning af sprøjteredskaber efter sprøjtning med phenoxyherbicer, dels stoffernes koncentration i sprøjtetanken, og for triaziner og BAM en tendens til, at målingerne dækker diffust brug af stofferne til renholdelse af arealer, (Miljøstyrelsen 2007). I forbindelse med vask af sprøjteudstyr kan der afvaskes adskillige gram pesticid per vask (Helweg et al. 2005). Herudover kan pesticidforurening på vaskepladser også skyldes direkte spild af pesticider i større eller mindre omfang.

Det er fælles træk for pesticidpunktkilder med phenoxyherbicer, triaziner og BAM, at de repræsenterer gamle forureninger i den forstand, at disse stoffer ikke har været anvendt i Danmark de sidste 10-20 år (bortset fra brug i forbindelse med særlige afgrøder, f.eks. phenoxyherbicer i frugtplantager). Derfor kan der sættes spørgsmålstegn ved, om disse forureningskilder fortsat har et betydende forureningspotentiale overfor vandmiljøet eller om den oprindelige forurening i væsentlig grad er nedbrudt og/eller spredt ved naturlige processer. Dette har betydning for muligheden for at gribe ind overfor forureningen på kilden og for omfanget og varigheden af forureningen, herunder risikoen for en yderligere forværring af grundvandsforureningen.

For at belyse disse problemstillinger følger dette projekt op på en tidligere forureningsundersøgelse af pesticider fra 1992-94 i Skælskør frugtplantage og på en tilhørende vaskeplads til påfyldning og rengøring af sprøjteredskaber (Miljøstyrelsen 2001). På begge lokaliteter dækkes grundvandet fra terræn af et godt 20 m tykt lag af fortrinsvis anaerob moræneler, hvori grundvandsdannelsen er lille og hovedsagligt sker gennem sprækker og lignende præferentielle strømningsveje til det underliggende grundvand.

På vaskepladsen viste den tidligere undersøgelse, at der ned til 5-7 m.u.t. var "hot-spot" koncentrationer op til knapt 1000 µg/l af phenoxyherbicerne dichlorprop og MCPP, som var ledsaget af væsentligt lavere koncentrationer under 10 µg/l af primært simazin. Hermed viste forureningen vigtige fællestræk med de tidligere nævnte forureningsundersøgelser af pesticidpunktkilder. I moræneprofilet under "hot-spot" forureningen samt i det underliggende grundvandsmagasin, blev der fundet lave koncentrationer omkring drikkevandskravet (0,1 µg/l) af både phenoxyherbicer og simazin.

I frugtplantagen blev der fundet væsentligt lavere koncentrationer af primært MCPA og simazin samt enkelte fund af MCPP gennem det tilsvarende cirka 20 m tykke morænelersprofil. Den lokale forureningstrussel fra frugtplantagen var dermed, specielt for phenoxyherbicerne, væsentligt mindre end fra vaskepladsen. Alligevel kan frugtplantagen potentielt repræsentere en lige så betydende forureningskilde som vaskepladsen i relation til vandmiljøet, hvis de lave koncentrationer nedsiver fra hele plantagens væsentligt større areal. Generelt findes der meget begrænsede detailldata for pesticidforbrug og pesticidudvaskning i frugtplantager.

2 Formål

Det overordnede formål med det ny projekt var at undersøge og karakterisere den forureningsudvikling, der er sket i plantagen og på vaskepladsen siden undersøgelsen i 1992-94 (Miljøstyrelsen 2001).

Projektet har følgende delmål:

- At undersøge spredning og akkumulation af pesticidforureningen i jordsøjlen, herunder at undersøge de egenskaber ved forurening og jord der betinger spredning til grundvandet samt evt. problemer ved kortlægning heraf.
- At estimere størrelsen af pesticidnedbrydning på vaskepladsen.
- At modelsimulere transport af pesticider i grundvand for scenarier af pesticidforurening under dæklag af moræneler.

Det er endvidere formålet, at relatere de fundne resultater generelt til pesticidforureninger fra vaskepladser og frugtplantager mht. forureningspotentialer og påvirkning af vandmiljøet.

Det er projektets hypotese, at der siden sidste undersøgelse er sket:

- Hel eller delvis nedbrydning af mindre persistente pesticider.
- Nedbrydning og/eller strømningsbetinget spredning mod det primære grundvandsmagasin af forureningsfronten med høje "hot-spot" phenoxyherbicidkoncentrationer på vaskepladsen.

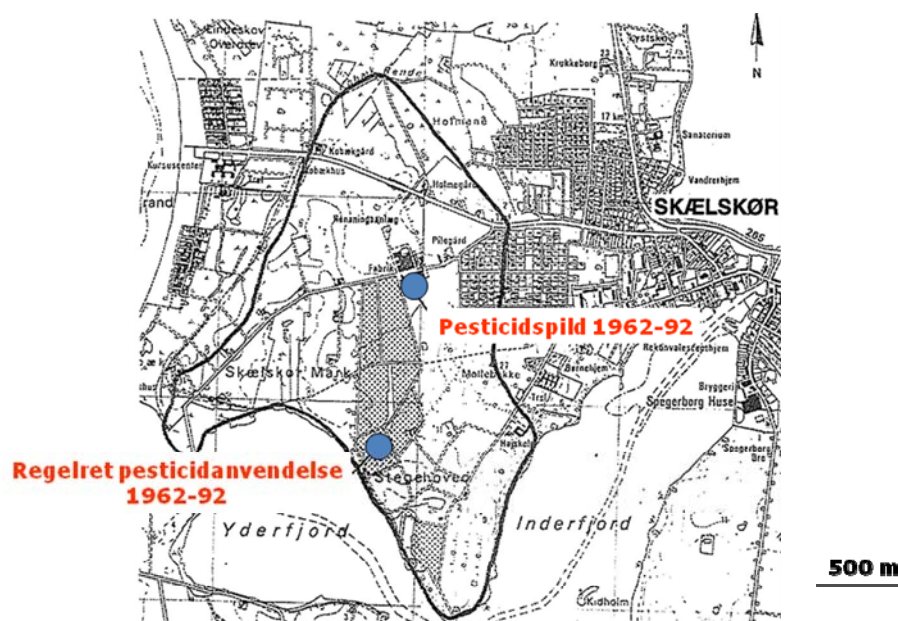
Endvidere er det hypotesen at:

- Der sker tilbageholdelse af pesticider i moræneprofilet ved akkumulation i lermatrix pga. diffusion fra sprækker.
- Der sker binding og deraf følgende akkumulation af pesticider på lermaterialet pga. kinetisk begrænset desorption.
- Pesticidnedbrydningsraten kan estimeres ud fra modellering af forskellen i transport og forsvindning af tritium og pesticider.

3 Lokalitetsbeskrivelse

3.1 Areal anvendelse

Skælskør frugtplantage ligger ud til Skælskør fjord (figur 1) ved Storebælt og har eksisteret siden 1897. Plantagen dækker et samlet areal på cirka 75 hektar og er opdelt i en række parceller med forskellige frugtsorter (Miljøstyrelsen 2001). I den parcel som indgår i denne undersøgelse, har der siden slutningen af 1960'erne og frem til 2008 været kirsebærtræer og græsbevoksning, der er sprøjtet ved regelret pesticidanvendelse.



Figur 1. Beliggenhed af projektets undersøgelseslokaliteter i Skælskør frugtplantage samt tilhørende vaskeplads med pesticidspild (Miljøstyrelsen 2001).

Undersøgelsens vaskeplads har været i brug fra før 1953 til omkring 1992 til påfyldning og rengøring af sprøjtevogne fra plantagen. Indtil omkring 1992 var terrænoverfladen på vaskepladsen befæstet med et betondæk hvorpå påfyldningen og rengøringen af sprøjter har fundet sted, figur 2. Siden omkring 1992 har arealet henligget som naturligt tilgroet græsareal i tilknytning til den nuværende grundejers parkeringsplads. Pesticidspildene på vaskepladsen kan stamme fra rengøringen af sprøjteredskaerne samt fra spild af koncentreret sprøjtemiddel i forbindelse med fyldning af sprøjten. Særligt sidstnævnte kan give anledning til punktkildeforurening med meget høje pesticidkoncentrationer, men begrænset til et koncentreret område (Helweg et al. 2005).



Figur 2. Luftfoto af vaskeplads og tilhørende betondæk (optaget i 1953).

3.2 Tidligere undersøgelser

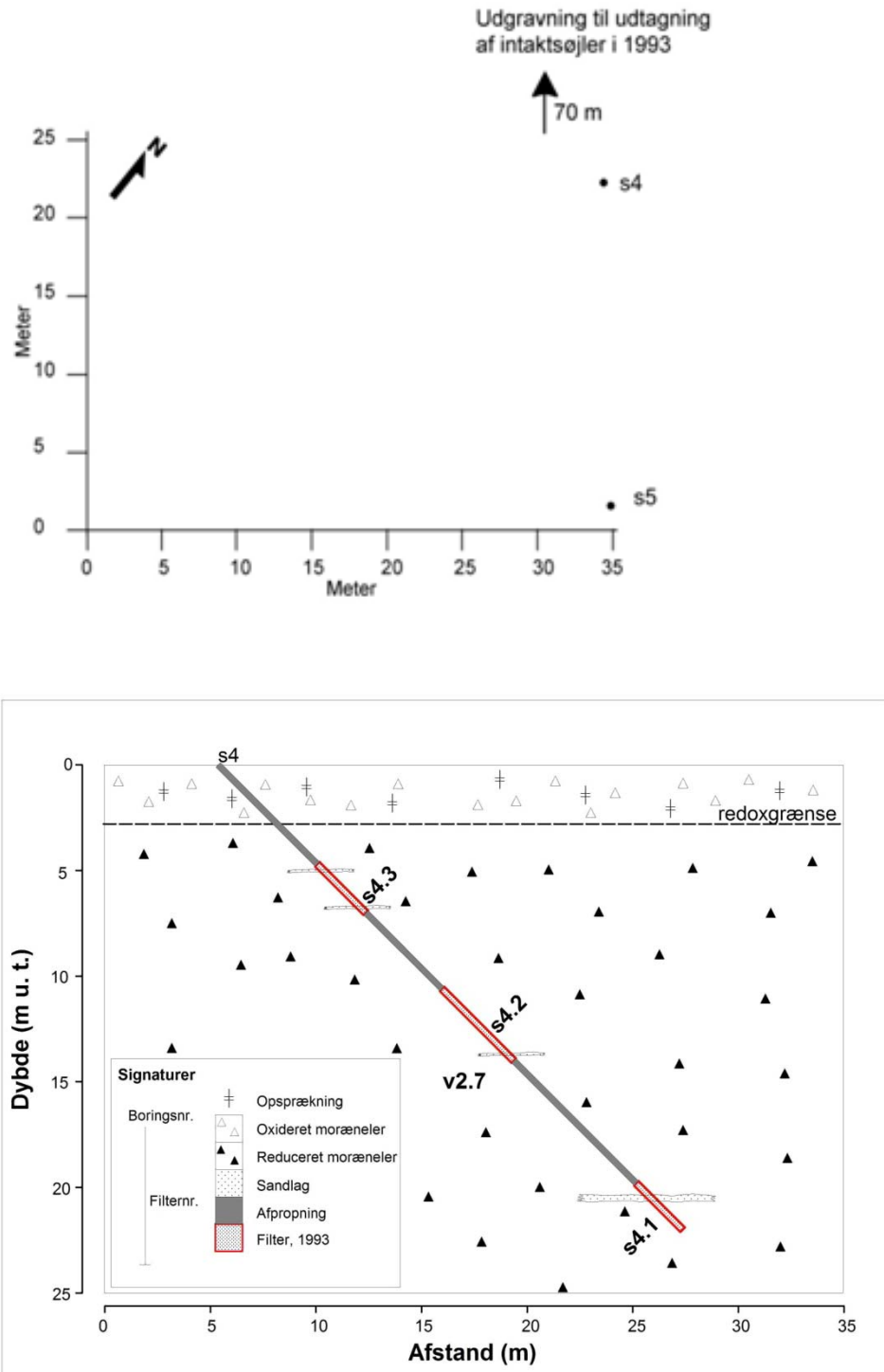
Forud for den nuværende undersøgelse er der udført to pesticidforureningsundersøgelser i tilknytning til Skælskør frugtplantage og vaskepladsen:

- Pesticidundersøgelse af vaskepladsen i 1989 (Geoteknisk Institut 1989).
- Pesticidforskningsundersøgelse af plantagen og vaskepladsen i 1992-94 (Miljøstyrelsen 2001).

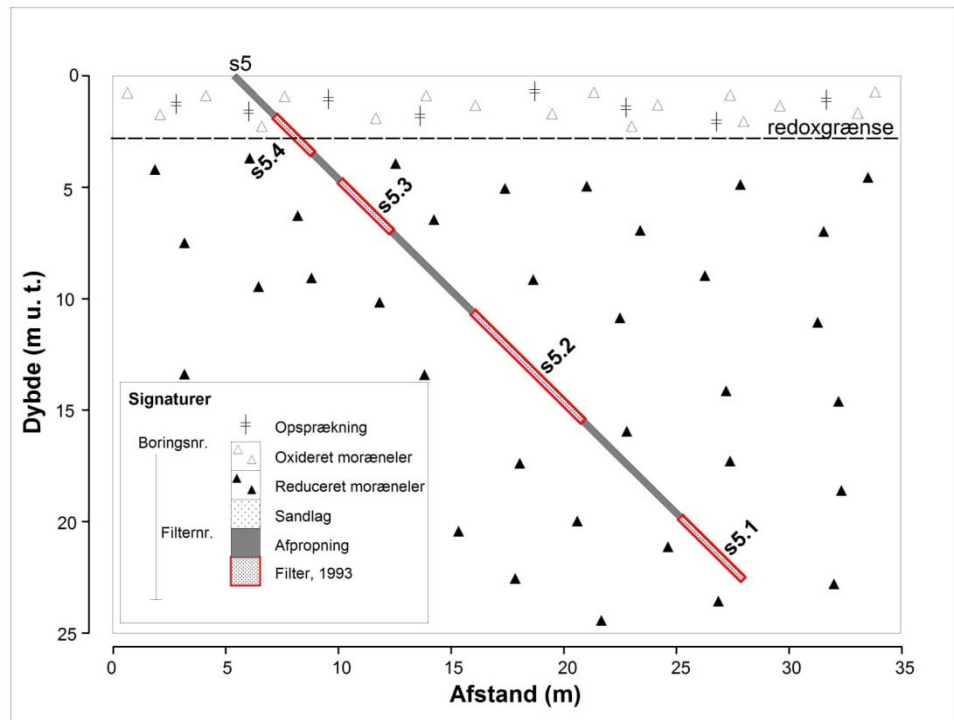
Ved pesticidundersøgelsen i 1989 blev der udført en række korte borer (figur 3) mhp. måling af jord- og grundvandsforurening. I pesticidforskningsundersøgelsen fra 1992 - 94 udførtes derefter en 4 - 5 m dyb undersøgelsesudgravning i monitoringsparcellen i plantagen og en tilsvarende udgravning på vaskepladsen. Udgravningen på vaskepladsen skete omkring den tidligere betonbefæstning, hvor der var blevet konstateret pesticidforurening i den tidligere miljøtekniske undersøgelse. Både ved udgravningen på vaskepladsen og i plantagen blev der fundet drænrør i jorden cirka 0,5 - 1 m.u.t. Efter udgravningerne blev den opgravede jord tilbagefyldt, bortset fra den øverste meter på vaskepladsen, der blev erstattet med rent sandfyld (Miljøstyrelsen 2001). De ødelagte dræn blev retableret.

Umiddelbart efter tilbagefyldningen af udgravningerne blev der udført 3 skrå borer ind under den opfyldte udgravning på vaskepladsen, samt 2 skrå borer i plantagen mhp. udtagning af jord- og vandprøver til analyse for pesticider og tritium.

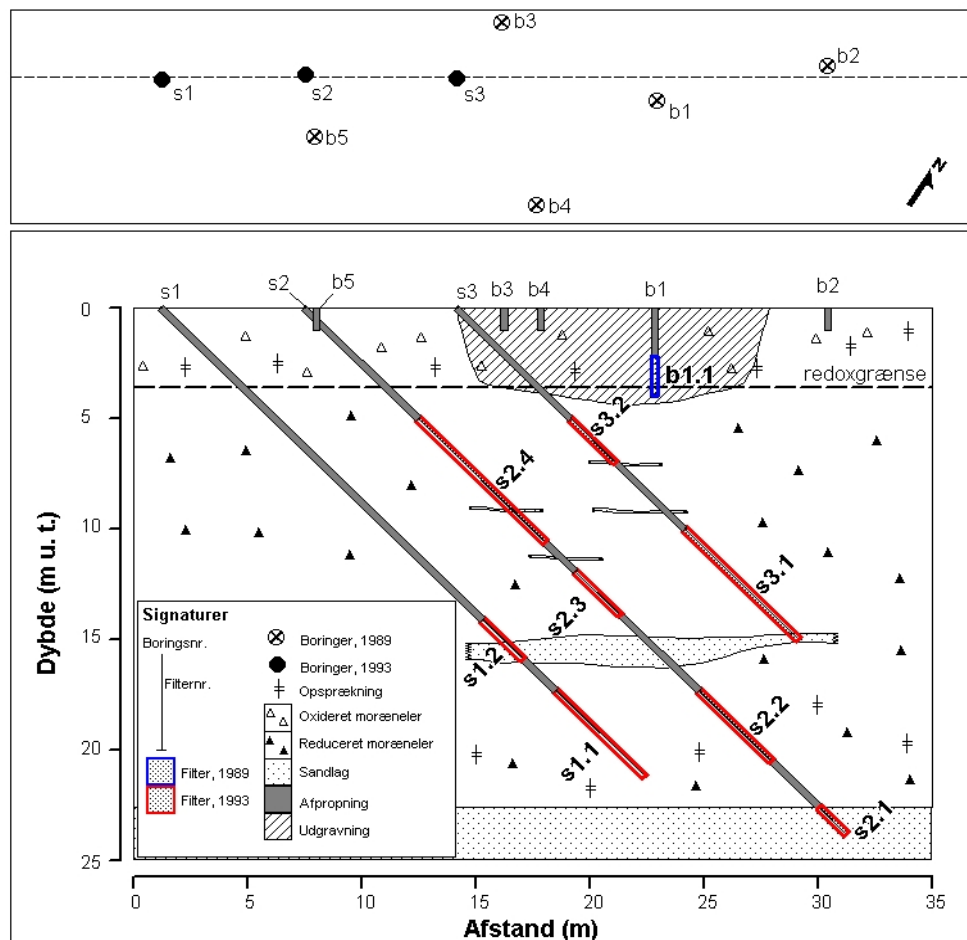
De udførte boringer fremgår af figur 3. De skrå boringer er fortsat eksisterende og indgår i den nuværende undersøgelse. Aktuelt er jorden omkring boringerne dækket med naturlig græsbevoksning. I plantagen sker der sprøjtning af arealet omkring boringerne, som del af ukrudtsbekæmpelsen mellem frugttræerne (afsnit 5.1.4 og figur 4), mens der ikke er oplysninger om sprøjtning omkring boringerne på vaskepladsen.



Figur 3a. Fortsat eksisterede skrå boringer (s) i plantagen fra forskningsprojektet i 1992 - 94 (fortsættes næste side).



Figur 3a (fortsat)



Figur 3b. Nedlagte gamle borer (b) fra miljøteknisk undersøgelse i 1989 og fortsat eksisterende skrå borer (s) fra forskningsprojektet i 1992 - 94.



Figur 4. Fotos fra maj 2007 af gamle borerer etableret i 1992/93 på hhv. vaskepladsen (a, b) og i frugt plantagen (c, d).

3.2.1 Geologi og grundvand

Lagserien på vaskepladsen og i plantagen er overordnet ens og består af et godt 20 meter dæklag af moræneler, der overlejrer det primære grundvand i sandede aflejringer, figur 3. I plantagen findes moræneaflejringerne direkte fra terræn, mens der er fundet moseaflejringer i de øverste meter over morænelaget under vaskepladsen. Moseaflejringerne indeholder organiske gytjelag samt sandet ler med højt indhold af organisk materiale, der overlejrer et lag med smeltevandssand og moræneler. Der er målt vandmættede forhold i morænelaget begyndende fra 0 - 0,9 m.u.t. under vaskepladsen og fra 0,5 - 3 m.u.t. i plantagen.

Ved opmålingerne i de 5 - 6 m dybe udgravninger på vaskepladsen og i plantagen, blev der observeret rod- og ormegange (bioporer) i de øvre jordlag samt sprækker i morænelagene. I lighed med moræneler generelt, er tætheden af bioporerne og sprækker størst i den oxiderede zone, der udgør de øverste ca. 3 m af profilerne. Her er sprækkeafstanden i størrelsesordenen 0,1 og 1 m i henholdsvis plantagen og på vaskepladsen. Den mindre sprækkeforekomst på vaskepladsen skyldes formentlig en sjældnere udtørring i det våde mosemiljø, som har hæmmet dannelsen af udtørringssprækker. Der sker et markant skift i sprækketætheden omkring redoxgrænsen til den grå reducerede moræneler i cirka 3 m.u.t., hvor sprækkeforekomsten bliver væsentlig mindre i både plantagen og på vaskepladsen, hvilket er generelt for moræneler (Videnscenter for jordforurening 2008). Udover sprækkerne i udgravningerne, er der påvist sprækker i borekerner fra større dybde i den reducerede moræneler, hvorved der er indikation for forekomst af sprækker igennem hele morænelaget.

3.2.2 Pesticidundersøgelse, 1989

Den Miljøtekniske undersøgelse på vaskepladsen i 1989 blev udført efter mistanke om opstået pesticidforurening i forbindelse med påfyldning og skylning af sprøjter, hvorved pesticider blandet med vand var skyllet ud over terrænoverfladen (Geoteknisk Institut 1989). Ved inspektion af vaskepladsen var vandets afstrømningsretning på terræn synlig og undersøgelsens boringer (b1-5 i figur 3) blev placeret i overensstemmelse hermed. Undersøgelsen omfattede:

- 1 filtersat boring (b1) til 4 m.u.t med henblik på jord- og vandprøvetagning samt 4 boringer (b2-5) til 1 m.u.t. med henblik på jordprøvetagning.
- Semikvantitativ analyse (GC/MS-screening) for pesticider i 5 jordprøver (0,5 – 1 m.u.t.) og 1 vandprøve (2 - 4 m.u.t.).

I jordprøverne fra boringerne b1-b3 fandtes en række pesticider med sumkoncentrationer i intervallet 4 - 8 mg/kg, mens der ikke blev målt indhold af pesticider i jordprøverne fra boringerne b4 og b5. De påviste pesticider var propazin, triadimefon, fenarimol, N,N-diisopropyldichlorbenzamid, propyzamid, endosulfan og isomerer, endrin analog og DDT-analoger.

Ved analysen af vandprøven fra boring b1.1 blev der målt pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter i en samlet koncentration på omkring 500 µg/l. Der blev målt sumkoncentrationer på 40 - 90 µg/l af phenoxysyrer, samt et mindre indhold på 1 - 5 µg/l af chlorphenoxypropionsyre, der kan optræde både som urenhed og nedbrydningsprodukt efter phenoxyherbiciderne. Herudover blev der målt 20 - 50 µg/l simazin og 50-100 µg/l propazin eller terbuthylazin, samt 5 -10 µg/l BAM. Analyserne var som nævnt semikvantitative og koncentrationerne giver dermed kun en indikation af indholdet i forureningskilden.

På baggrund af den visuelle afgrænsning på terræn og det fundne forureningsindhold i boringerne blev det vurderet, at forureningen var afgrænset til området omkring boring b1, b2 og b3. Denne forureningsafgrænsning anvendtes som udgangspunkt for placeringen af udgravningen og de skrå boringer på vaskepladsen i det efterfølgende pesticidforskningsprojekt fra 1992-94 (Miljøstyrelsen 2001).

3.2.3 Pesticidforskningsprojekt, 1992-94

I pesticidprojektet 1992-94 blev der gennemført undersøgelse af pesticidforureningen på vaskepladsen og i plantagen. Undersøgelsen omfattede:

- Kortlægning af pesticidforbruget i plantagen for perioden 1962 -1992 (Miljøstyrelsen 2001).
- Udførelse af skrå filtersatte boringer med udtagning af intaktjordkerner og vandprøver til analyse.
- Jordkarakterisering og analyse af jord- og vandprøver for tritium og pesticiderne dichlorprop, MCPP, MCPA, 2,4-D (phenoxyherbicider), simazin, atrazin og terbuthylazin (triaziner).
- Hydrauliske laboratorieforsøg og pesticidudvaskningsforsøg ved hjælp af intakte jordsøjler udtaget fra udgravningerne i plantagen og på vaskepladsen.
- Bestemmelse af grundvandsdannelse og størrelse ved hjælp af modellering.

Kortlægningen af pesticidforbruget byggede på rådgivningsdata for frugtavl for perioden 1962 – 1983 samt på sprøjtejournaler fra plantagedriften for perioden 1984 – 92 (Miljøstyrelsen 2001). Tabel 1 viser en totalopgørelse af pesticidforbruget i plantagen for perioden 1962-92, hvoraf det fremgår at der er anvendt omtrent lige store mængder af phenoxyherbiciderne 2,4-D, MCPA, MCPP og dichlorprop samt triazinerne simazin og terbuthylazin, mens der ikke er registreret anvendelse af atrazin.

Tabel 1. Kortlagt total forbrug af pesticider i Skælskør frugtplantage for perioden 1962-94 (fra Miljøstyrelsen 2001).

Stof	Totalforbrug i plantage 1962-92 (kg)
2,4-D	166
MCPA	206
Dichlorprop	366
MCPP	106
Simazin	451
Terbuthylazin	410
Atrazin	0

Det fremgår af tabel 2, at forbruget i parcellen med monitoringsboringerne i plantagen svarer til resten af plantagen, bortset fra et lidt højere samlet forbrug af phenoxyherbicider. De opsummerede tal for phenoxyherbiciderne dækker over enkelte år med høje doseringer.

Tabel 2. Forbruget af pesticiderne i parcel 1 en med monitoringsboringer sammenlignet med gennemsnittet for plantagen som helhed.

Stof	Anvendelsesperiode (total anvendt mængde i kg/ha)		Total anvendt mængde i hele plantagen (kg)
	Monitoringssektion	Gennemsnit i plantage	
2,4-D	1981-1991 (2,77)	1981-1991 (2,20)	166
MCPA	1971-1991 (3,33)	1971-1991 (2,73)	206
Dichlorprop	1981-1991 (7,90)	1981-1991 (4,85)	366
MCPP	1961-1991 (0)	1984-1989 (1,41)	106
Simazin	1961-1991 (5,50)	1961-1991 (5,98)	451
Terbuthylazin	1971-1983 (2,83)	1971-1990 (5,44)	410

Det fremgår endvidere af tabel 2, at den totale anvendte mængde af de kortlagte pesticider i plantagen for perioden 1961-92 er knapt 1 tons phenoxyherbicider og 1 tons triaziner, hvilket antages at svare til den mængde af disse pesticider der er blevet håndteret på plantagens vaskeplads.

Pesticidforureningen af grundvandet blev målt 6 gange fordelt over 2 år i de skrå borer i plantagen og på vaskepladsen, figur 3. I plantagen blev der gjort sporadiske pesticidfund af lave koncentrationer omkring eller under drikkevandskravet igennem hele morænelaget. MCPA var det eneste

phenoxyherbicid, som blev fundet gentagne gange (0.01- 4.8 µg/l) med påvisning i 24 % af i alt 42 vandprøver fra plantagen. MCPP og dichlorprop blev påvist hver i 1 vandprøve. Af triazinerne blev simazin påvist 17 % af vandprøverne (0.04-1.0 µg/l) og atrazin i 1 vandprøve. Fundene var spredt i tid og rum og der var ingen detektion i 60 % af prøverne samt kun få gentagelser i samme filter. Udvaskningsforsøg med de intakte morænelersøjler, som blev udtaget ca. 70 m fra monitoringsboringerne i dybden 2 - 6 m.u.t., viste sporadiske lave indhold af simazin og MCPA (< 1µg/l) samt MCPP (< 5µg/l).

På vaskepladsen viste boringerne, at der i alle vandprøver fra filter s3,2 i 5-7 m.u.t. under den tilbagefyldte udgravning (fig.3), var meget høje indhold af dichlorprop og MCPP med sum-koncentrationer over 1 mg/l. I de samme vandprøver var simazin koncentrationerne væsentligt lavere (cirka 5 µg/l). Forekomsten af de høje "hot-spot" koncentrationer i den øverste del af det geologiske profil (forureningsfronten) var sammenfaldende med målte maksimum værdier for tritium i 5 - 7 m.u.t.

Under forureningsfronten fordelte pesticidfundene sig spredt i tid og rum (ingen påvisning af pesticider i 29 % af 48 prøver) og koncentrationerne for phenoxyherbiciderne og simazin var hhv. 3 - 5 og 1 - 2 størrelsesordner mindre end i forureningsfronten. I grundvandsmagasinet under morænen (filter s2,1 i figur 3) var indholdet angivet som sum-koncentrationer af phenoxyherbicider og triaziner, fra under detektionsgrænsen op til ca. 1 µg/l.

Udvaskningsforsøgene med de intakte søjler af moræneler udtaget fra udgravningen på vaskepladsen (2 - 5 m.u.t.) viste i overensstemmelse med boringerne høje indhold af primært dichlorprop og MCPP med sumkoncentrationer op til 2 mg/l, men væsentligt lavere indhold af simazin og MCPA (gennemsnit < 1µg/l). Udvaskningskoncentrationerne af dichlorprop og MCPP aftog 2 - 3 størrelsesordner med dybden fra søjlen i 3,3- 3,8 m.u.t. til søjlen i 4,7 - 5,2 m.u.t., mens MCPA forsvandt med dybden. Endvidere viste udvaskningsforsøgene stor rumlig forskel af pesticidindholdet indenfor små horisontale afstande mellem udtagningsstederne for søjlerne, hvilket ligesom boringerne indikerer en heterogen spildfordeling.

Den målte pesticidforurening i grundvandet afspejler kun i nogen udstrækning det kortlagte pesticidforbrug. På vaskepladsen blev der således påvist væsentlig mindre mængde end forventet af phenoxyherbiciderne 2,4-D og MCPA, og triazinerne terbuthylazin og simazin.

Dette indikere at det ikke er alle de anvendte pesticider, som har givet grundvandsproblemer. I plantagen blev der således påvist væsentlig mindre mængde dichlorprop end forventet både ud fra det opgjorte pesticidforbrug og fundene på vaskepladsen. Omvendt blev der påvist MCPP i et enkelt filter samt i udvaskningsforsøgene med intaktsøjler, selvom kortlægningen kun indikerer 1 års forbrug af stoffet i 1984 i monitoringsparcellen. Fundene af MCPP kan skyldes forbrug af stoffet før 1984, hvor kortlægningen bygger på de generelle rådgivningsdata for pesticidanvendelse og ikke på direkte sprøjtejournaler.

Intaktsøjleforsøgene fra både plantagen og vaskepladsen viser endeligt at der er potentiale for præferentiel strømning og pesticidtransport i de påviste sprækker og bioporer. Pesticidtransporten langs de præferentielle strømningssveje vil ligesom en ujævn spildfordeling medvirke til en heterogen

forekomst af pesticidkoncentrationer i morænedæklaget. Beregnede sprækkestørrelser (sprækkeaperturer) ud fra forsøgene viser, at sprækkernes transportpotentiale nær terrænoverfladen, var mindre under vaskepladsen end i plantagen, hvilket kan skyldes de fremherskende mere fugtige forhold i mosehullet under vaskepladsen.

4 Metoder

4.1 Boringer og prøvetagning

4.1.1 Gamle boringer

Boringerne fra 1992 er udført som 45° skrå tørrotationsboringer med 2 – 4 filtre pr. boring. De skrå boringer blev valgt for at øge sandsynligheden for skæring med vertikale sprækker og dermed kortlægning af evt. pesticidespredning langs disse præferentielle strømningsveje. For at undgå nedslæbning af forurenede jord med boreudstyret er der skiftet fra 8'' til 6'' borediameter umiddelbart under forventet overgang fra stærkt forurenede til svagt forurenede intaktjord på vaskepladsen. De enkelte filtre er adskilt af cementpropper til afbrydelse af hydraulisk kontakt mellem filtrene. Under borearbejde blev udtaget A-rørs intaktprøver (diam. =7 cm) samt derimellem omrørte prøver. De intakte prøver blev anvendt til tritium og pesticidanalyser. De omrørte prøver blev anvendt til geologisk bedømmelse. Før udtagning af vandprøver blev boringerne renpumpet, så vidt muligt svarende til 1 – 3 tømninger af filtrene, afhængig af tilstrømningen. De gamle boringer og deres indretning er nærmere beskrevet i den tidligere projektrapport (Miljøstyrelsen 2001).

4.1.2 Nye boringer

Boringerne fra 2007 er udført som tørrotationsboringer. Den vertikale boreteknik blev valgt som egnet til undersøgelsen af den allerede lokaliserede "hot-spot" forekomst af pesticider på vaskepladsen. Der blev anvendt skift fra 8'' til 6'' borediameter umiddelbart under forventet overgang fra stærkt forurenede til svagt forurenede intaktjord på vaskepladsen. Boringerne er filtersat i den nederste meter og derover afproppet med bentonit. Under borearbejde blev udtaget A-rørs intaktprøver samt derimellem omrørte prøver. De intakte prøver er anvendt til tritium- og pesticidanalyser, samt laboratorieforsøg og geokemisk- og fysisk karakterisering. Omrørte prøver er anvendt til geologisk bedømmelse. Før udtagning af vandprøver fra boringerne blev de renpumpet, så vidt muligt svarende til 1 – 3 tømninger af filtrene, afhængig af tilstrømningen. Boreprofiler er vist bilag A.

Alle borelængder til filtre og bund af boringer er kontrolmålt, mens filterdybden i meter under terræn for de skrå boringer, er beregnet ud fra boringsvinklen på 45 grader. For de vertikale boringer vurderes usikkerheden på dybden af filtre at være cirka 0,1 m, mens den forventes at være større og stigende med dybden for de skrå boringer pga. evt. sten og andre forhindringer, der kan have påvirket borevinklen. Der er dog ikke rapporteret om væsentlige forhindringer ved udførelsen af de skrå boringer og usikkerheden på filterdybderne antages at være under 1 meter.

4.2 analyser

4.2.1 Hydrokemi og geokemi

Vandkemiske analyser fra boringerne er udført vha. følgende metoder:

- Redoxkemisk karakterisering er foretaget ved feltmåling med HACK apparat.
- Makrokemisk analyse er foretaget med ionkromatografi.

Sediment- og vandprøver fra udvaskningsforsøgene er analyseret med følgende metoder:

- Indholdet af jern og mangan i vandprøver er bestemt ved atomabsorptionsspektrofotometri (AAS) efter tilsætning af syre og efterfølgende filtrering gennem et 0,45 µm filter.
- Indholdet af TOC i vand er bestemt ved kuldioxid udviklingen ved opvarmning til 850 °C efter nedsyring. Målingen foretages på en liquiTOC.
- Jern- og manganoxider i sedimentprøver er bestemt på lufttørret prøve (< 2mm). Oxiderne fjernes ved tilsætning af natriumcitrat, natriumbikarbonat og natriumdithionit. Efter centrifugering måles indholdet af jern og mangan ved brug af AAS.
- Kulstofbestemmelsen (TOC) i sedimentprøver er foretaget på LECO CS-200 efter nedsyring med 2 M saltsyre (HCl) og efterfølgende vask af prøven til den fremstår klorid-fri. Analysen gennemføres på lufttørret, sigtet (<2 mm) og findelt (<250 µm) prøvemateriale.
- Sammensætningen af lermineraller i lerfraktionen (< 2µm) er bestemt semikvantitativt. Sedimentprøverne er forbehandlet med natriumacetat, pH 5.0 for at fjerne kalk og herefter er lerfraktionen isoleret ved først gravitation dernæst ved brug af partikelstørrelsecentrifuge. Delprøver af den lufttørrede lerfraktion er efterfølgende mættet med enten magnesium eller kalium. Orienterede præparater (20 mg/cm²) af magnesiummættet ler er analyseret henholdsvis lufttør og glycerolbehandlet og kaliummættet ler er analyseret henholdsvis lufttør og opvarmet til 300 °C. Analyserne er gennemført ved røntgendiffraction på et Philips røntgenapparat udstyret med et Philips 1050 goniometer og CoKα stråling (40 kV og 30 mA).

4.2.2 Pesticider

4.2.2.1 Analyseprogrammer

Analyseprogrammet fra 1993/94 omfattede de 4 phenoxyherbicider dichlorprop, MCPP, MCPA og 2,4-D. Desuden blev der analyseret for tre triazinherbicider simazin, atrazin og terbuthylazin. Som det fremgår af tabel 1 og 2 samt afsnit 5.1.4 har de 4 phenoxyherbicider alle været brugt i plantagen, mens de to triaziner simazin og terbuthylazin ligeledes har været anvendt. Der er ikke registreret anvendelse af atrazin i plantagen, og stoffet er kun medtaget da det kunne have været anvendt til totalfjernelse af ukrudt omkring bygningerne ved vaskepladsen.

I nærværende projekt er analyseprogrammet udvidet med en række nedbrydningsprodukter fra de moderstoffer, der blev detekteret i 1993/1994.

For en række af stofferne kan de både forekomme som urenheder i de formulerede produkter og som nedbrydningsprodukter, der er dannet efter tilførslen. 4-chlor, 2-methylphenol kan være nedbrydningsprodukt eller urenhed fra MCPA og MCPP. 2,4-dichlorphenol kan være nedbrydningsprodukt eller urenhed fra 2,4-D eller dichlorprop. 2-CPP kan være nedbrydningsprodukt eller urenhed fra dichlorprop. 4-CPP kan være nedbrydningsprodukt eller urenhed fra MCPP eller dichlorprop. 2,6-dichlorphenoxypropionsyre er en urenhed i fra dichlorprop, mens 6-chlor, 2-methylphenoxypropionsyre er en urenhed fra MCPP. Deisopropylatrazin kan være et nedbrydningsprodukt fra såvel simazin som atrazin og terbuthylazin. Deethylatrazin er et nedbrydningsprodukt fra atrazin, deethyl-terbuthylazin er et nedbrydningsprodukt fra terbuthylzin.

Analyseprogrammet blev desuden udvidet med dichlorbenzamid, da dichobenil kunne have været anvendt i plantagen eller omkring vaskepladsen (Miljøstyrelsen 2005). Endelig er bentazon medtaget, da der er tale om et mobilt herbicid, der har været anvendt i området, og da en indledende screening viste forekomst. Der er ikke medtaget fungicider eller insekticider i undersøgelsen, da disse pesticider generelt har lav mobilitet og dermed er mindre relevante i denne undersøgelse.

4.2.2.2 *Prøveforberedelse – vand*

Vandprøver fra felten blev analyseret ved som udgangspunkt at afveje 50 g prøve, der blev tilsat intern standard. Der blev benyttet deuterium-mærket MCPP ved analyse af pesticid-syrer og deuteriummærket simazin til de øvrige stoffer. Prøverne blev opkoncentreret på fastfasekolonne (Porapak Rdx) efter justering af pH til 4,5.

4.2.2.3 *Prøveforberedelse af askorbinsyre og methanoleluater.*

Ascorbinsyre-eluate blev tilsat intern standard og derefter efter filtrering analyseret ved direkte injektion. Methanol-eluate blev tilsat intern standard og vand til 1:1 methanol:vand-forhold, hvorefter prøven efter filtrering blev injiceret direkte på LC-MSMS-systemet.

4.2.2.4 *Prøveforberedelse - jord*

10 til 50 g jordprøve blev tilsat intern standard og 10 til 50 ml methanol. Prøven blev opslæmmet og sat på ultralyd for derefter at blive omrystet natten over. Efter centrifugering blev der udtaget en delprøve af væskefasen, der blev fortyndet 1:1 med vand, for efter filtrering at blive injiceret på LC-MSMS.

4.2.2.5 *Instrumentel analyse*

Alle pesticidanalyser er foretaget ved hjælp af væskechromatografi med dobbelt massespektrometri (LC-MSMS) i MRM-mode (multiple reaction monitoring). Ved den anvendte teknik separeres de enkelte stoffer på en HPLC-kolonne for derefter at blive detekteret i massespektrometeret. Massespektrometeret tillader kun stoffer med specifikke udvalgte m/z (masse/ladning) forhold at passere. De masser, der passerer første MS bliver derefter opsplittet i fragmenter, der får lov at passere gennem anden del af massespektrometeret. Hermed opnås en meget specifik og følsom analysemetode. Efter normalisering over for intern standard, blev stofferne kvantificeret over for ekstern standard. Analyserede stoffer og detektionsgrænser fremgår af tabel 3.

Tabel 3. Oversigt over analyserede stoffer med genfinding og detektionsgrænser samt de analyserede masse/ladningsforhold.

Pesticid	Gf. % vand	Gf. % jord	D.L. vand $\mu\text{g/L}$	D.L. jord $\mu\text{g/kg}$	<i>m/z-m/z</i>
MCPA	70	78	0,05	0,5	-199→ -141
2,4-D	71	76	0,05	0,5	-219→ -161
MCCP	100	100	0,05	0,5	-213→ -141
Dichlorprop	100	95	0,05	0,5	-233→ -161
Bentazon	100	162	0,05	1	-239→ -132
4-chlor,2-methylphenol	32	89	0,05	5	-141→ -141
2,4-dichlorphenol	(100)	80	0,05	1	-161→ -161
2-CPP	42	87	0,05	1	-199→ -127
4-CPP	48	97	0,05	0,5	-199→ -127
2,6-dichlorphenoxypropionsyre	100		0,05	0,5	-233→ -161
6-chlor,2-methylphenoxypropionsyre	100		0,05	0,5	-213→ -141
Terbutylazin	100	89	0,05	0,5	230→174
2,6-dichlorbenzamid (BAM)	77	99	0,05	0,5	190→173
Deisopropyl-atrazin	75	103	0,05	0,5	174→132
Deethyl-atrazin	100	99	0,05	0,5	188→146
Simazin	100	99	0,05	0,5	202→132
Deethyl-terbutylazin	100	103	0,05	0,5	202→146
Atrazine	100	97	0,05	0,5	216→174

4.2.3 Tritium og CFC

Vandprøver udtaget fra borerne er analyseret for CFC efter metode af Busenberg og Plummer (1992). Ved udtagningen er vandprøverne forseglet i glasampuller, figur 5. Ved prøvetagningen er undgået kontakt med atmosfæren ved at anvende ultraren kvælstof under smeltningen af glasampullerne. Også i laboratoriet undgås kontakt med atmosfæren ved at ampullerne åbnes i en manchete, der er gennemblæst med rent kvælstof. Cirka 30 ml prøve overføres til stripper-karret i et purge-and-trap system. Analyserne af CFC udføres på en gas-chromatograf med ECD-detektor.

Der er udført tritium analyse af vandprøver fra borerne og intaktkerner vha. væske-scintillation metoden (Heemskerk and Johnson 1998). Ved metoden bestemmes aktiviteten af det radioaktive stof ud fra raten af fotoner der emitteres fra vandprøven. Vandet fra intaktkernerne er ekstraheret vha. azeotropisk destillation (Debolt and Heemskerk 2002).



Figur 5. Udtagning af vandprøver til CFC-analyse (øverst) og tritium (nederst). Ved udtagningen til CFC-analyse gennemskylles glasampullen med rensket kvælstof før fyldning med vand fra boringen, hvorefter ampullen lukkes ved smeltning. Tritium udtages fra samme oppumpning af vand.

4.3 Laboratorieforsøg

4.3.1 Forsøgsmaterialer

Laboratorieundersøgelserne af sorption og udvaskning er baseret på moræneler fra intaktkerner samt for sorptionsforsøgene endvidere på 2 sandede prøver. Alle jordprøverne er udtaget fra de nye boringer 2A og 2B på vaskepladsen. De anvendte jordprøver fremgår af tabel 4.

Tabel 4. Jordprøver anvendt til sorptionsforsøg og udvaskningsforsøg.

Boring	Dybde (m.u.t.)	Materiale	Forsøg	
			Sorptionsforsøg	Udvaskningsforsøg
v2,6A	4,5- 4,9 (jord 1)	Moræneler	X	X
v2,6A	5,5- 5,9 (jord 2)	Moræneler	X	X
v2,6A	9,1-9,5 (jord 3)	Leret sand	X	-
v2,6A	9,3-10,5 (jord 4)	Leret sand	X	-
v2,6B	5,5-5,9 (jord 5)	Moræneler	X	X
v2,6B	6,5- 6,9 (jord 6)	Moræneler	X	X

Tekstur, geokemi og mineralogisk sammensætning af prøvematerialet fremgår af tabellerne 5, 6 og 7 og bilag B.

Tabel 5. Tekstur af prøvemateriale til laboratorieforsøg

Boring	Dybde (m.u.t.)	Materiale	Tekstur (%)			
			Ler (< 0,002mm)	Silt (0,002-0,06mm)	Sand (0,06-2mm)	Grus (2-60mm)
v2,6A	4,5-4,9 (jord 1)	Moræneler	16	32	52	0
v2,6A	5,5-5,9 (jord 2)	Moræneler	14	32	54	0
v2,6A	9,1-9,5 (jord 3)	Leret sand	8	24	58	10
v2,6A	9,3-10,5 (jord 4)	Leret sand	8	26	58	8
v2,6B	5,5-5,9 (jord 5)	Moræneler	15	33	52	0
v2,6B	6,5- 6,9 (jord 6)	Moræneler	16	30	52	0

Tabel 6. Geokemisk karakterisering af prøvemateriale til laboratorieforsøg.

Boring	Dybde (m.u.t.)	Materiale	Stof		
			Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	TOC (%)
v2,6A	4,5- 4,9 (jord 1)	Moræneler	1600	64	0,14
v2,6A	5,5- 5,9 (jord 2)	Moræneler	730	55	0,15
v2,6A	9,1-9,5 (jord 3)	Leret sand	800	49	0,08
v2,6A	9,3-10,5 (jord 4)	Leret sand	980	47	0,07
v2,6B	5,5-5,9 (jord 5)	Moræneler	1150	61	0,13
v2,6B	6,5-6,9 (jord 6)	Moræneler	1080	71	0,17

Tabel 7. Lermineralogisk analyse af prøvemateriale til laboratorieforsøg bestemt med røntgendiffraktion (XRD).

Boring	Dybde (m.u.t.)	Materiale	Mineral (%)					
			Kaolinit	Illit	Vermiculit	Smektit	Chlorit	Veksellags
v2,6A	4,5- 4,9 (jord 1)	Moræneler	8	20	19	25	3	25
v2,6A	5,5- 5,9 (jord 2)	Moræneler	7	20	12	38	3	20
v2,6A	9,1-9,5 (jord 3)	Leret sand	14	14	17	34	3	19
v2,6A	9,3-10,5 (jord 4)	Leret sand	14	10	16	37	3	20
v2,6B	5,5-5,9 (jord 5)	Moræneler	9	16	13	44	4	17
v2,6B	6,5-6,9 (jord 6)	Moræneler	12	18	16	32	2	18

4.3.2 Sorptionsforsøg

Der er udført laboratorieforsøg med sorption og desorption af MCP, simazin og BAM (2,6-dichlorbenzamid) med jordprøver udtaget fra borerne 2,6 A og 2,6 B på vaskepladsen. De tre stoffer er valgt fordi de er fundet i jord og vand i borerne og dermed er relativt mobile. Simazin er den mest sorberende, mens MCP's og BAM's sorptionsevne er begrænset. De anvendte jordmaterialer til forsøgene er karakteriseret i tabel 4 – 7.

Sorptionen udtrykkes som en Kd-værdi, der er koncentrationen af pesticid i jordfasen i forhold til koncentrationen i væskefasen. Er Kd værdien 1 L/kg betyder det, at koncentrationen er den samme i væsken som i jorden. Er Kd-værdien 0,1 er koncentrationen 10 gange højere i væsken end i jorden. Alle bestemmelser er foretaget som triplikater. Sammen med rysteforsøgene medtages kontroller, hvor væske med pesticid rystes uden tilsætning af jord, for at kontrollere en eventuel sorption til overflader. Endelig medtages blindprøver, hvor jord/væskesystemet rystes uden tilsætning af pesticid, for at kontrollere, at der ikke er tilført teststof fra jord, væske eller laboratorieudstyr.

Inden rysteforsøgene blev startet, blev jordene tørret og sigtet, hvorefter prøverne blev steriliseret i Risøs strålekanon for at undgå en eventuel mikrobiel nedbrydning af stofferne under forsøgene.

Sorptionsforsøgene har fulgt OECD Guidelines for the testing of chemicals nr. 106 (OECD 2000), hvor der anvendes en batch equilibrium metode. Ved testen er taget 5 g jord, der er ekvibreret i 24 timer med 5 ml 10 mmolær calciumchlorid-opløsning. Derefter er tilsat en mængde pesticidopløsning, og jord/vand/pesticid-systemet er roteret gennem testperioden. Efter 4, 8, 24 og 48 timer bestemmes pesticidkoncentrationen i væskefasen og koncentrationen i jordfasen kan beregnes.

Desorption bestemmes ved at centrifugere prøven efter 24 timers ligevægtsindstilling af pesticid mellem jord og væske, fjerne væsken og tilsætte en tilsvarende mængde 10 mmolær calciumchlorid uden pesticid. Pesticidindholdet i væskefasen bestemmes efter yderligere 24 timers rotation. Derefter gentages proceduren, hvor væsken fjernes, og der tilsættes ny væske,

hvorefter der rystes i yderligere 24 timer. Er der tale om forskellige sorptionsmekanismer og kinetiske begrænsninger, vil K_d -værdien stige ved de gentagne desorptionsbestemmelser.

De instrumentelle analyser af MCP, simazin og BAM er foretaget ved anvendelse af LC-MS/MS, dobbelt massespektrometri.

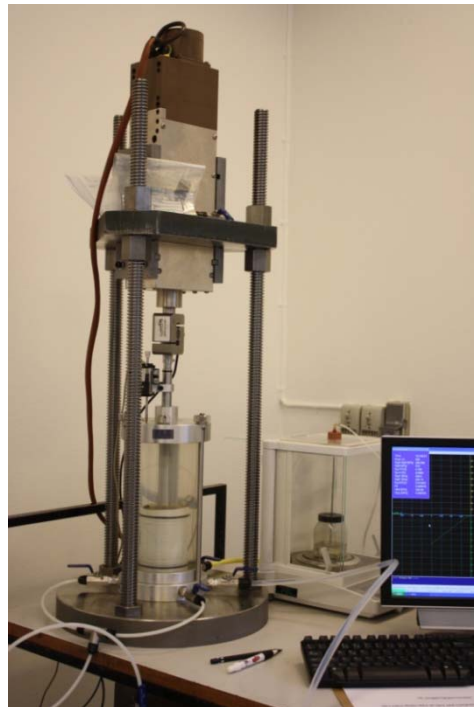
4.3.3 Udvaskningsforsøg

Der er udført udvaskningsforsøg med intaktprøver af moræneler, som forsøgsmateriale udtaget i A-rør fra borerne 2,6A og 2,6B (tabel 4). Intaktprøverne har dimensionerne: Diameter = 0,07 m, højde = 0,07 m og har volumen = $2,7 \times 10^{-4} \text{ m}^3$. Prøverne blev installeret i triaxialceller placeret i et vandbad ved temperaturen 8°C og et tryk svarende til udtagningsdybden. En triaxialcelle er vist i figur 6. Prøverne blev perkoleret ved infiltration med influentopløsning nedfra og effluent blev opsamlet i glasflasker fra udløbet af triaxialapparatet.

Udvaskningen blev udført med følgende 3 influent opløsninger:

- 1) ledningsvand (pH = 7,8). Vandet blev af-iltet ved anvendelse af vakuum og nedkølet til 8°C før perkolationen.
- 2) ledningsvand med pH-værdi justeret til pH = 3,3 ved tilsætning af askorbinsyre.
- 3) methanol.

De udtagne vandprøver blev opbevaret i fryser indtil analyse.



Figur 6. Triaxial forsøgsopstilling anvendt til udvaskningsforsøg.

4.4 Modellering

4.4.1 Modelkode

Der er udført simulering af strømning og pesticidtransport på feltlokaliteten ved hjælp af modelkoden FRAC3Dvs 5.26 (Therrien og Sudicky, 1996). Programmet kan simulere mættet og umættet strømning og ledsagende stoftransport i porøse medier med og uden sprækker. For sprækkede medier beskriver modellen strømning og stoftransport i både sprækker og matrix samt diffusiv udveksling af stoffer herimellem (såkaldt matrix diffusion). For porøse medier uden sprækker beregnes stoftransport ud fra advektions/dispersionsligningen.

Modellen kan beskrive koblet transport og nedbrydning af et pesticid og dets metabolit. Stofnedbrydning beskrives som 1. ordens nedbrydning vha. en nedbrydningskonstant. Modellen beskriver sorption af kemisk reaktive stoffer ved lineær ligevægts sorption. I denne undersøgelse anvendes de Kd-værdier der er fundet i de gennemførte laboratorieforsøg.

4.4.2 Opsætning

FRAC3Dvs er anvendt til simulering af vertikal stoftransport ved stationær vandmættet strømning. Modellen er sat op for de aktuelle dæklag (23 m tykkelse) samt de øverste 7 m af det underliggende sandlag (øvre del af det primære grundvandsmagasin i området). De anvendte geologiske lag og hydrauliske beskrivelse fremgår af tabel 8.

Tabel 8. Anvendte model lag og hydrauliske parametre i FRAC3Dvs til simulering af tritium i gamle og nye boringer. De hydrauliske værdier for sprækker og lermatrix er kalibreret ud fra tritiumdata fra de udtogene intaktkerner af moræneler.

Dybde (m)	Geologi/Modellag	Hydraulisk beskrivelse	Hydrauliske parametre	Kilde
0-4	Vekslende/Morænefyld	Vertikal mættet strømning i enkeltporøst medium	Hydraulisk ledningsevne af jordmedie, $k = 10^{-5} - 10^{-9}$ m/s Jordporøsitet, $n = 0,3$	Antaget Målt
4-14,5	Moræneler	Vertikal mættet strømning i sprækker og matrix	Sprækkeafstand, $2B = 1$ m Sprækkeapertur, $2b = 24 \mu$ Hydraulisk ledningsevne af matrix, $k_{matrix} = 5 \times 10^{-9}$ m/s Matrix porøsitet, $n = 0,2$	Antaget Kalibreret Kalibreret Målt
14,5-15,5	Sand	Vertikal/horisontal mættet strømning i enkeltporøst medium	Hydraulisk ledningsevne af jordmedie, $k = 10^{-4}$ m/s Porøsitet, $n = 0,3$	Antaget Antaget
15,5-23	Moræneler	Vertikal mættet strømning i sprækker og matrix	Sprækkeafstand, $2B = 1$ m Sprækkeapertur, $2b = 24 \mu$ Hydraulisk ledningsevne af matrix, $k_{matrix} = 5 \times 10^{-9}$ m/s Matrix porøsitet, $n = 0,2$	Antaget Kalibreret Kalibreret Antaget
23-30	Sand	Vertikal/horisontal mættet strømning i enkeltporøst medium	Hydraulisk ledningsevne af jordmedie, $k = 10^{-4}$ m/s Porøsitet, $n = 0,3$	Antaget Antaget Antaget

De øverste 4 m af lagserien er modelleret som et enkeltporøst strømningslag. På vaskepladsen frem til udgravningen i 1992 repræsenterer dette vekslende lag af moræneler samt sen- og postglaciale ferskvandslag (moseaflejringer). Lagets hydrauliske ledningsevne er sat til 10^{-6} m/s, som typisk værdi for overfladenær leret jord. Herudover er der udført sammenlignende

simuleringer for perioden efter tilbagefyldning af det opgravede materiale, hvor den hydrauliske ledningsevne for laget er reduceret til 10^{-9} m/s, svarende til omgravet morænemateriale, hvor makroporer er fjernet. I plantagen repræsenterer laget det øverste aerobe lag af morænen med en høj sprækkeintensitet, der indebærer at stoftransporten i laget kan beskrives tilnærmet ved enkeltporøs modellering.

I de underliggende lag af moræneler simuleres der strømning i sprækker og matrix på begge delokaliteter. Der er anvendt værdien 1 m som fast værdi for sprækkeafstanden (2B) i morænelagene. Denne værdi svarer til feltopmålinger på lokaliteten (Miljøstyrelsen 2001) samt erfaringer fra andre modelstudier, hvor FRAC3Dvs har kunnet gengive fundkoncentrationer af pesticider under dæklag moræneler (Miljøstyrelsen 2005, Videnscenter for Jordforurening 2008). Den anvendte sprækkeåbning ($2b$) = $24\mu\text{m}$ er kalibreret ud fra tritiumprofilerne i undersøgelsen (se afs. 5.1.2) og er i overensstemmelse med værdier bestemt vha. søjleforsøg på projektlokaliteten i det tidligere projekt (Miljøstyrelsen 2001). Kalibreringen af modellens hydrauliske og stoftransportparametre beskrives i følgende afsnit.

4.4.3 Kalibrering af strømning og transport af tritium

Transportbeskrivelsen i FRAC3Dvs for morænelaget er kalibreret ved simulering af de tritiumprofiler, der foreligger fra det tidligere og nuværende projekt. Som udgangspunkt er anvendt tritiumdata fra intaktkerner fra projektets boringer. Anvendte fysiske konstanter for tritium og historiske indhold af tritium i nedbøren er vist i tabel 9.

Tabel 9. Anvendte stofparametre og indhold af tritium i nedbøren ved FRAC3Dvs simuleringerne.

Stof	Parameter	Værdi (sand/ler)	Kilde
Tritium	Sorption (Kd)	0	Antaget McKay et al. 1997 McKay et al. 1997 Baseret på Sevel et al. 1981 og Jørgensen 1990
	Diffusion (D)	$1,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	
	Halveringstid	12,4 år	
	Indhold i nedbør: <1963	0 TU	
	1963-64	2000 TU	
1964-1992	200 TU		
1992-2007	0 TU		
Dichlorprop	Sorption (Kd)	0,15/0,08 L/kg	Antaget U.S. EPA 2009
	Diffusion (D)	$4,13 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	
	Halveringstid	Estimeres vha. modelfitting (afs.4.4.4)	

Kalibreringen er forsøgt foretaget ved følgende trin:

Trin 1). Dybden af tritium toppen i 1993 tritium-profilerne er simuleret ved at variere infiltrationen mellem nettonedbøren (150 mm) og den minimale grundvandsdannelse til primært magasin (30 mm (Miljøstyrelsen 2001)). Det forudsættes, at der sker afstrømning til dræn og kloak af den del af nettonedbøren, der ikke infiltreres. Efter den simulerede dybde af tritium toppen er ramt på denne måde, er dispersionen i simuleringen justeret indtil tritium koncentrationerne i 1993 så vidt muligt simuleres korrekt for jordprøver og filtre i de skrå boringer s3 (vaskeplads) og s4 (plantage). Grundvandddannelsen til det primære grundvandsmagasin i området er ved tidligere modellering bestemt til 20–60 mm/år (Miljøstyrelsen 2001). Denne størrelse er anvendt som øvre grænse for nedsivningen gennem bunden af

morænedæklaget. Den nødvendige overskydende infiltration for at ramme tritiumtoppene strømmer af gennem sandlaget i 14,5-15,5 mu.t, tabel 8.

Trin 2). Ved hjælp af den trin 1-kalibrerede model, er tritiumprofilerne forsøgt fremskrevet videre indtil 2007, som er tidspunktet hvor det nye sæt målinger af tritiumprofiler foreligger fra borerne 2,7 (plantage) og 2,6 A, B (vaskeplads). Ved korrekt simulering af tritiumprofilerne for begge måletidspunkter regnes strømningsmodellen for færdigkalibreret.

I praksis er kalibreringen foretaget ved iteration mellem trin 1 og 2 ved justering af infiltration, sprækkeapertur, matrix hydraulisk ledningsevne indtil den bedst mulige gengivelse af tritiumprofilerne til begge tidspunkter er opnået. De bedst muligt kalibrerede værdier fremgår af tabel 8.

Det fulgte kalibreringsforløb har vist, at det kun i nogen grad er muligt at gengive de enkelte tritiumprofiler. Dermed har projektets målsætning, at simulere de samlede profildata for tritium og pesticider vha. en fælles modelopsætning, ikke kunnet gennemføres. Forklaringen er formentlig at den rumlige heterogenitet i nedsivningen/måledataene mellem de anvendte nye og gamle tritiumprofiler i kalibreringen, overskygger de ændringer der er sket i tritiumnedsivningen siden 1993.

I stedet er det alternativt forsøgt at simulere de nye og gamle tritiumdata i forureningsfronten på basis af individuel modelkalibrering for boringsfiltrerne, hvori indholdet af tritium og pesticider, før og nu, er resultat af tilførsel langs de samme transportveje. Ud fra denne opsætning for strømningsystemet er FRAC3Dvs parameteriseret til at beregne stoftransport af dichlorprop på grundlag af den laboratoriebestemte sorptionsværdi samt diffusionskoefficient for stoffet (tabel 9).

4.4.4 Estimation af pesticidnedbrydning

Pesticidnedbrydningen er forsøgt estimeret ved fremskrivning af det målte dichlorpropindhold i 1993 til 2007 med den kalibrerede model for forureningsfronten i filter 3,2 på vaskepladsen. Som udgangspunkt for fremskrivningen er opstillet en kildestyrkemodel i tabel 10 ud fra målte pesticidkoncentrationer i 1993 (Miljøstyrelsen 2001).

Tabel 10. Kildestyrkemodel for pesticidkoncentrationer på vaskepladsen estimeret på basis af Miljøstyrelsen 2001.

År	Kilde	Dybde	Dichlorprop	MCPP	MCPA	Simazin
		(m)	$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{jord}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{jord}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{jord}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3\text{jord}$
1993	Sandfyld	0-1	0,001	0,001	0,001	0,001
1993	Tilbagefyld	1-5	207.168	75.053	12.341	100.811
1993	Boring S3	5-6	526.240	33.280	0	8.320

Første trin i simuleringen var at gengive koncentrationen i kildestyrkemodellen, herunder i filter 3,2 (forureningsfronten), ved simulation af pesticidspild på jordoverfladen med en kildestyrke svarende til opløseligheden af dichlorprop (350mg/l). Herefter er det antaget at nedbrydningen fra dette udgangspunkt svarer til den forskel der modelleres mellem det målte og modelsimulerede pesticidindhold i filteret ved videre modelfremskrivning til 2007, når der i fremskrivningen ikke medtages

nedbrydning. Estimering af nedbrydningen er som følge heraf foretaget ved justering af nedbrydningsraten i modellen indtil modellen simulerer samme målte og simulerede indhold i 2007.

4.4.5 Scenarieregninger

I scenarieregningerne er grundvandspåvirkningen med dichlorprop simuleret med udgangspunkt i de estimerede nedbrydningsrater for dichlorprop i forureningsfronten på vaskepladsen for den reducerede morænelerszone. For den overliggende oxiderede zone er der anvendt en fast halveringstid $t_{1/2} = 40$ dage (Miljøstyrelsen 2006). Disse er kombineret med repræsentative hydrauliske parametre for moræneler fra projektet "Pesticider og vandværker" (Miljøstyrelsen 2002), hvor de har givet realistiske simulerede indhold af BAM i grundvand og vandindvindingsboringer under moræneler. De anvendte geologiske lag og hydrauliske parametre i scenariemodellerne er vist i tabel 11.

Tabel 11. Fysiske og hydrauliske parametre anvendt i FRAC3Dvs til scenarieregninger. Data stammer fra Miljøstyrelsens projekt "Pesticider og vandværker" (Miljøstyrelsen 2002).

Dybde (m)	Geologi/Modellag	Hydraulisk beskrivelse	Hydrauliske parametre
0-2	Oxideret moræneler	Vertikal mættet strømning i sprækket porøst medium	Sprækkeafstand, $2B = 0,44\text{m}$ Sprækkeapertur, $2b = 78 \mu$ Hydraulisk ledningsevne af matrix, $k_{\text{matrix}} = 3 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ Matrix porøsitet, $n = 0,32$
2-3	Oxideret moræneler	Vertikal mættet strømning i sprækket porøst medium	Sprækkeafstand, $2B = 0,96\text{m}$ Sprækkeapertur, $2b = 71 \mu\text{m}$ Hydraulisk ledningsevne af matrix, $k_{\text{matrix}} = 10^{-9} \text{ m/s}$ Matrix porøsitet, $n = 0,31$
3-5	Reduceret moræneler	Vertikal mættet strømning i sprækker og matrix	Sprækkeafstand, $2B = 1\text{m}$ Sprækkeapertur, $2b = 39 \mu\text{m}$ Hydraulisk ledningsevne af matrix, $k_{\text{matrix}} = 10^{-9} \text{ m/s}$ Matrix porøsitet, $n = 0,25$
5-5,5	Sand	Vertikal/horisontal mættet strømning i enkeltporøst medium	Hydraulisk ledningsevne af jordmedie, $k = 3 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ Porøsitet, $n = 0,35$
5,5- 16	Moræneler	Vertikal mættet strømning i sprækker og matrix	Sprækkeafstand, $2B = 1 \text{ m}$ Sprækkeapertur, $2b = 39 \mu\text{m}$ Hydraulisk ledningsevne af matrix, $k_{\text{matrix}} = 10^{-9} \text{ m/s}$ Matrix porøsitet, $n = 0,25$
16-20	Sand (primært magasin)	Mættet strømning	Se i tekst vedr. fortyndingsberegning

Med udgangspunkt i den simulerede udvaskning fra bunden af lerlaget fra en 25m^2 pesticidpunktkilde, er der regnet med opblanding og fortynding i vandstrømningen i et underliggende grundvandsmagasin med følgende egenskaber:

- Dm: opblandingsdybde: 4 m
- Im: horisontal hydraulisk gradient: 2 ‰
- km: hydraulisk ledningsevne: 2×10^{-4} m/s.

Der er forudsat en kvadratisk kilde (5m kantlængde).

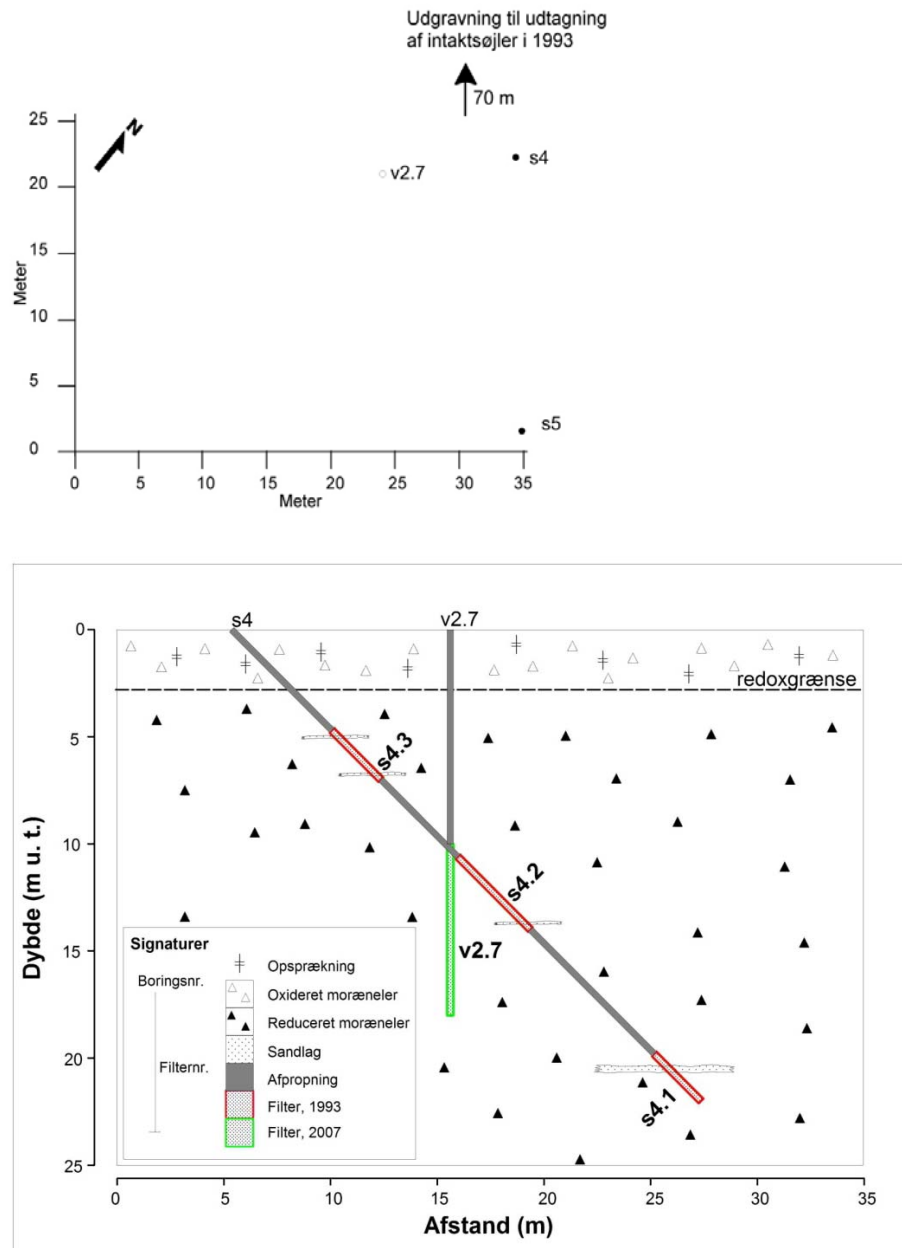
Der simuleres koncentrationer i grundvandsmagasinet for scenarier med forskellig strømning gennem lerlaget der repræsenterer et realistisk interval af grundvandsdannelser.

5 Resultater

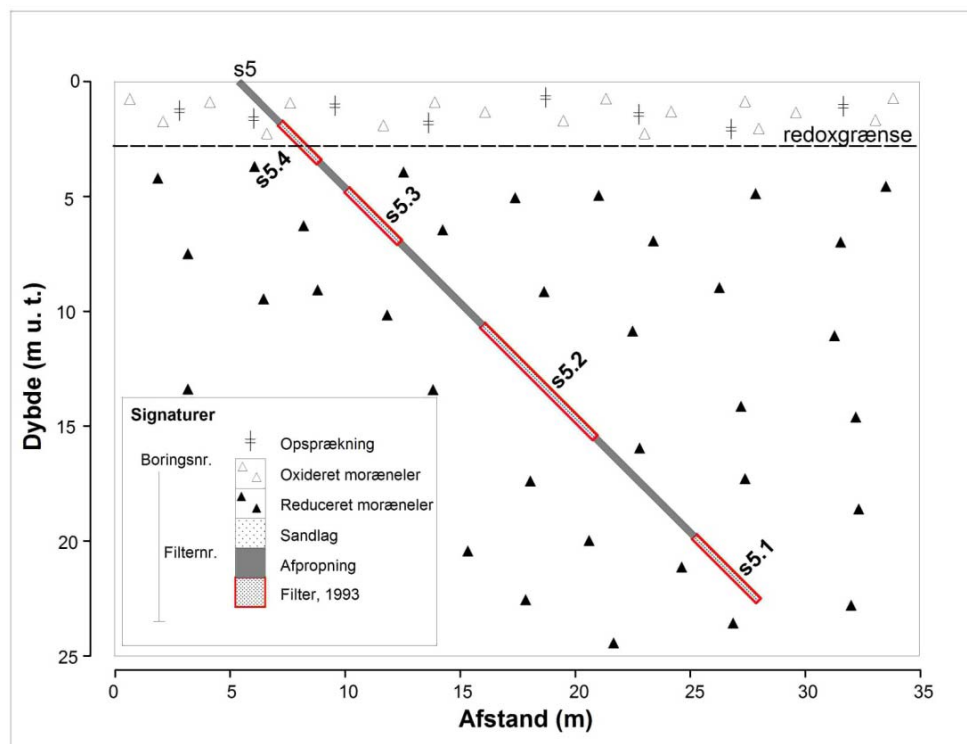
5.1 Felundersøgelser

5.1.1 Gamle og nye boringer

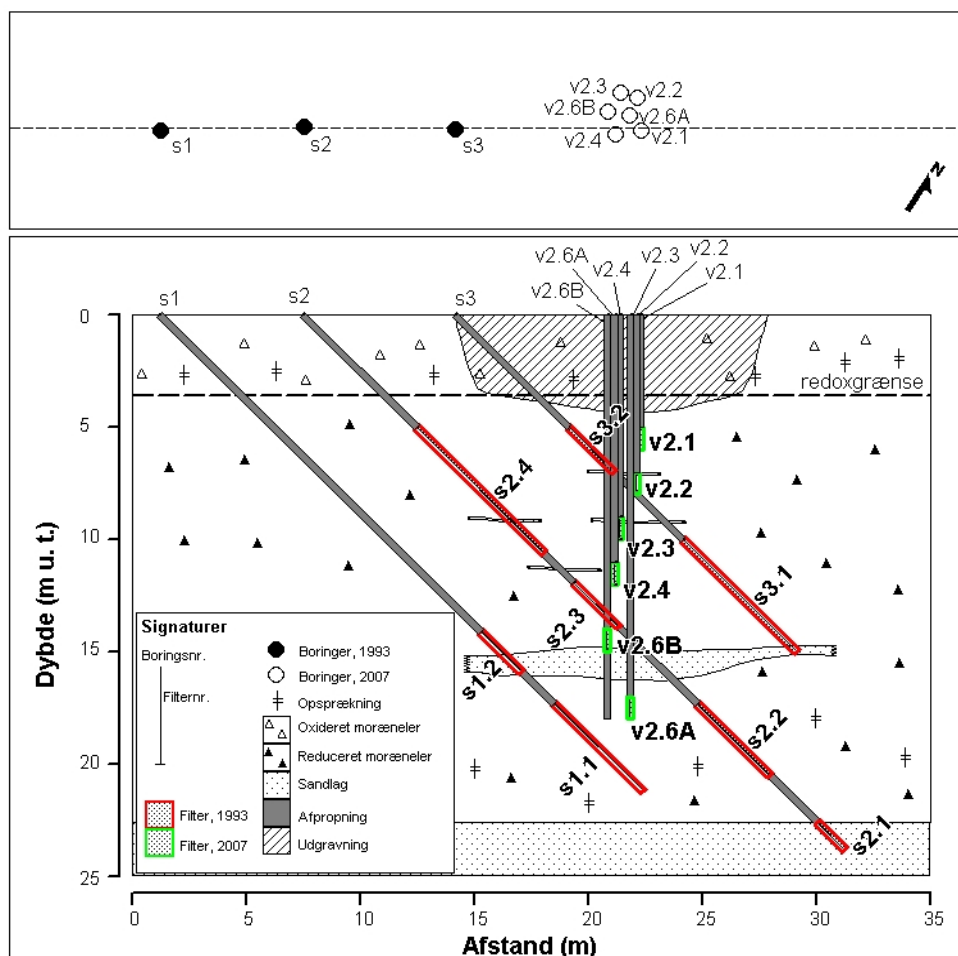
Den indbyrdes placering af eksisterende gamle og nye boringer er vist i figur 7. Den ny boring v2.7 i plantagen er placeret tæt ved den gamle boring s4. Boringsreden v2.1-6A, B på vaskepladsen er placeret så tæt som muligt på det gamle boringsfilter 3,2 med de højeste pesticidkoncentrationer.



Figur 7a. Geologiske tværsnit med gamle (skrå) boringer s4-s5 og ny (vertikal) boring v2,7 i plantagen. De hydrauliske og kemiske data fra vaskepladsen i de følgende afsnit repræsenterer de viste boringer og filtre (fortsættes næste side).



(Figur 7a fortsat)

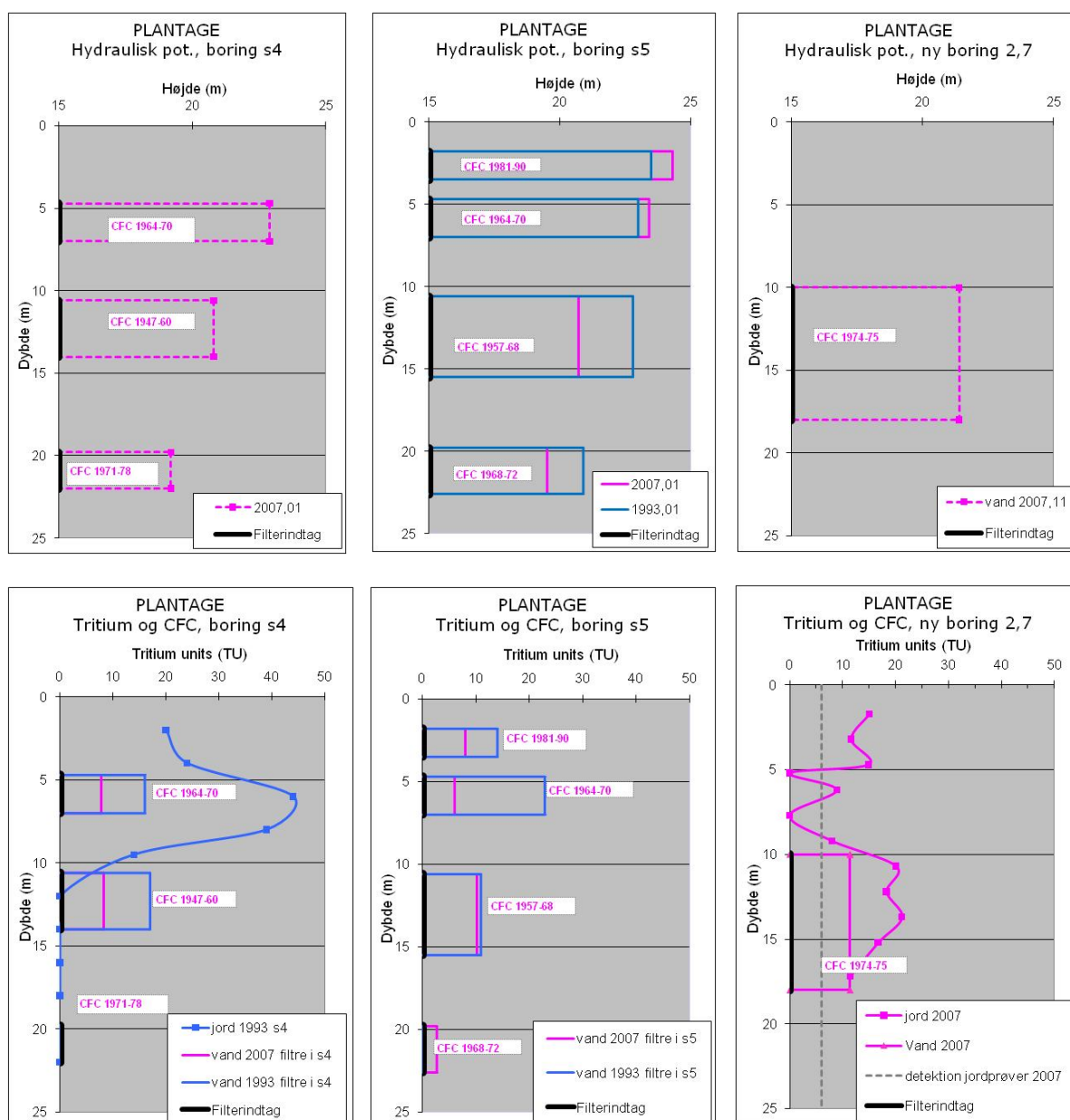


Figur 7b. Geologiske tværsnit med gamle (skrå) boringer s1-s3 og nye (vertikale) boringer v2,1-6 A, B på vaskepladsen. De hydrauliske og kemiske data fra vaskepladsen i de følgende afsnit repræsenterer de viste boringer og filtre.

5.1.2 Hydrogeologi og datering med tritium og CFC

Analyseresultater for CFC og tritium samt målte trykhøjder i boringsfiltrerne er vist i figur 8 – 10 og bilag C. Den geologiske placering af boringsfiltre fremgår af figur 7 og billeder fra prøvetagningen er vist i figur 4 og 5.

Som udgangspunkt viser de nye pejlinger, at fordelingen af de hydrauliske trykhøjder mellem filterne stort set er de samme, som for 15 år siden. Dette indikerer at de gamle boringer fortsat er funktionsdygtige.

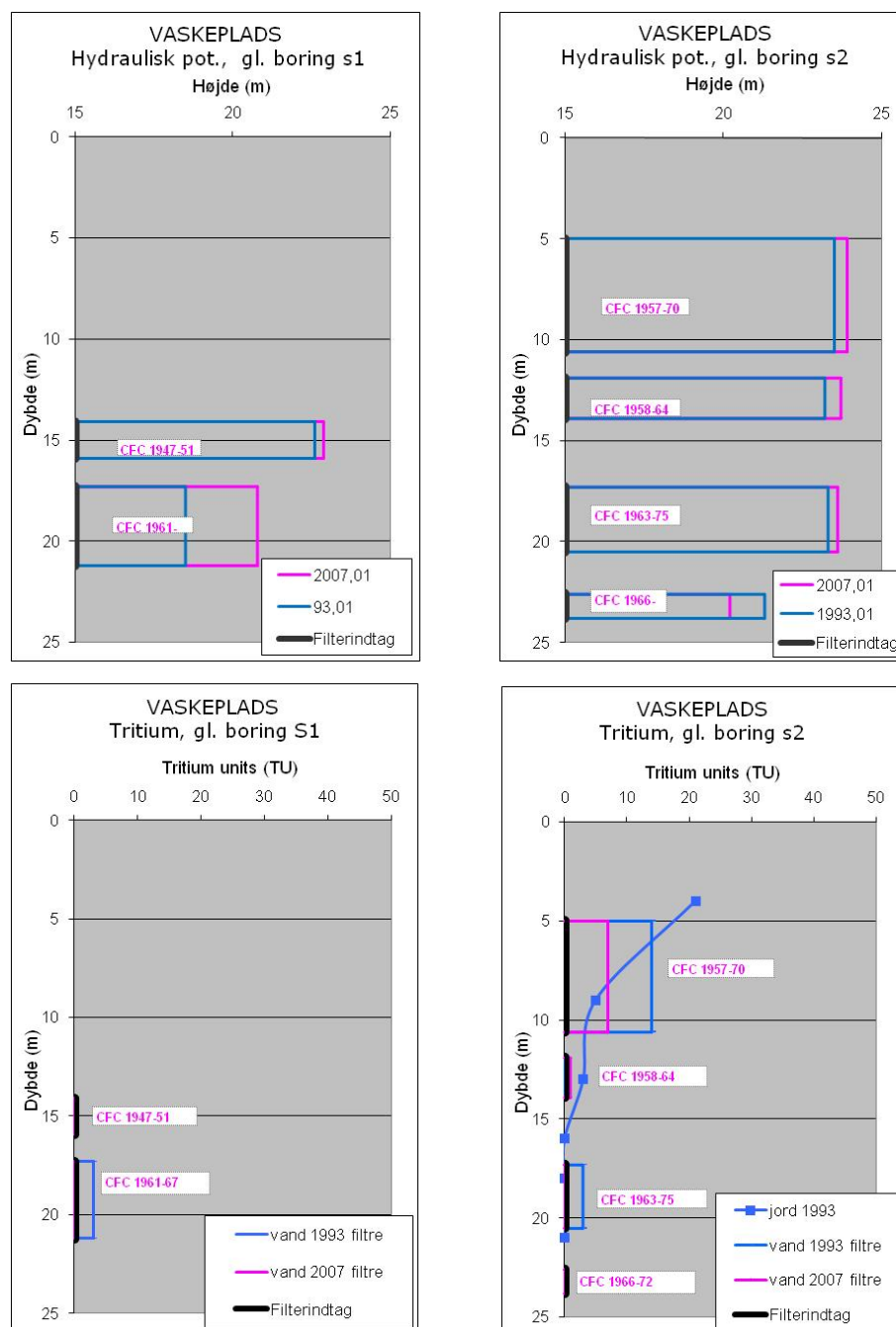


Figur 8. Hydrauliske potentialer, tritium og CFC i plantagen. De hydrauliske potentialer (højden) er angivet som pejløjden over et datum på 25 m.u.t. Histogrammerne angiver værdier for vand for længden af de pågældende boringsfiltre (figur 7). Detektion for tritium i jordprøverne er 1993 og 2007 hhv. 2 TU og 6 TU. Detektion for tritium i vandprøverne fra boringsfiltrerne er 1 TU.

Pejlingerne viser fortsat en svag nedadrettet gradient gennem morænelaget i både plantagen og på vaskepladsen. Gradienten mellem bunden af morænen og det underliggende grundvandsmagasin ser ud til at være øget i forhold til

tidligere. Det kan skyldes, at der er sket stigning i nedbøren og/eller en sænkning i grundvandsmagasinet pga. øget vandindvinding i perioden.

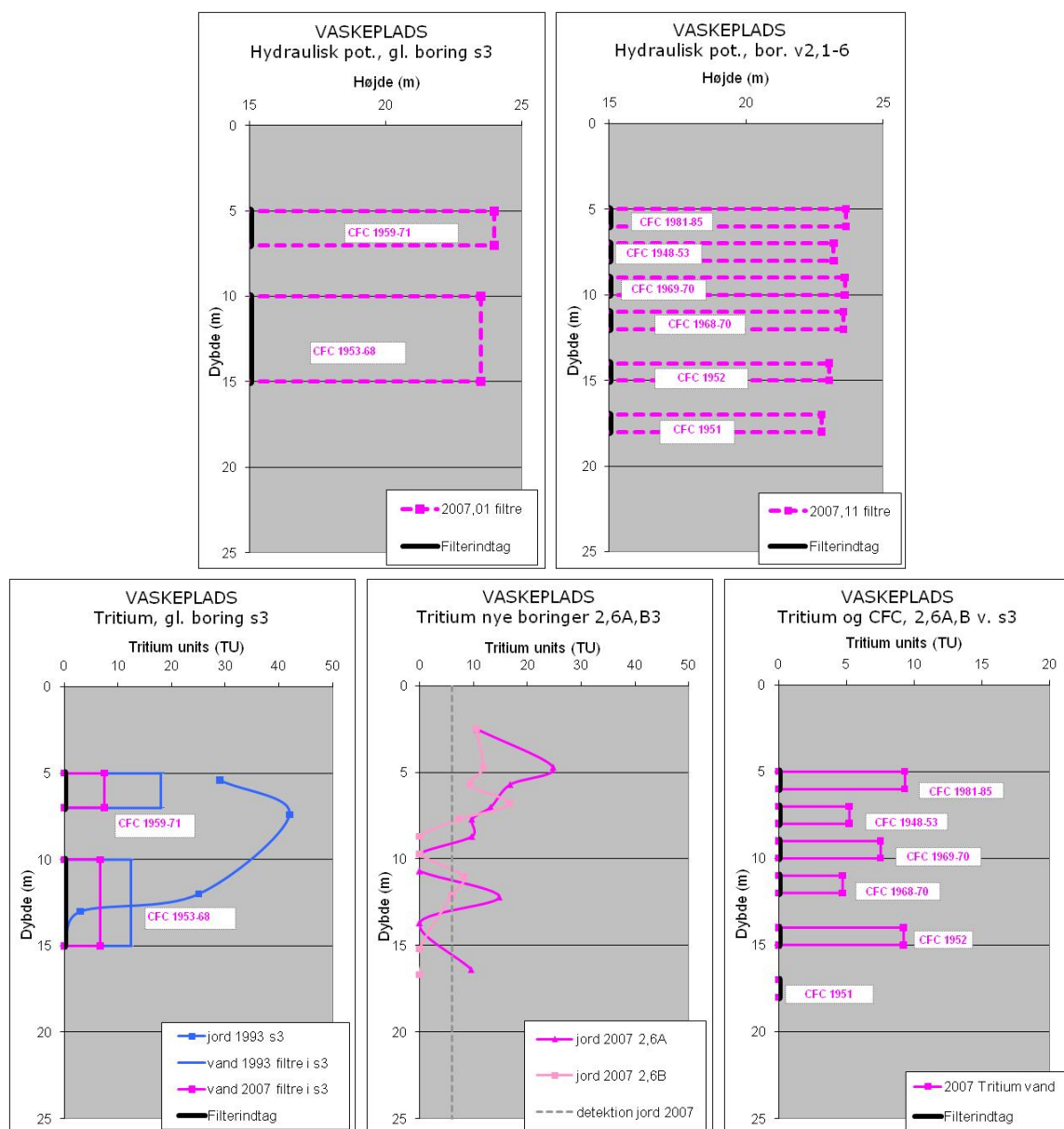
Generelt er gradienten lille gennem selve morænen, f.eks. i boring s2 (figur 9), og i de nye boringer 2,1-6 på vaskepladsen er der endda en lille opadrettet gradient mellem enkelte filtre, svarende til lokal opadrettet strømning i morænen (figur 10).



Figur 9. Hydrauliske potentialer, tritium og CFC på vaskepladsen. De hydrauliske potentialer (højden) er angivet som pejløjden over et datumplan i 25 m.u.t. Histogrammerne angiver værdier for vand for længden af de pågældende boringsfiltre (figur 7). Detektion for tritium i jordprøverne er 1993 og 2007 hhv. 2 TU og 6 TU. Detektion for tritium i vandprøverne fra boringsfiltrene er 1 TU.

Det lille vertikale trykfald indikerer, at strømmingen gennem den lavpermeable moræne til det underliggende grundvand er lille. Fordelingen illustrerer endvidere heterogeniteten og det komplekse strømningsmønster gennem morænelaget, som skal lægges til grund for tolkningen af de indsamlede kemiske profiler. Overordnet indikerer potentialmålingerne fra vaskepladsen, at der er højere hydraulisk ledningsevne i den øvre del af morænelaget end i de nederste meter af morænelaget.

Det ses ved sammenligning af de gamle og nye tritiumprofiler for boringsfiltrene i figur 8-10, at flere af dem stort set er en gentagelse af de gamle profiler, når der korrigeres for radioaktivt henfald svarende til godt en halvering siden 1993 (tritium $t_{1/2} = 12,4$ år). Det skal bemærkes, at målegrænsen for tritium i jordprøverne er relativ høj (2-6 TU) pga. lille vandindhold i prøverne. Målegrænsen er 1 TU i vandprøverne fra boringsfiltrene.



Figur 10. Hydrauliske potentialer, tritium og CFC på vaskepladsen. De hydrauliske potentialer (højden) er angivet som pejlhøjden over et datumplan i 25 m.u.t. Histogrammerne angiver værdier for vand for længden af de pågældende boringsfiltre (figur 7). Detektion for tritium i jordprøverne er i 1993 og 2007 hhv. 2 TU og 6 TU. Detektion for tritium i vandprøverne fra boringsfiltrene er 1 TU.

De flere tilsyneladende stationære tritiumprofiler i kombination med den ringe hydrauliske ledningsevne nederst i morænelaget medvirker til at indikere, at grundvandsdannelse til det underliggende grundvandsmagasin er lille. Ud fra tritiumprofilerne ser det således ud til at hovedparten af infiltrationen afstrømmer øverst i morænen og/eller i dræn. Dette er i overensstemmelse med udførte modelleringer for området, der viser en generel nedsivning på kun 20-60 mm til grundvandsmagasinet, Miljøstyrelsen (2001), Christensen (1994).

Som undtagelse fra dette mønster, er der i løbet af de sidste 15 år tilsyneladende sket en større nedadrettet bevægelse af tritium i boring s5. Der ses en tilsvarende dybere beliggenhed af maksimum værdierne i jordprøverne fra den ny boring fra 2007 (boring 2,7) end jordprøverne fra den gamle boring s4 fra 1993 (figur 8). Da det er to selvstændige boringer der sammenlignes kan denne forskel dog skyldes rumlig variation mellem boringerne, og dermed er forskellen en usikker indikation for pågæet nedsivning mellem de to tidspunkter.

Figur 9-10 viser målingerne på vaskepladsen. Det fremgår at der er rimelig overensstemmelse mellem tritium profilerne fra de gamle og nye boringer, hvor sidstnævnte er udført som boringsrede bestående af selvstændige boringer i 2,1-6A, B (figur 7). Overensstemmelsen med målingerne fra de selvstændige boringsfiltre støtter yderligere at de gamle boringer fortsat er i funktionsdygtig stand samt har god hydraulisk adskillelse mellem filtrene.

CFC er bestemt i delprøver fra samme vandprøver som tritium. Målingerne er vist sammen med tritium i figur 8-10. Det fremgår, at der generelt er mindre god korrelation mellem tritium målingerne og tilhørende CFC aldre. Ud fra CFC målingerne er beregnet grundvandsalder mellem ca. 15-60 år, mens der er tritium i flere filtre med højere CFC alder end forekomsten af bombe-tritium i atmosfæren (f.eks. næstbedste filtre i 2,1-6A, B, figur 10).

Det skal endvidere bemærkes at aldersbestemmelsen med tritium baseres på 1963/64 maksimum i dybde-profil, mens alder vha. CFC bestemmes ud fra koncentrationen i vand sammenlignet med atmosfærens kurver. CFC alder er kun "eksakt" ved ideel stempelstrømning. Ved blanding af vand, fra forskellige sprækker og matrix afhænger CFC i vandprøven af blandingsforholdet. Endvidere betyder den høje detektionsgrænse for tritium at metoden er væsentligt mindre følsom overfor små præferentielle strømningssbidrag fra sprækker o.l. end CFC, hvor disse bidrag registreres. Et tilsvarende billede som for CFC, ses også i en vis udstrækning for pesticiderne.

Der er ikke umiddelbart en klar tendens i retning af, at de dybeste filtre også har de højeste CFC-alder. Dette komplicerer tolkningen af strømningssystemet, men svarer til den forventelige geologiske heterogenitet af lerlaget, med en opdeling mellem relativ hurtig strømning i sprækker/sandslirer og langsom strømning i omgivende lermatrix.

Betydningen af præferentielle strømningssveje gennem morænen understreges af, at nogen af de yngste CFC-alder er bestemt for grundvandsmagasinet under morænen (dybeste filter i s2). Der ses endvidere større og mere konsistent CFC alderskontrast med dybden i de nye vertikale boringer 2,1-6A, B med korte filtre (1 m) end i de skrå boringer med lange filterstrækninger

(figur 7). Dette kan skyldes, at de lange skrå filtre i højere grad skærer sprækker og andre præferentielle strømningsveje, end det er tilfældet for de korte vertikale filtre. Dette understreger et generelt monitoringsproblem for moræner, hvor den væsentligste del af vandbevægelsen sker langs i præferentielle strømningsveje, som oftest kun udgør en lille andel af lerlaget og dermed er svære at ramme med borer. I enkelte af de skrå filtre er der målt op til 10–20 års forskel mellem aldersbestemmelser i de enkelte prøvetagninger. Dette kan skyldes, at der tiltrækkes og blandes vand fra større dele af morænen gennem sprække o.l. på grund af pumpningen under prøvetagningen. Da CFC ikke kan analyseres i intakte jordprøver, kan CFC indholdet ikke kontrolleres i porevand der ikke har været udsat for pumpning. Samme problem med fjerntransporteret stof ved pumpning må forventes at kunne gøre sig gældende ved måling af andre kemiske parametre, herunder også pesticider.

5.1.3 Grundvandskemi

Grundvandskemien i de gamle og nye borer fremgår af tabel 12-13 og bilag D. Tabel 12 viser indholdet af makroioner og samtidige pH målinger i de gamle skrå borer. Indholdet af K, Mg, Ca, Na Cl og F ligger på et typisk niveau for grundvand i moræne.

Tabel 12. Indhold af makroioner, skrå borer.

Filter	Dybde, m	pH	HCO ₃	F	Cl	NO ₂	Br	NO ₃	PO ₄	SO ₄	Na	K	Mg	Ca
VASKEPLADS														
s1,1	17,3-21,2	8,7	283	0,33	39,36	<0,05	0,69	<0,05	0,08	10,09	50,43	16,56	29,67	22,34
s1,2	14,1-15,9	11,65	700,00	0,17	37,45	<0,05	0,58	<0,05	1,02	1,77	26,25	4,65	1,26	172,25
s2,1	22,6-23,8	10,70	188,00	0,20	57,28	<0,05	0,26	<0,05	0,06	19,63	45,95	13,50	12,35	49,20
s2,2	17,3-20,5	7,05	410,50	0,42	52,35	<0,05	0,77	<0,05	<0,05	23,40	38,43	4,03	16,48	105,08
s2,3	11,9-13,9	7,05	376,00	18,7	54,38	<0,05	1,29	0,32	<0,05	18,73	46,90	4,68	17,83	87,78
s2,4	5,0-10,6	6,85	567,00	0,27	24,23	<0,05	0,33	<0,05	<0,05	31,55	28,88	3,10	14,90	110,25
s3,1	10,0-15,0	6,80	554,50	0,28	72,43	<0,05	1,12	<0,05	<0,05	63,20	57,50	5,07	21,67	137,67
s3,2	5,0-7,0	6,70	751,50	0,18	62,54	<0,05	2,62	<0,05	<0,05	37,77	55,88	4,57	26,10	191,33
PLANTAGE														
s4,1	19,8-22,0	7,20	264,00	0,34	92,65	0,00	1,01	<0,05	<0,05	61,72	35,25	4,35	15,95	102,00
s4,2	10,6-14,0	11,6	935	0,16	131	<0,05	<0,05	1,72	<0,05	1,29	43,44	10,1	0,71	330
s4,3	4,7-7,0	-	-	0,39	98,2	<0,05	0,23	<0,05	<0,05	67,6	34,7	4,8	17,1	76,5
s5,1	19,8-22,6	8,40	91,00	0,25	73,30	<0,05	0,22	<0,05	<0,05	100,75	36,35	5,45	11,33	71,57
s5,2	10,6-15,5	-	-	0,29	100	5	0,47	7,36	<0,05	85,7	47,7	27,7	0,9	139
s5,3	4,7-7,0	7,30	297,00	0,21	98,45	<0,05	0,44	0,24	<0,05	280,00	46,35	2,25	25,65	188,50
s5,4	1,8-3,5	-	-	0,18	112,0	<0,05	0,80	140,00	<0,05	109,00	40,45	2,55	21,60	202,50

Vandet er i alle filtre nitrat-reduceret, bortset fra filterne i plantagen 4,2, 5,2 og 5,3 med et lille nitrat-indhold og det helt overfladenære filter 5,4 med et højt nitratindhold. Der er sulfatindhold i alle filtre og kun indikation for sulfat-reduktion i boring s1,2.

Tabel 13a viser samtidige måleresultater for pH, redox og elektrisk ledningsevne fra de gamle boringer. Det fremgår at der generelt er målt indhold af ilt. Lave værdier (cirka < 1 mg/l) i tabellen for ilt vurderes dog at skyldes unøjagtighed ved elektroden, mens de tilsvarende målinger for redoxpotentiale (Eh) vurderes at være mere retvisende. Sammenfattende indikerer Eh-målingerne, at der er anaerobe forhold i alle filtre på vaskepladsen samt i de fleste filtre med målinger i plantagen. Dette er i overensstemmelse med indikationen af den fremherskende nitratreducerende kemi i filterne og ledsagende reducerede grå farver af morænelagene og andre geologiske lag.

Tabel 13a. pH, redoxpotentiale og elektrisk ledningsevne, gamle boringer.

Boring/ Filter	Dybde, m	Ilt (mg/l)	pH	Eh (mV)	Ledningsevne (µS/cm)
Vaskeplads:					
s1.1	17,3-21	1,98	-	-132	926
s1.2	14,1-15,9	1,42	-	-46	2860
s2.1	22,6-23,8	6	11,2	-162	475
s2.2	17,3-20,5	0,29	7,25	-91	764
s2.3	11,9-13,9	1,02	7,4	-118	761
s2.4	5,0-10,6	0,96	6,85	-84	1015
s3.1	10-15	0,21	7,08	-127	1109
s3.2	5-7	0,32	9,9	-44	1322
Plantage:					
s4.1	19,8-22	0,68	-	-55	776
s4.2	10,6-14,0	0,86	12,3		3980
s4.3	4,7-7,0	-	-	-	-
s5.1	19,8-22,6	3,44	9,16	20	584
s5.2	10,6-15,5	-	-	-	-
s5.3	4,7-7	0,9	7,34	-72	1139
s5.4	1,8-3,5	2,95	7,31	-	1292

Der er målt meget høje pH-værdier i filterne s1,1, s1,2, s2,1 og s4,2, samt ledsagende høje ledningsevneværdier i nogle af filterne. De tilsvarende parametre for de nye boringer er vist i tabel 13b og viser ikke samme høje pH værdier. De høje pH værdier i de gamle boringer kan skyldes afsmitning under renpumpning fra de betonpropper, der adskiller de enkelte filterindtag i de gamle boringer. Dette støttes af udviklingen i pH fra prøvetagningen for makroionerne (tabel 12) til målingerne af pH i forbindelse med redoxmålingerne, der f.eks. for filter s3,2 viser normal pH ved førstnævnte måling og forhøjet ved sidstnævnte.

Tabel 13b. pH, redoxpotential og elektrisk ledningsevne, nye boringer.

Boring/Filter	Dybde, m	lIt (mg/l)	pH	Eh (mV)	Ledningsevne (µS/cm)
Vaskeplads:					
v2.1	5-6	7,65	7,07	28	1219
v2.2	7-8	2,5	7,04	1,36	1090
v2.3	9-10	0,6	7,16	-143	1054
v2.4	11-12	3,02	7,3	73	913
v2.6b	14-15	0,72	7,45	-143	941
v2.6a	17-18	0,75	7,25	13	919
Plantage:					
v2.7	10-18	1,4	7,08	94	1464

5.1.4 Sprøjteoplysninger 2000-09

I forbindelse med den nuværende undersøgelse er foretaget interviewundersøgelse om pesticidforbruget for perioden siden den første undersøgelse. Tabel 14 viser den oplyste pesticidanvendelse omkring monitoringsboringerne i plantagen på basis af Danfrugt A/S sprøjteplaner. Danfrugt A/S oplyser at planen har været anvendt siden år 2000 samt at der ikke er anvendt simazin de sidste 10 år, svarende til perioden, hvor den nuværende plantageforvalter har været ansat. Anvendelsen i perioden 1994 – 2000 er ukendt, men forventes at svare til den nuværende, idet der ikke er foretaget ændringer i beplantningen på arealet (kirsebær) siden den tidligere undersøgelse i 1992-94 (afsn. 3.2.3).

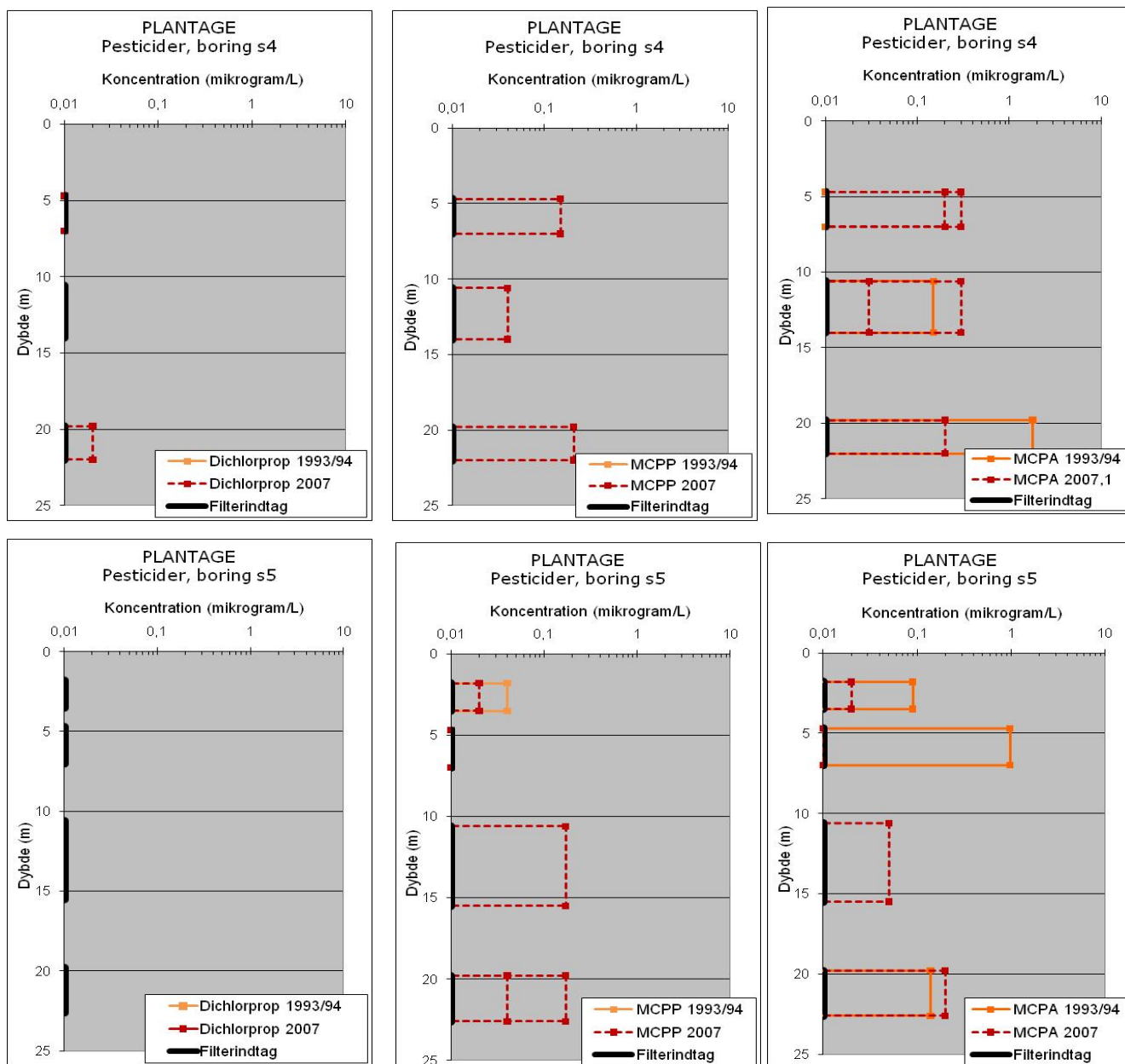
Tabel 14. Sprøjteoplysninger gældende fra 2000-09 for arealet omkring monitoringsboringer i plantage.

Handelsnavn	Dato for Sprøjtning	Dosering (handelsprodukt)
MCPA 75%	April + juli	1.5 l/ha
Roundup Bio	April	2.5 l/ha
Octave	Juli	0.5 kg/ha
Urea	April + juni	8.5 kg/ha
Hydroplus, Bor	April	1 l/ha
Blåsten 26% Cu	April	0.13 kg/ha
Signum (Boscalid, pyraclostrobin)	April	0.7 kg/ha
Dithane NT (Mancozeb)	Maj + juni	8 kg/ha
Basifoliar Combi-stip	Juni	2 l/ha
Delan (dithianon)	Juni	1kg/ha
Kobber oxychlorid 50%	Juni	1 kg/ha
Svovlmidler	Juni	2 kg/ha

I 2007 er der behandlet med MCPA 12. april og igen omkring 20. juli. Der er ikke oplyst om behandling med MCPP. Første vandprøvetagning fra monitoringsboringer skete 26. marts dvs. godt 2 uger før 1. MCPA behandling, mens 2. vandprøvetagning skete 22. maj, dvs. godt 1 måned efter 1. MCPA behandling og inden 2. behandling.

5.1.5 Pesticider

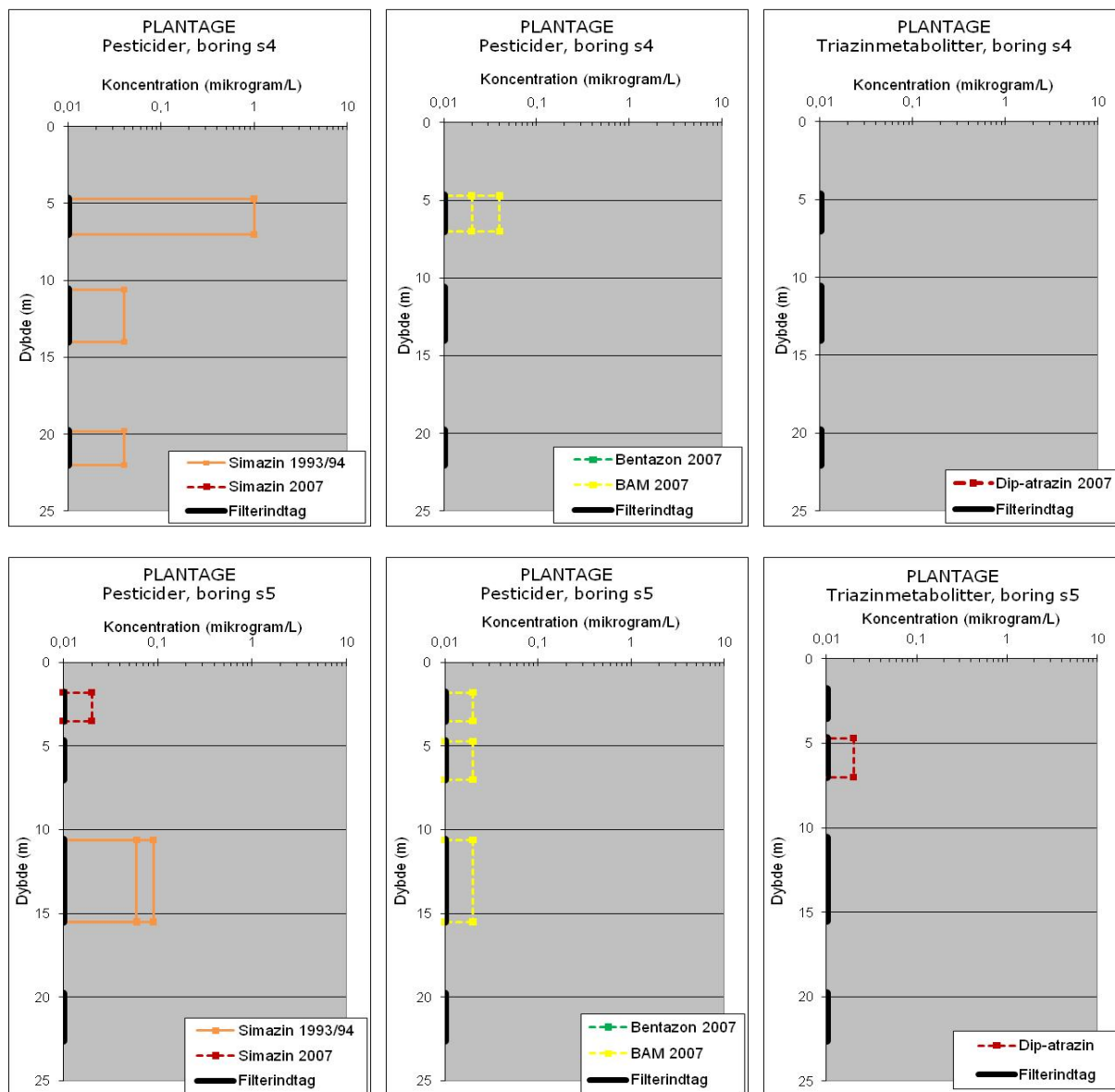
Pesticidanalyser af vandprøver og jordprøver udtaget fra gamle og nye borerer er vist i figur 11-19 og bilag E. Figur 11-13 viser målingerne fra plantagen.



Figur 11. Phenoxyherbicider i 1993/94 (5 mål inger) og 2007 (2 mål inger) i gamle borerer i plantage. Histogrammerne angiver koncentrationer i vand for længden af de pågældende filterindtag i borererne (figur 7).

Under plantagen blev der i 1993/94 målt lave sporadisk koncentrationer af MCPA og simazin i hele morænelaget, samt MCPP i en enkelt prøve, figur 11 og 12. I 2007 er der uændret forekomst af MCPA, større hyppighed og koncentration af MCPP, mens indhold af simazin kun er genfundet i en enkelt prøve, figur 12. Såvel forsvindningen af simazin og den fortsatte forekomst af MCPA i plantagen er i overensstemmelse med sprøjteoplysningerne, der viser

at sidstnævnte stadig anvendes, mens dette ikke er tilfældet med simazin (tabel 14). Derimod er det overraskende, at der er målt MCPP i 7 ud af 7 filtre i plantagen mod 1 ud af 7 i 1993/94. MCPP indholdet i plantagen er dermed stigende, hvilket evt. kan skyldes udvaskning af en overfladenær MCPP kilde, der antydes at være til stede ud fra udvaskningsforsøgene og 1 måling i boring s5 i 1993/94, figur 11.

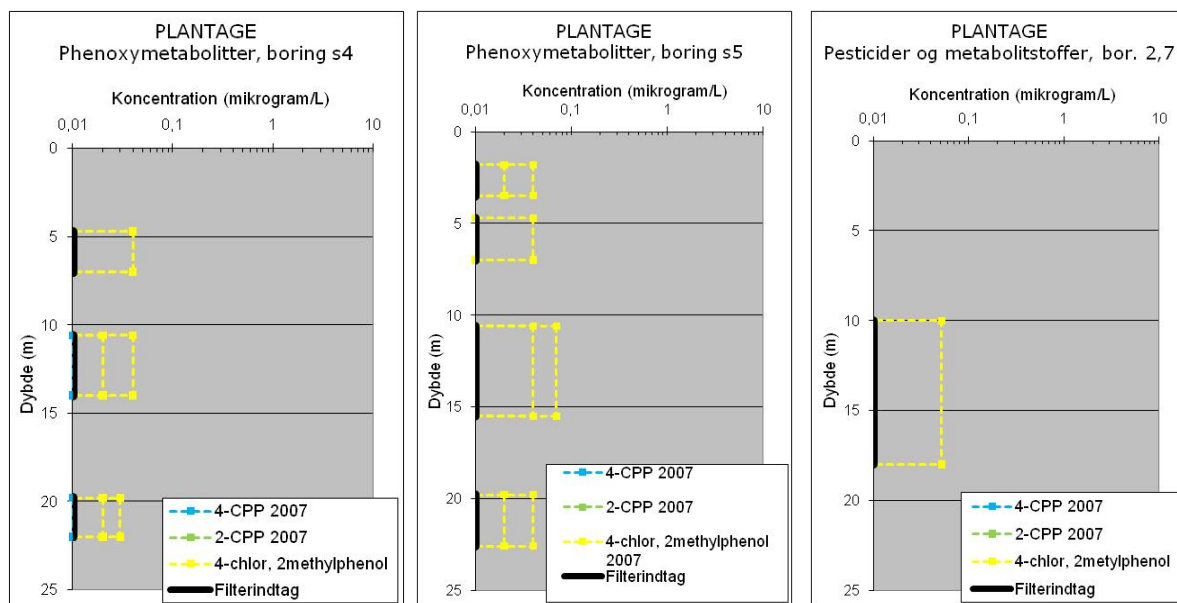


Figur 12. Triaziner, triazin- metabolitstoffer samt BAM og bentazon i boringer fra plantagen. Der er foretaget 5 målinger i 1993/94 (kun triaziner) og 2 målinger i 2007 (alle stoffer). Histogrammerne angiver koncentrationer i vand for længden af de pågældende filterindtag i boringerne (figur 7).

Der blev ikke målt for BAM, bentazon og nedbrydningsprodukter i 1993/94. Analyserne i 2007 viser indhold i alle filtre af stoffet 4-chlor, 2methylphenol, samt i enkelt prøve af dip-atrazin, der kan være metabolitter efter hhv. MCPP/MCPA og triaziner (figur 12 og 13). Udover oprindelsen som metabolitter kan disse stoffer også optræde som urenheder i aktivstoffer og kan derfor ikke direkte regnes som udtryk for nedbrydning. Der er målt BAM i lave koncentrationer ($< 0,1 \mu\text{g/l}$) gennem den øvre del af lagsøjlen, mens der ikke er målt indhold af bentazon, figur 12. BAM er metabolit efter totalukrudtsmidlet

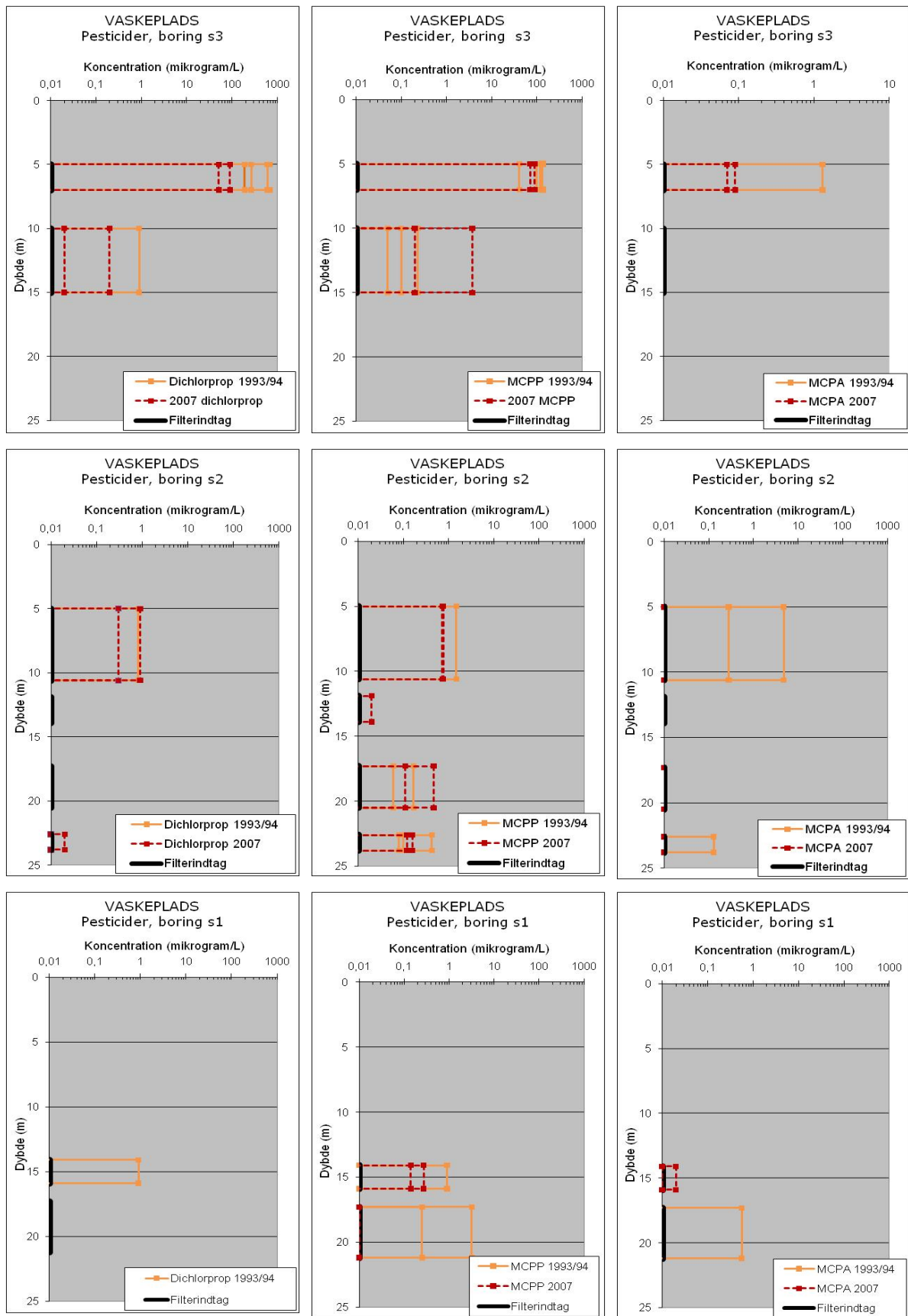
dichlobenil (Miljøstyrelsen 2005). I vandprøverne fra den ny boring i plantagen (udført efter sprøjtesæsonen i 2007) er der kun fundet 4-chlor, 2methylphenol, men ikke MCPA eller MCPP, som det er tilfældet i de gamle boringer. Endvidere er der ikke påvist pesticidrester i intakte jordprøver, som er udtaget for hver meter fra boringen. Detektionsgrænsen for jordanalyserne er 0,5 µg/kg og derfor er det ikke forventeligt at evt. lave indhold i vandprøverne kan måles i jordprøverne.

13. Metabolitstoffer efter phenoxyherbicider i 2007 (2 målinger) i gamle boringer og ny boring (2,7) i plantagen.

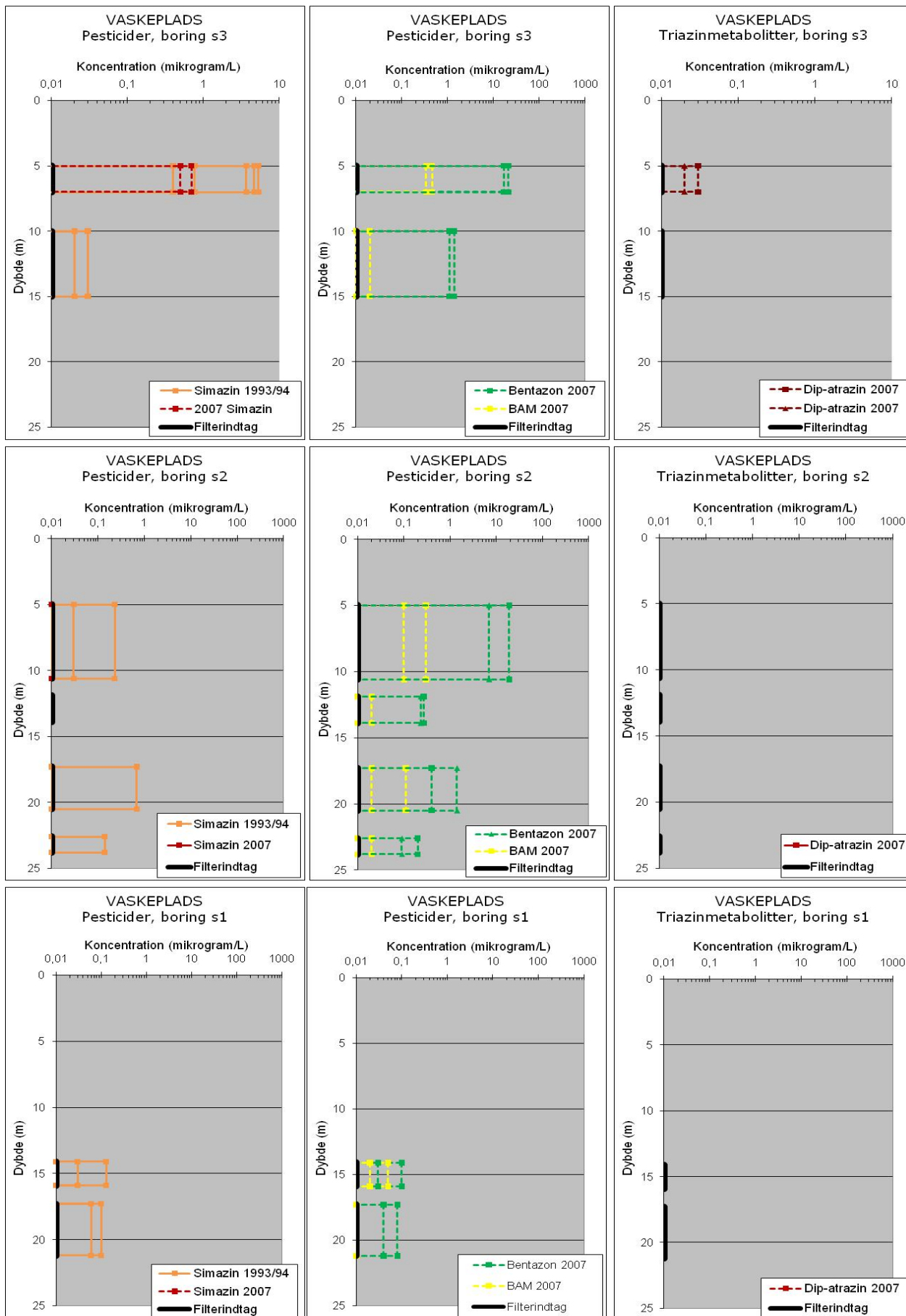


Alligevel rejser den manglende genfindelse af MCPA og MCPP i den ny boring spørgsmålet om fundene i de gamle boringer kan skyldes direkte kontaminering fra aktuell sprøjtning omkring boringerne. Dette synes dog ikke at være tilfældet da udtagningen af det første sæt vandprøver skete med nye prøvetagningsslanger inden den 1. sprøjtning fandt sted, samt at der ikke ses et systematisk højere indhold i 2. prøvetagning, der skete efter sprøjtningen omkring boringerne.

Figur 14 -17 viser målingerne i de gamle boringer på vaskepladsen. I vandprøverne fra boringsfiltrene blev der i 1993/94 målt en forureningsfront af dichlorprop (192-677 µg/l) og MCPP (41-139 µg/l) samt simazin (0,4 -5,3 µg/l) i 5-7 m.u.t. i boring s3, figur 14 og 15. MCPA fandtes ikke i samme grad som de øvrige phenoxyherbicider som en forureningsfront, men forekom sporadisk i tid og rum i væsentligt lavere koncentrationer, ned til det primære grundvandsmagasin under morænen (nederste filterindtag i boring s2). Udover de nævnte pesticider blev der fundet atrazin i nogle få prøver samt 2,4 D i en enkelt prøve.



Figur 14. Phenoxyherbiciderne dichlorprop, MCPP og MCPA på vaskepladsen. Der er foretaget 5 målinger i 1993/94 og 2 målinger i 2007.



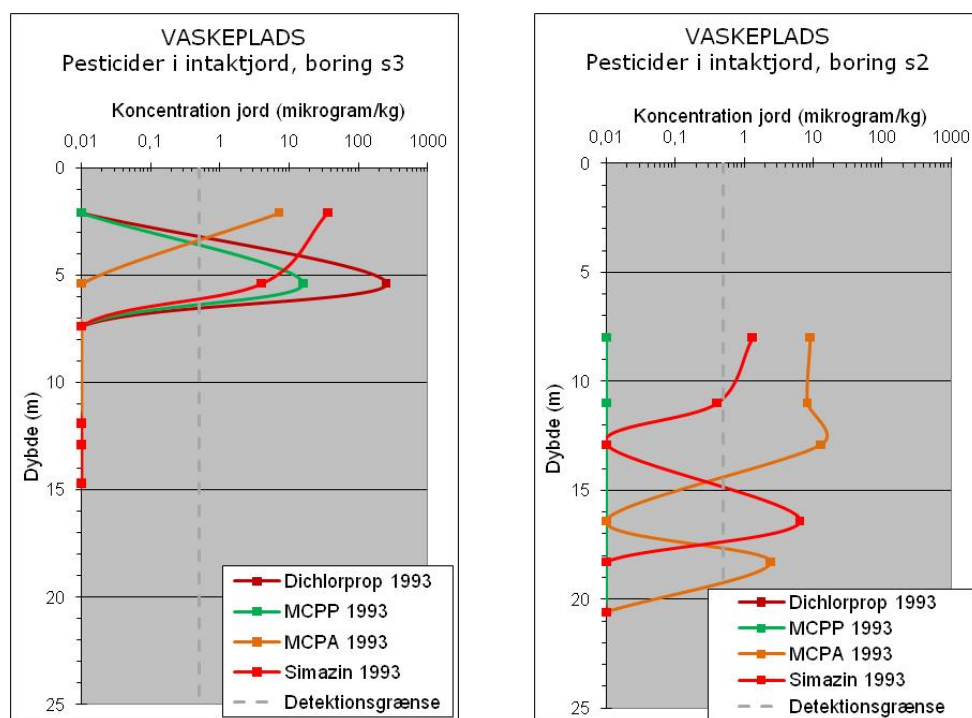
Figur 15. Simazin, triazin-metabolitter, bentazon og BAM i gamle borer på vaskepladsen. Histogrammerne angiver værdier for vand med tilhørende dybdeværdier for boringsfil tre (se figur 7).

Figur 16 viser målinger i intaktjordprøver i 1993/94 fra boring 3. Jordprøverne viser overensstemmelse med påviste forureningsfront af dichlorprop, MCPP og simazin i vandprøverne fra samme boring. Jordprøverne i boring 2 viser endvidere et relativt højt forureningsindhold af simazin og særligt MCPA i større dybde end forureningsfronten i boring 3. Disse fund er til en vis grad sammenfaldende med tilsvarende fund i vandprøverne fra s2, hvorfra jordprøverne er udtaget, figur 14 og 15. Den anderledes fordeling af MCPA end af dichlorprop og MCPP kan evt. skyldes en anderledes beliggenhed af spildstedet og dermed en anden nedsivningsvej.

Ud fra de nye målinger i 2007 fremgår det, at forureningsfronten i de gamle boringer har nogenlunde samme beliggenhed som i 1993/94.

Koncentrationerne af dichlorprop (51-90 µg/l) og simazin (0,5-0,7 µg/l) er tilsyneladende faldet, mens koncentrationen af MCPP (71-80 µg/l) ligger indenfor den målte variationsbredde i 1993/94, figur 14. Koncentrationsfaldet for MCPP er dermed usikkert. I de underliggende filtre er koncentrationerne og fundhyppigheden af dichlorprop og MCPP på samme niveau som i 1993/94, mens både fundhyppighed og koncentrationer generelt er faldet for MCPA og særligt simazin. Faldet af simazin svarer til den målte udvikling i plantagen og tyder på nedbrydning af stoffet.

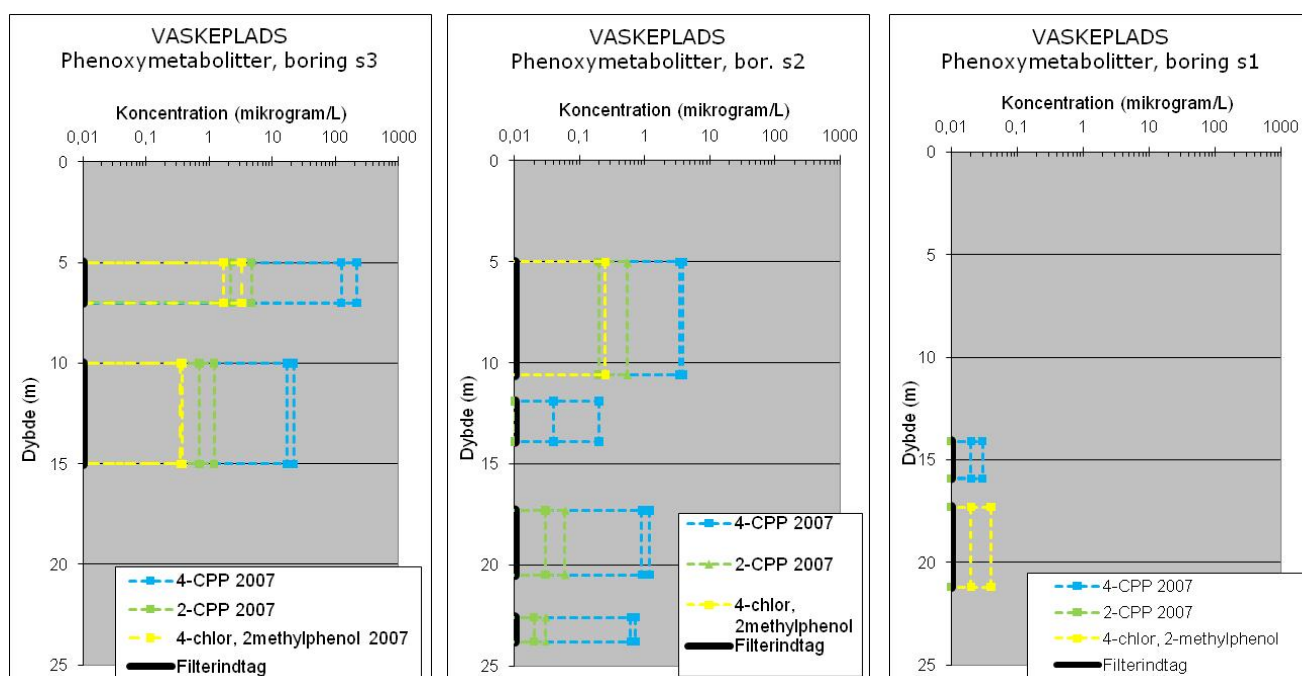
Der er kun foretaget måling af BAM, bentazon og metabolitter i 2007, hhv. figur 15 og figur 17. De nye målinger viser forekomst af bentazon i alle filtre, samt af BAM i 7 ud af de 8 filtre. Dichlobenil har været anvendt i danske frugtplantager i 1960'erne og 70'erne (Miljøstyrelsen 2005). Dette er åbenbart også tilfældet for Skælskør Frugtplantage og selv om anvendelsen er stoppet for mange år siden, er der stadig en pulje tilbage i grundvandet.



Figur 16. Pesticider i intaktjordprøver fra gamle boringer på vaskepladsen i 1993.

De maksimale koncentrationer af bentazon er 17-21 µg/l, mens BAM ikke overstiger 0,5 µg/l. Begge stoffer viser maximum i filter 3.2 og de følger dermed forureningsfronten af dichlorprop og MCPP. Det bemærkes at bentazon ikke er fundet i plantagen, mens BAM blev fundet i næsten alle filtre i plantagen.

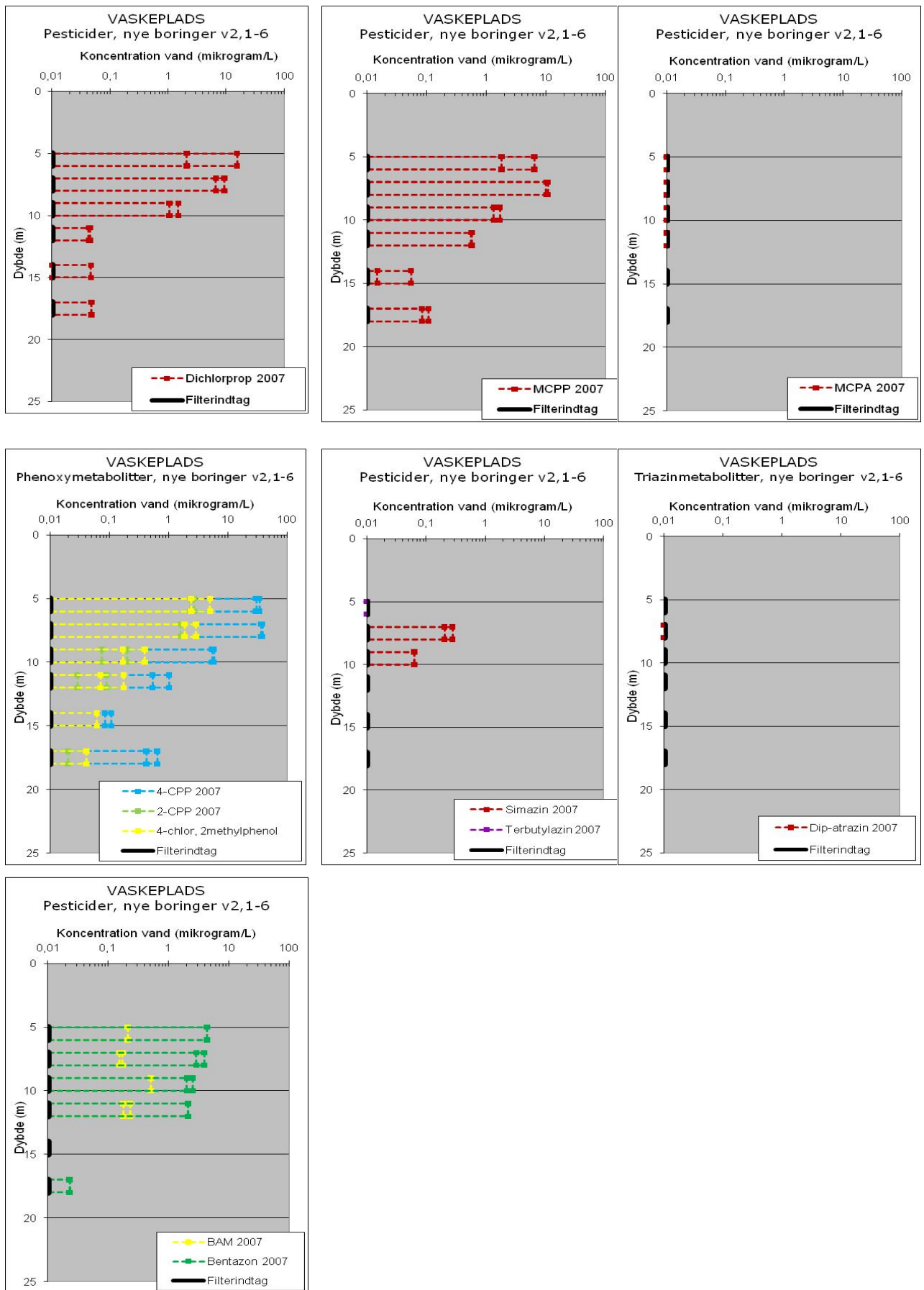
Der er målt nedbrydningsprodukterne 4-CPP og 2-CPP i alle filtre, mens 4-chlor, 2methylphenol kun forekommer sporadisk. De maksimale koncentrationer følger forureningsfronten, hvor der er målt 125-218 µg/l af 4-CPP og 2,2-4,7 µg/l af 2-CPP. Som nævnt kan disse stoffer både optræde som urenheder i formulerede produkter og som metabolitter af phenoxyherbicider. Den konsekvente forekomst af 4-CPP og 2-CPP gennem hele lagserien på vaskepladsen, dvs. også i filtre hvor moderstofferne ikke er fundet peger i retning af en oprindelse som metabolitter eller større persistens end moderstoffet. Billedet kompliceres dog af at 4-CPP og 2-CPP ikke er målt i plantagen, selvom moderstofferne er påvist, og at der i stedet er målt udbredt indhold af 4-chlor, 2methylphenol, som eneste metabolit. Stoffernes mulige oprindelse som metabolit vurderes nærmere i afsnit 5.1.6.



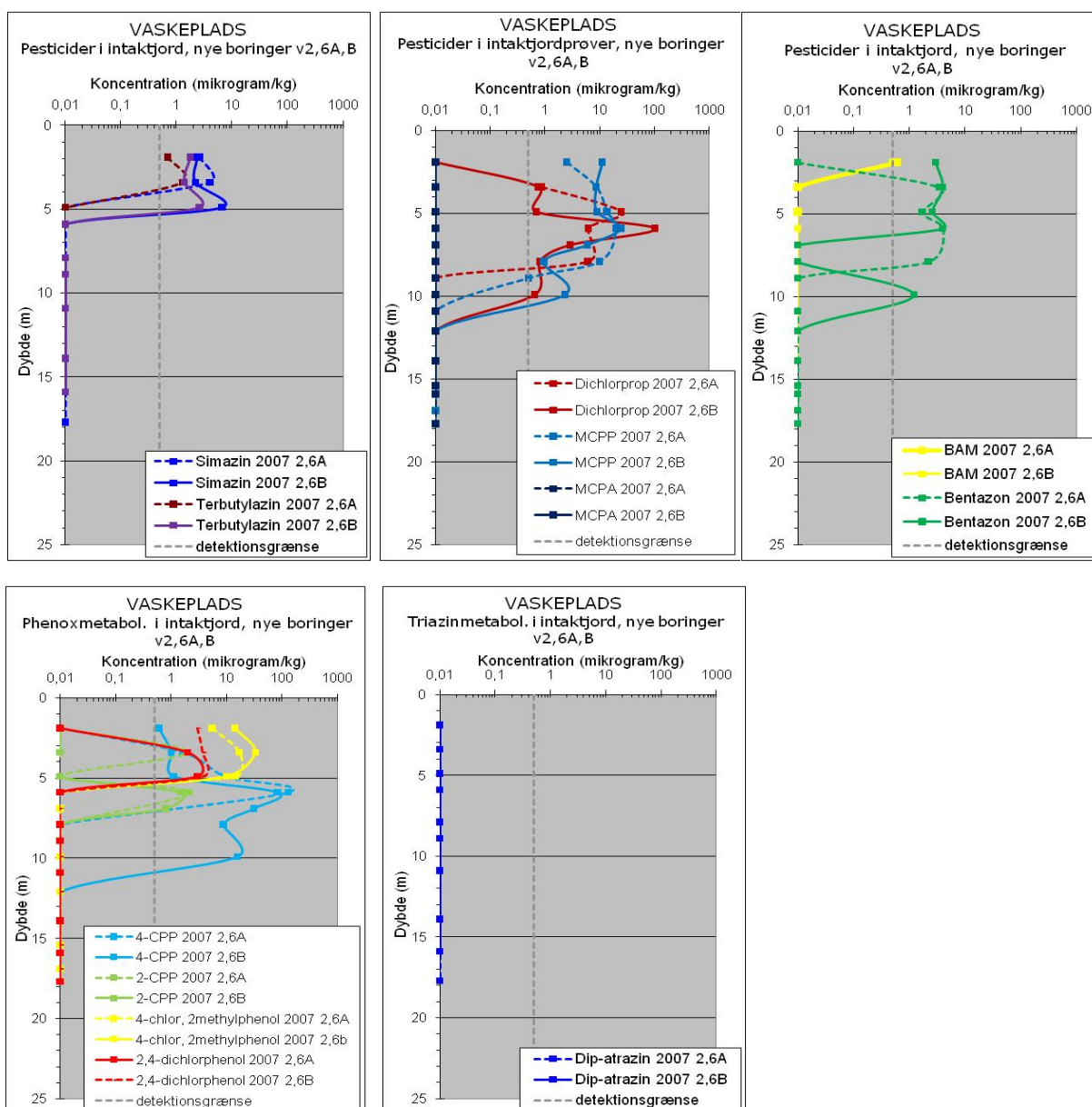
Figur 17. Metabolitter efter phenoxyzyrer i gamle borer på vaskepladsen i 2007 (2 målinger). Histogrammer angiver værdier for vand med tilhørende dybdeværdier for boringsfilter (figur 7).

I Figur 18-19 er vist data for pesticider i vand- og jordprøver fra de nye borer på vaskepladsen (boringsrede 2,1-6A, B i figur 3). Boringerne i reden er placeret 1-2 meter fra det øverste filter i boring 3 med de højeste pesticidkoncentrationer (figur 14 og 15).

De nye borer viser overensstemmelse med de gamle borer hvad angår de fundne aktivstoffer og metabolitter samt forekomsten af forureningsfronten i den øverste del af moræneprofilen. Maksimalkoncentrationerne af dichlorprop og MCPP i forureningsfronten er hhv. 15,5 µg/l og 10,8 µg/l og dermed knapt en faktor 10 lavere end i de gamle borer. Forskellen ligger indenfor den forventede rumlige variation.



Figur 18. Pesticider og metabolitter i vandprøver fra den ny boringsrede på vaskepladsen. Reden er placeret inden for 1 – 2 meter fra det øverste filter i boring 3, der viser de højeste pesticidkoncentrationer (se figur 14 og 15)



Figur 19. Pesticider og metabolitter intaktjord fra den nye boringsrede på vaskepladsen. Reden er placeret inden for 1–2 meter fra det øverste filter i boring 3, der viser de højeste pesticidkoncentrationer (se figur 14 og 15).

Ved sammenligning af jordprøverne fra de nye og gamle boringer kan der være indikation for lille vertikal transport af pesticiderne. De nye boringer (figur 18) viser en nedtrængning til cirka 9 m.u.t. mod 5-6 m.u.t. i den gamle boring s3 (figur 16). Det bemærkes at stofferne forekommer til større dybde i vandprøverne end i jordprøverne, hvilket er forventeligt da detektionsgrænsen er lavere i vandprøverne end i jordprøverne.

Tritium og CFC aldre i de nye og gamle boringer er omtalt selvstændigt tidligere i rapporten (afs. 5.1.2). Den næsten stationære forekomst af pesticidfronten øverst i moræneprofilen på vaskepladsen er i overensstemmelse med tritiumfrontens tilsvarende næsten stationære beliggenhed i samme dybde. Herudover indikerer manglen på et klart tiltagende CFC aldersprofil med dybden samt de sporadiske pesticidforekomster gennem morænelaget både i plantagen og på vaskepladsen, at der sker spredning af lave koncentrationer langs

præferentielle strømningssveje der har forbindelse til det underliggende grundvandsmagasin.

Sammenfattende består fundene på vaskepladsen hovedsagligt af dichlorprop og MCPP, MCPA, samt simazin, mens 2,4-D samt og terbuthylazin kun fundet i enkelte prøver i lave koncentrationer. Dermed er de fundne indhold kun delvist i overensstemmelse med det kortlagte pesticidforbrug i plantagen, der viser større forbrug af triaziner end af phenoxyherbicer samt et tilsvarende forbrug af 2,4-D og terbuthylazin, der kun er fundet i enkelte prøver.

De nye målinger i 2007 viser, at der kun er sket begrænset vertikal spredning af pesticidfronten på vaskepladsen. Dette kan forklares som resultat af akkumulation af pesticiderne i lermatrix, forekomsten af små hydrauliske gradienter gennem morænedæklaget under vaskepladsen og pesticidnedbrydning. Alligevel er der overskridelser af drikkevandskravet i grundvandsmagasinet under vaskepladsen uden at forureningen har kunnet følges sammenhængende gennem det overliggende lerlag. Dette skyldes formentlig en kombination af pesticidnedbrydning og præferentielle strømningssveje uden om boringsfiltrene.

Mens dichlorprop er det primære forureningsstof på vaskepladsen er stoffet ikke påvist i plantagen selvom kortlægningen pesticidforbruget viser, at dichlorprop tidligere har været det mest anvendte phenoxyherbicid i den parcel hvor monitoringsboringerne er placeret (Miljøstyrelsen 2001). Udviklingen i plantagen indikerer, at der sker påvirkning af grundvandet fra sprøjtningen med MCPA samt spredning af residualindhold af MCPP, mens det tidligere indhold af simazin er forsvundet. For både MCPA og simazin er denne udvikling i overensstemmelse med den kortlagte pesticidanvendelse siden år 2000 (tabel 14).

Forekomsten af metabolitstofferne i plantagen adskiller sig fra vaskepladsen ved at der kun er fundet stoffet 4-chlor, 2methylphenol, mens der på vaskepladsen er fundet høje koncentrationer af særligt 4-CPP. Begge steder er der fundet lave indhold af dip-atrazin, som kan skyldes nedbrydning af triaziner.

5.1.6 Pesticidmetabolitter

Både i de gamle og nye boringer er der målt udbredt indhold af 4-CPP, 2-CPP, 4-chlor, 2methylphenol og i enkelte prøver 2,4-Dichlorphenol. Forekomsten af disse stoffer kan skyldes både nedbrydning af phenoxyherbicer og urenhed i det oprindelige formulerede produkt. Den mulige oprindelse som urenhed betyder at stofferne ikke direkte kan anvendes som indikator for nedbrydning af aktivstofferne. Imidlertid kan det målte forhold mellem aktivstoffet og den potentielle metabolit sammenlignes med det kendte worst-case ratio (WCR) for blandingen af stofferne i de oprindelige pesticidprodukter, og på dette grundlag kan det vurderes om nedbrydning har været aktiv (Reitzel et al. 2004). WCR tallet angiver den maksimale ratio for urenhed og aktiv stof som er forekommet ved syntesen af pesticidproduktet. Tabel 15 viser WCR for stofferne samt de potentielle metabolitter af aktivstofferne.

Tabel 15. Analyserede stoffer som kan være både urenhed i pesticidaktivstof og metabolit heraf. WCR = max. indhold af urenhed/max. indhold af aktivstof i produktet. Tallet angiver den maksimale ratio for urenhed og aktiv stof som er forekommet ved syntesen af pesticidproduktet.

Stof	Worst Case Ratio (WCR)	Potentiel metabolit af
2-CPP	0,07	Dichlorprop
4-CPP	0,07	Dichlorprop, MCP
2,4-Dichlorphenol	0,14	Dichlorprop, 2,4-D
4-chlor 2methylphenol	0,14	MCP, MCPA

I tabel 16-18 er sammenlignet de målte ratio for stofferne i vand og jordprøver fra plantagen og vaskepladsen med WCR. Hvor flere aktivstoffer er mulig kilde til samme urenhed/metabolit, er det målte indhold af disse moderstoffer summeret i beregningen af ratio, som "målt indhold af potentiel metabolit/sum af målt indhold af moderstoffer".

Tabel 16. Gamle boringer (vand) i plantage (PL) og på vaskeplads (VP): Beregnede ratio mellem potentielle metabolitter og tilhørende aktivstoffer sammenlignet med WCR for stofparret. Væsentlig højere beregnet ratio end WCR indikerer in situ nedbrydning af pesticidaktivstoffet.

Ratio	WCR	Beregnet interval for ratio		Antal > WCR		Totalt antal beregnede ratio	
		PL	VP	PL	VP	PL	VP
2-CPP/dichlorprop	0,07	-	0,04-60	0	10	0	12
4-CPP/dichlorprop + MCP	0,07	0,04-0,5	0,09-10	1	16	3	16
2,4-dichlorphenol/dichlorprop + 2,4 D	0,14	-	-	-	-	0	0
4-chlor, 2methylphenol/MCP+MCPA	0,14	0,04-2	0,02-2	8	6	13	10

Tabel 17. Nye boringer (jord) i plantage (PL) og på vaskeplads (VP): Beregnede ratio mellem potentielle metabolitter og tilhørende aktivstoffer sammenlignet med WCR for stofparret. Væsentlig højere beregnet ratio end WCR indikerer in situ nedbrydning af pesticidaktivstoffet.

Ratio	WCR	Beregnet interval for ratio		Antal > WCR		Totalt antal beregnede ratio	
		PL	VP	PL	VP	PL	VP
2-CPP/dichlorprop	0,07	-	0,01-2,2	0	4	0	5
4-CPP/dichlorprop + MCP	0,07	-	0,1-5,3	0	11	0	11
2,4-dichlorphenol/dichlorprop + 2,4-D	0,14	-	0,1-5,5	-	3	0	4
4-chlor, 2methylphenol/MCP+MCPA	0,14	-	1,1-3,9	-	6	0	6

Tabel 18. Nye boringer (vand) i plantage (PL) og på vaskeplads (VP): Beregnede ratio mellem potentielle metabolitter og tilhørende aktivstoffer sammenlignet med WCR for stofparret. Væsentlig højere beregnet ratio end WCR indikerer in situ nedbrydning af pesticidaktivstoffet.

Ratio	WCR	Beregnet interval for ratio		Antal > WCR		Totalt antal beregnede ratio	
		PL	VP	PL	VP	PL	VP
2-CPP/dichlorprop	0,07	-	0,05-2	0	9	0	10
4-CPP/dichlorprop + MCPP	0,07	-	0,9-7,7	0	12	0	12
2,4-dichlorphenol/dichlorprop + 2,4 D	0,14	-	-	-	-	0	0
4-chlor, 2methylphenol/MCPP+MCPA	0,14	-	0,1-0,3	-	8	0	10

I alt er beregnet 112 ratioer, hvoraf 94 er højere end WCR. I mange tilfælde er den beregnede værdi cirka 50 - 100 gange højere end WCR. Dette resultat er konsistent for gamle og nye boring og for jord og vandprøver. Dermed vurderes der at være en klar indikation i datasættet for nedbrydning af MCPA, dichlorprop og/eller MCPP.

Der er fundet høje koncentrationer af 4-CPP og lave koncentrationer af 2-CPP på vaskepladsen. Ingen af disse stoffer er målt i plantagen, mens der er målt omtrent ens lave indhold af 4chlor, 2 methylphenol i plantagen og på vaskepladsen.

For triazinerne er dip-atrazin det eneste målte stof, der er potentiel metabolit. Der er ikke fundet værdier for WCR for dip-atrazin, hvorfor det ikke har kunnet vurderes nærmere hvorvidt stoffet skyldes urenhed eller nedbrydning af triaziner. Den fundne hyppighed og indhold i undersøgelsen er væsentlig lavere end for phenoxyherbicidmetabolitterne, hvilket ikke står i rimeligt forhold til det kortlagte højere forbrug i plantagen og lave fundhyppighed i boringerne af triazinerne. De få/manglende fund af triaziner i boringerne kan skyldes fuldstændig nedbrydningen eller dannelse af andre stoffer, der ikke er medtaget i analyseprogrammet.

5.2 Laboratorieundersøgelser

Laboratorieundersøgelserne af sorption og mobilitet for pesticiderne er udført med prøvemateriale fra de samme intaktkerner fra boring 2A og 2B på vaskepladsen. I sorptionsundersøgelserne er der tillige undersøgt 2 sandede prøver fra boring 2A. Tekstur, geokemi og mineralogisk sammensætning af prøvematerialet fremgår af hhv. tabel 5-7 i afsnit 4.3.1.

5.2.1 Sorptionsundersøgelser

Resultaterne af sorptionsforsøgene fremgår af tabel 19, 20 og 21 og bilag F. I, hvor den sorberede restmængde fremgår. I tabel 19 ses resultaterne af sorption/desorptionsundersøgelserne for MCPP. MCPP har lav sorption til de testede jorde. Kd-værdierne efter 24 timers sorption ligger fra 0,06 til 0,17 L/kg, men generelt er ligevægt allerede opnået efter 4 timer. Den sandblandede ler giver som forventet de laveste Kd-værdier. De fundne værdier er i god overensstemmelse med, hvad der er fundet i andre undersøgelser (se f.eks. www.pesticiddata.dk).

Desorptionsniveauerne ligger lidt højere med Kd-værdier fra 0,29 til 0,63 L/kg efter 48 timers desorption. Det må antages, at der er tale om forskellige bindingsmekanismer, hvor de løse bundne molekyler fjernes først og i størst mængde.

Tabel 19. Sorption/desorption (des) af MCP. Udgangskoncentration 200 µg pr. L. 5 g jord rystet med 5 ml væske.

L/Kg	Moræneler (jord 1)	Moræneler (jord 2)	Leret sand (jord 3)	Leret sand (jord 4)	Moræneler (jord 5)	Moræneler (jord 6)
Kd 4 timer	0,14 ± 0,02	0,15 ± 0,04	0,09 ± 0,01	0,06 ± 0,04	0,17 ± 0,02	0,17 ± 0,03
Kd 8 timer	0,19 ± 0,02	0,19 ± 0,02	0,13 ± 0,03	0,06 ± 0,02	0,19 ± 0,01	0,17 ± 0,01
Kd 24 timer	0,16 ± 0,03	0,17 ± 0,03	0,10 ± 0,04	0,06 ± 0,04	0,13 ± 0,06	0,15 ± 0,07
Kd 48 timer	0,18 ± 0,02	0,12 ± 0,04	0,17 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,19 ± 0,13	0,16 ± 0,09
Kd des 24	0,23 ± 0,06	0,28 ± 0,05	0,22 ± 0,07	0,15 ± 0,07	0,22 ± 0,12	0,24 ± 0,10
Kd des 48	0,42 ± 0,12	0,63 ± 0,15	0,53 ± 0,22	0,33 ± 0,28	0,29 ± 0,25	0,38 ± 0,25

Sorptionsresultaterne for simazin er opstillet i tabel 20. Niveauerne er højere end for MCP og efter 24 timer er Kd-værdierne bestemt til 0,96 for sandblandet ler til 5,42 i ler. Der er tale om en form for omvendt ligevægtsindstilling da de højeste Kd-værdier opnås efter 4 timer, hvorefter Kd-værdierne falder, jo længere rysteperioden varer. Fænomenet kan forklares med en mekanisk påvirkning, der frigiver initialt bundet simazin. Ved desorption fås samme Kd-niveauer, som ved sorptionsstudierne. Der er således tale om homogen binding til de aktive sites på jordoverfladerne, så desorption finder sted i samme forhold ved fjernelse af molekyler fra væsken som sorptionen finder sted ved tilførsel af molekyler. Sammenholdt med desorptionsdata, der er sammenstillet i www.pesticiddata.dk er der i Skælskørdjorden tale om Kd værdier i samme niveauer (Miljøstyrelsen 2006). Andre undersøgelser viser Kd-værdier både over og under 1, når der ikke er tale om overjord. I Skælskørdjorden giver den sandblandede ler Kd-værdier lige under 1, mens de lerede jorder giver 4-5 gange højere niveauer.

Tabel 20. Sorption/desorption (des) af simazin. Udgangskoncentration 200 µg pr. L. 5 g jord rystet med 5 ml væske.

L/Kg	Moræneler (jord 1)	Moræneler (jord 2)	Leret sand (jord 3)	Leret sand (jord 4)	Moræneler (jord 5)	Moræneler (jord 6)
Kd 4 timer	8,41 ± 0,23	4,73 ± 0,29	2,37 ± 0,15	1,26 ± 0,05	7,39 ± 0,15	6,17 ± 0,22
Kd 8 timer	7,48 ± 0,07	4,17 ± 0,16	2,11 ± 0,03	0,98 ± 0,14	6,69 ± 0,10	5,71 ± 0,29
Kd 24 timer	5,42 ± 0,27	3,37 ± 0,09	1,67 ± 0,04	0,96 ± 0,07	5,03 ± 0,46	4,08 ± 0,29
Kd 48 timer	4,06 ± 0,11	3,04 ± 0,04	1,52 ± 0,04	0,88 ± 0,06	3,71 ± 0,06	3,50 ± 0,09
Kd des 24	4,12 ± 0,05	3,28 ± 0,10	1,67 ± 0,04	0,96 ± 0,05	3,69 ± 0,15	3,24 ± 0,22
Kd des 48	3,95 ± 0,09	3,60 ± 0,06	2,11 ± 0,02	0,99 ± 0,29	3,85 ± 0,05	3,51 ± 0,16

Resultaterne for BAM findes i tabel 21. BAM er meget lidt sorberende og Kd-værdierne ligger fra 0,1 til 0,2 L/kg. Ligevægt er indtrådt efter 4 timer. Desorptionsstudierne giver lidt højere værdier for nogle af jordene (1, 2, 3 og 6) op til 0,36 L/kg, mens jord 4 og 5 giver lavere Kd-værdier. I alle tilfælde er der dog tale om lave Kd-værdier og Kd desorptionsværdierne er maksimalt en faktor 2 højere end sorptionsværdierne.

Tabel 21. Sorption/desorption (des) af 2,6-dichlorobenzamid (BAM). Udgangskoncentration 200 µg pr. L. 5 g jord rystet med 5 ml væske.

L/Kg	Moræneler (jord 1)	Moræneler (jord 2)	Leret sand (jord 3)	Leret sand (jord 4)	Moræneler (jord 5)	Moræneler (jord 6)
Kd 4 timer	0,15 ±0,002	0,15 ± 0,03	0,09 ±0,002	0,07 ± 0,01	0,16 ± 0,04	0,24 ± 0,04
Kd 8 timer	0,17 ± 0,03	0,17 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,22 ± 0,05
Kd 24 timer	0,16 ± 0,03	0,17 ± 0,02	0,09 ± 0,03	0,04 ± 0,01	0,10 ± 0,03	0,19 ± 0,02
Kd 48 timer	0,16 ± 0,04	0,18 ± 0,02	0,13 ± 0,06	0,10 ± 0,02	0,18 ± 0,04	0,22 ± 0,03
Kd des 24	0,21 ± 0,05	0,18 ± 0,05	0,10 ± 0,03	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,04	0,21 ± 0,01
Kd des 48	0,36 ± 0,15	0,35 ± 0,10	0,22 ± 0,09		0,04 ± 0,12	0,45 ± 0,04

Sammenfattende viser forsøgene, at bindingen i alt væsentligt kan beskrives som ligevægtssorption, hvorved der ikke forventes akkumulation pga. af kinetisk begrænset desorption af de adsorbere stoffer.

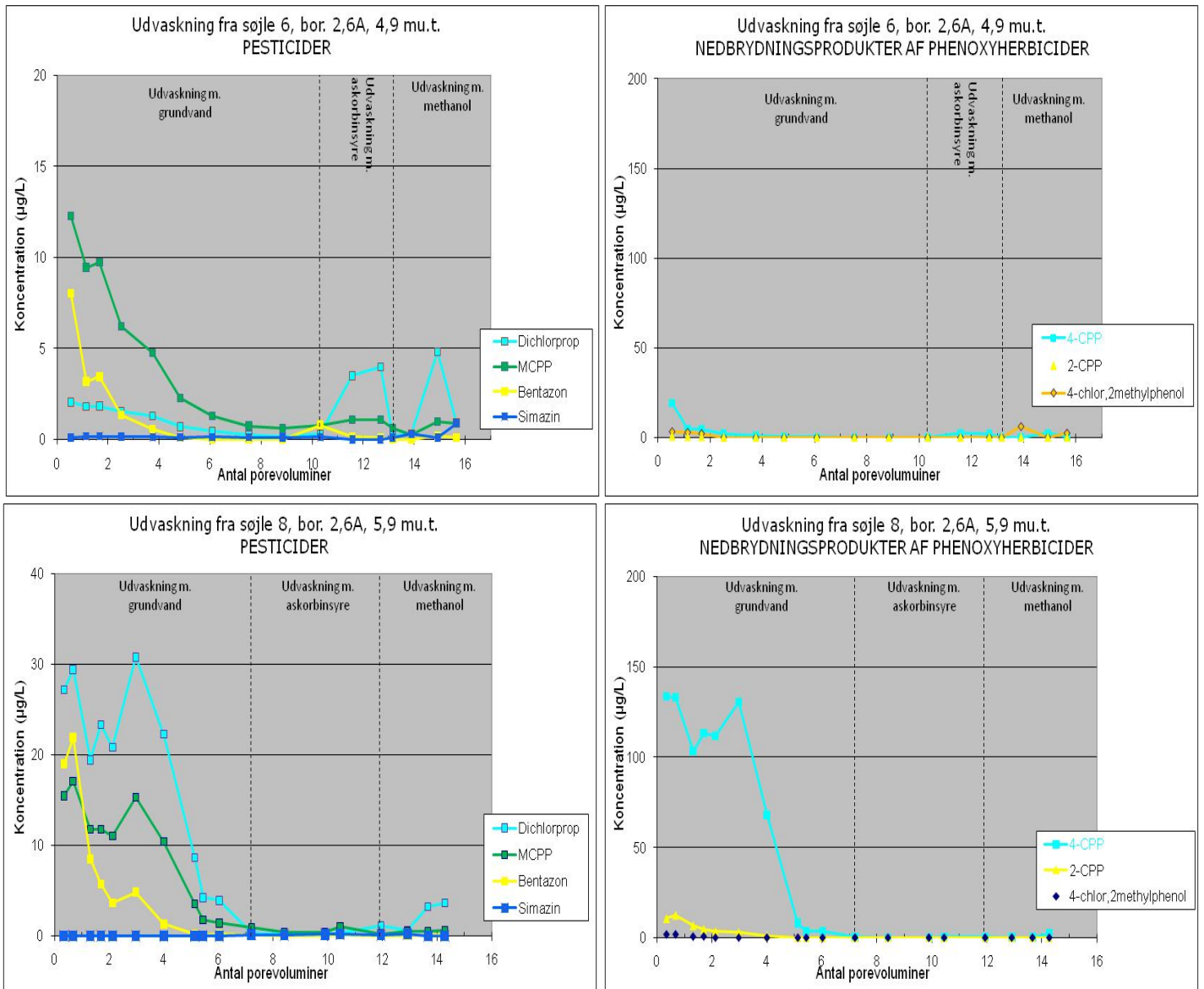
5.2.2 Udvasningsforsøg

Der er udført udvasningsforsøg med de 4 intakte morænesøjler udtaget fra forureningsfronten på vaskepladsen i boring 2,6A og 2,6B. Prøverne er karakteriseret i tabel 5-7 og deres sorptionskarakteristika er beskrevet i afs. 5.2.1.

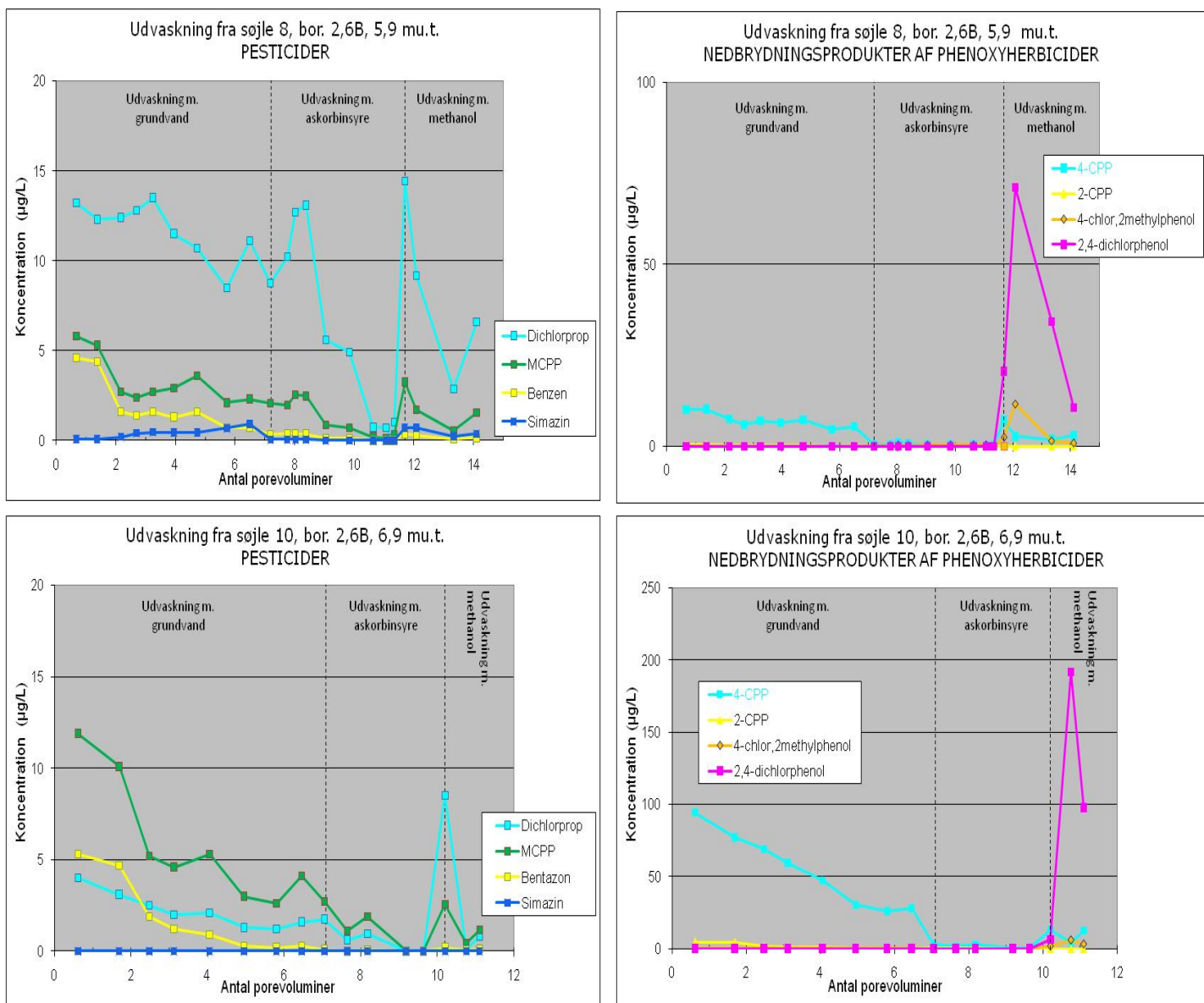
I forsøgene er undersøgt mobiliteten/akkumulationen af løst og fast bundne fraktioner af pesticiderne i jordmaterialet. For at mobilisere løst og fast bundne fraktioner separat er udvaskningen gennemført med følgende sekvens af influentopløsninger, der er perkoleret gennem jordsøjlerne:

- Grundvand med pH = 7,6: Mobilisering ved almindelig gennemstrømning af jorden.
- Grundvand tilsat askorbinsyre, pH = 3,3: Opløsning af sekundære Fe/Mn mineraler og mobilisering af evt. fast bundet pesticid til disse mineraler.
- Methanol: Ekstraktion af rest-pesticider fra organisk materiale.

Resultaterne af udvaskningsforsøgene er vist i figur 20 og bilag G. Fra alle 4 intaktsøjler er der udvasket pesticiderne dichlorprop, MCPP, bentazon, simazin og terbuthylazin, mens der ikke er målt indhold af MCPA, 2,4-D og atrazin.



(fortsættes næst side)



Figur 20. Udvaskning af pesticider og metabolitter fra 4 intakte søjler af morænel er udtaget fra boringer under vaskepladsen i 2007. Udvaskningen er foretaget i 3 trin med hhv. grundvand (pH= 7,6), grundvand tilsat askorbinsyre (pH = 3,3) og fri fase methanol.

Det bemærkes at den anvendte detektionsgrænse i udvaskningsforsøgene er 0,05 µg/L mod 0,01 µg/L i boringerne.

Det fremgår at de dominerede pesticidstoffer i udvaskningen er dichlorprop og MCPP samt derefter bentazon. Hovedparten af pesticidudvaskningen ses generelt at ske ved udvaskning med grundvand. I 3 ud af de 4 intaktprøver er udvaskningen således stabiliseret ved lav koncentration, før der påbegyndes udvaskning med askorbinsyre. Ved udvaskning med askorbinsyre ses kun i 2 ud af de 4 søjler en mindre forøgelse af dichlorpropudvaskningen, selvom der i effluentopløsningen genereres en tydelig puls af jern og mangan ved opløsning af sekundære Fe/Mn mineraler, tabel 22. Da den ledsagende pesticidmobilisering således er ringe, er der ikke indikation for væsentlig akkumulation af fast bundet pesticid til Fe/Mn mineralerne i jordfasen.

Tabel 22. Udvaskning af mangan (Mn) og jern (Fe) fra intaktsøjlerne ved perkolation med hhv. grundvand (pH = 7,8) og grundvand tilsat askorbinsyre (pH = 3,3). TOC i influent grundvandet er 35 mg/L.

Søjle/dybde	Influent opløsning	Indhold i effluent (mg/L)		
		Mn	Fe	TOC
6/4,9 m.u.t.	Grundvand	0,21	>0,05	100
		0,13	>0,05	
		0,12	>0,05	
	Askorbinsyre	0,43	15	
		2,05	110	
8/5,9 m.u.t.	Grundvand	0,09	>0,05	115
		0,13	>0,05	
		0,08	>0,05	
	Askorbinsyre	3,84	83	
		7,94	120	

Ved den efterfølgende udvaskning med methanol ses en svag tendens til stigning i udvaskningskoncentrationerne for dichlorprop og i mindre grad for MCPP, mens de øvrige stoffer ikke påvirkes nævneværdigt af methanoludvaskningen.

Ved ekstraktion af forsøgsmaterialet efter udvaskningsforsøgene ses små restindhold i jorden af dichlorprop og i mindre grad MCPP, tabel 23. Dette er i overensstemmelse med resultaterne af methanoludvaskningen, hvor der ligeledes ses ekstraktion/mobilisering af restindhold. Endvidere bemærkes det, at der er påvist lave indhold af MCPA, 2,4-D og terbuthylazin samt et enkelte tilfælde af højere indhold af simazin (v2,6A, 5,9 m.u.t.) i jordmaterialerne, tabel 23. Af disse sidstnævnte stoffer er der kun målt sporadiske lave indhold af 2,4-D og terbuthylazin i udvaskningen og der er ikke målt udvaskning af simazin i prøven med det høje restindhold af stoffet, hvilket kan være indikation for en fastere binding af restindhold af stofferne på jordmaterialet.

Tabel 23. Restindhold i intaktjordsøjler efter anvendelse til udvaskningsforsøg.

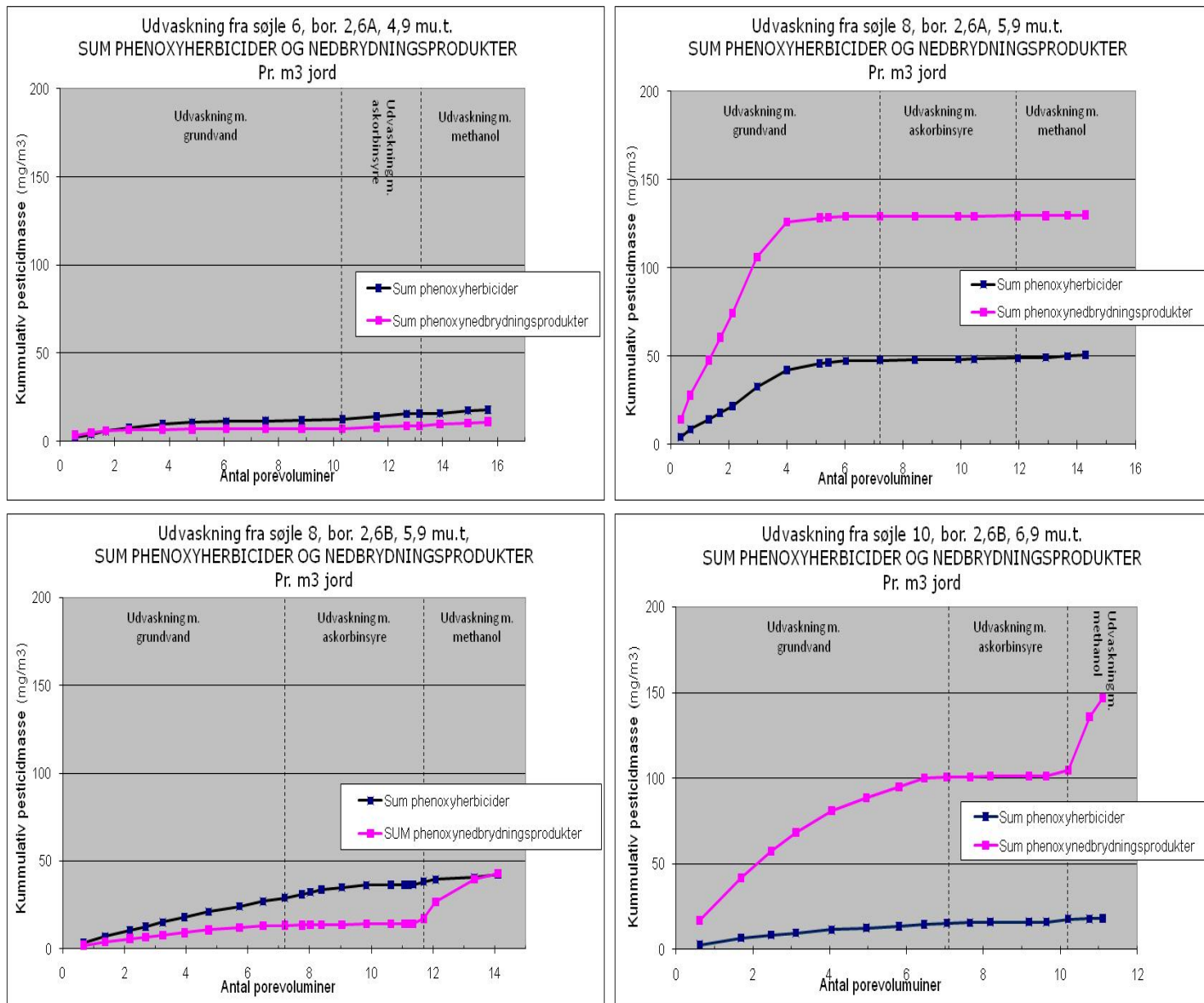
Stof		Boring v2,6A, 4,9 m.u.t.	Boring v2,6A, 5,9 m.u.t.	Boring v2,6B, 5,9 m.u.t.	Boring v2,6B, 6,9 m.u.t.
		(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)
Pesticid	Dichlorprop	9,3	2,2	34	1,5
	MCPP	1,2	2	4	0,9
	MCPA	<0,1	0,1	<0,1	<0,1
	2,4-D	<0,1	0,2	0,1	<0,1
	Simazin	<0,1	5,1	0,1	0,1
	Atrazin	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
	Terbuthylazin	<0,1	2,4	<0,1	<0,1
	Bentazon	0,1	0,1	0,3	<0,1
Metabolit	4-chlor, 2methylphenol	<2	22	<2	<2
	2,4 dichlorphenol	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.
	2-CPP	<0,1	>0,1	<0,1	<0,1
	4-CPP	2,6	0,6	3,2	5,0
	BAM	< 0,1	<0,1	<0,1	<0,1

For metabolitter efter nedbrydning af phenoxyherbiciderne er der målt indhold af 2-CPP og 4-CPP samt 4-chlor, 2-methylphenol og 2,4-dichlorphenol. I overensstemmelse med feltundersøgelserne er det dominerende stof 4-CPP for hvilket der er målt op til 3 gange større udvaskningsmængde end for moderstofferne. Der ses ingen betydende forøgelse af udvaskningen af metabolitter ved askorbinsyreudvaskningen. Derimod ses der mobilisering ved methanoludvaskning af stoffet 2,4-dichlorphenol og i mindre grad af 2- og 4-CPP. Førstnævnte ser dermed ud til at kunne findes fast bundet i morænelersmateriale, selvom stoffet ikke umiddelbart optræder i vandprøver, som det ligeledes fremgår af feltmålingerne, figur 18 og 19. Der er endvidere fundet restindhold af 4-CPP samt sporadisk indhold af 4-chlor, 2-methylphenol ved ekstraktion af forsøgsjordmaterialet efter udvaskningsforsøget, tabel 23.

Mhp. at vurdere hvorvidt de målte indhold af 2-CPP og 4-CPP, dichlorphenol samt 4-chlor, 2-methylphenol skyldes urenheder eller nedbrydning er anvendt samme metode som for feltdataene, hvor ratioen for det målte indhold af potentiel metabolit og indholdet af aktivstofferne er sammenlignet med det oprindelige kendte "worst case" ration (WCR) for aktivstoffet (se afs. 5.1.6). Sammenligningen viser at ratioerne for de målte indhold svarer til feltmålingerne og indikerer dermed tilsvarende en klar oprindelse ved *in situ* nedbrydning af aktivpesticiderne.

Udover metabolitstoffer efter phenoxyherbiciderne er der målt lave indhold af BAM i udvaskningen med grundvand, mens der ikke er målt metabolitstoffer efter nedbrydning af triaziner. Sammenfattende viser udvaskningsforsøgene god overensstemmelse med de fundne stoffer og stofkoncentrationer i de nye boringer på vaskepladsen, hvorfra intaktsøjlerne til udvaskningsforsøgene er udtaget. Udvasningsforsøgene bekræfter, at forureningsfronten i stor udstrækning er akkumuleret i porevandet i lermatrix, hvor den naturlige strømning er meget lille pga. lav hydraulisk ledningsevne af matrix (tabel 24). Den videre vertikale spredning af pesticiderne i forureningsfronten til det underliggende grundvand vil derfor i høj grad være styret af langsom diffusion af pesticiderne ud af lermatrixen tilbage til sprækker der gennemskærer fronten.

Figur 21 viser de udvaskede mængder omregnet til mg pr. m³ jord for summen af phenoxysyrer og summen af metabolitter heraf. Det fremgår at den samlede mængde stoffer, som er mobile ved udvaskning med grundvand, er cirka 25 – 175 mg/m³, der omtrent er ligeligt fordelt mellem pesticider og metabolitstoffer. Herudover er der som fast bundet stof akkumuleret cirka 50 mg/m³ af primært nedbrydningsproduktet 2,4-dichlorphenol, der først mobiliseres ved udvaskning med methanol og dermed ikke umiddelbart kan regnes for mobilt i grundvand.



Figur 21. Udvaskning af pesticider og metabolitter fra 4 intakte søjler af moræneler udtaget fra boringer under vaskepladsen i 2007. Samme data som figur16, men omregnet til udvasket masse pr.m³ jord.

Ved antagelse af et volumen for det forurenede hot-spot kildeområde på 125 m³ svarer de fundne indhold til en samlet residual forureningsforekomst i størrelsesordenen 20 - 30 g totalt. Da der ikke har fundet en egentlig forureningsafgræsning sted på vaskepladsen og der er fundet stor variation af pesticidkoncentrationer indenfor kort afstand er dette estimat behæftet med stor usikkerhed.

En del af pesticidindholdet kan være bundet til organisk stof i jorden. I denne forbindelse er der påvist høje indhold af TOC i både jordmaterialet (tabel 6) og effluent vandet fra udvaskningsforsøgene, tabel 21. Det skal herunder bemærkes, at der er observeret forekomst af en fri organisk fase ved opkoncentration af vandprøverne fra vaskepladsen, hvilket kan indikere en ledsagende forurening med oliestoffer. Det muligvis forureningsbetingede høje organiske indhold kan have betydning for akkumulation af pesticider i den organiske fase.

De målte hydrauliske ledningsevneværdier for de intakte søjler under forsøgene fremgår af tabel 24.

Tabel 24. Anvendte hydrauliske gradienter og målte mættet hydraulisk ledningsevneværdier for intaktsøjlerne under udvaskningsforsøgene.

Søjle	Dybde (m.u.t.)	Anvendt gradient (m/m)	Hydraulisk ledningsevne (m/s)
v2,6A(søjle6)	4,9	105	6,4E-10
v2,6A (søjle 8)	5,9	105	8,6E-10
v2,6B (søjle 8)	5,9	105	1,2E-9
v2,6B (søjle 10)	6,9	105	8,4E-10

Omregnet til strømningshastigheden i matrix under vaskepladsen svarer den gennemsnitlige målte k -værdi ($8,9e-10$ m/s) i tabel 24 til 1,4 mm/år, der er udregnet vha. de observerede gennemsnitlige vertikale hydrauliske gradient (0,05) i morænelerslaget. De anvendte morænematerialet i intaktsøjlerne er repræsentative for de undersøgte boreprofiler på vaskepladsen og i plantagen og på dette grundlag forventes de målte hydrauliske ledningsevneværdier at være repræsentativ for lermatrixen i undersøgelsen. Dette viser, at den strømningsbetingede vertikale transport af pesticiderne i forureningsfronten gennem lermaterialet er næsten lig nul, og dermed sandsynligvis er betinget af strømningsaktive sprækker o.l., hvor pesticidudvekslingen primært er betinget af diffusion. De målte værdier for hydraulisk ledningsevne af morænematrix er endvidere repræsentative for moræneler generelt for tilsvarende dybder, mens der i større dybde ofte vil være endnu lavere hydraulisk ledningsevne end de målte værdier (Videnscenter for Jordforurening 2008). Beskrivelsen af diffusionen til sprækker bliver dermed sammen med sprækkernes hydrauliske parametre, generelle kritiske parametre for risikovurderinger af underliggende grundvandsmagasiner.

5.3 Numerisk modellering

5.3.1 Modellering af tritiumprofiler

Formålet med modelleringen er at vurdere størrelsen af pesticidudvaskningen og pesticidnedbrydning på vaskepladsen samt at beregne pesticidudvaskning for scenarier med forskellig grundvandsdannelse og nedbrydning af pesticider.

Simuleringerne er udført med sprækkemodellen FRAC3Dvs (Therrien and Sudicky, 1995). Denne model beskriver strømning og stoftransport i sprækker og omgivende lermatrix og medregner ligevægtssorption og 1.ordens nedbrydning af forureningsstoffet. Modellen er tidligere afprøvet til simulering af pesticidtransport med godt resultat i kontrollerede hydrauliske forsøg med moræneler, samt været anvendt tilsvarende med god præcision til prædiktions af grundvandsovervågningsdata for BAM (Miljøstyrelsen 2002, 2005, Videnscenter for Jordforurening 2008).

I dette projekt er modellens hydrauliske parametre og den vertikale strømning forsøgt kalibreret ud fra tritiumprofilerne i plantagen og vaskepladsen. De anvendte modellag samt kalibrerede strømningsværdier og sprækkeparametre

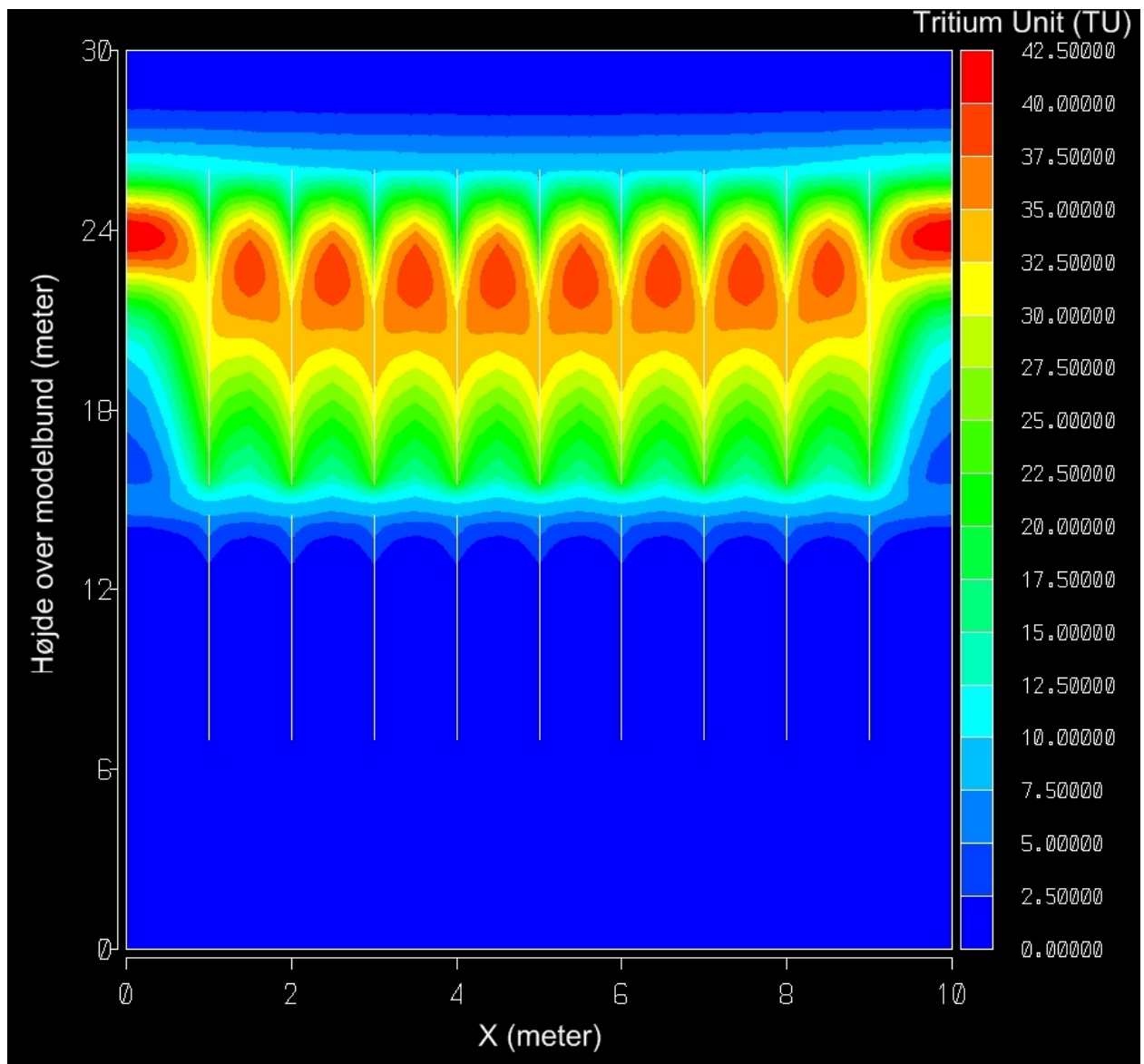
fremgår af tabel 25. Modelopsætningen og kalibreringsprocedure er beskrevet i afsnit 2.4.

Tabel 25. Anvendte model lag og hydrauliske parametre i FRAC3Dvs. Værdierne for strømning, sprækker og lermatrix er kalibreret (afs. 4.4.3) ud fra tritiumprofilerne fra intaktjordprøverne i figur 8-10.

Dybde (m)	Geologi/modellag	Kalibreret vertikal strømning (mm/år)	Hydrauliske parametre
0-4	Vekslede/Morænefyld	83	Hydraulisk ledningsevne af jordmedie, $k = 10^{-6}$ m/s Jordporøsitet, $n = 0,3$
4-14,5	Moræneler	83	Sprækkeafstand, $2B = 1$ m Sprækkeapertur, $2b = 14 \mu$ Hydraulisk ledningsevne af matrix, $k_{matrix} = 10^{-9}$ m/s Matrix porøsitet, $n = 0,23$
14,5-15,5	Sand	30 (53 mm afstrømmer lateralt)	Hydraulisk ledningsevne af jordmedie, $k = 10^{-6}$ m/s Porøsitet, $n = 0,3$
15,5-23	Moræneler	30	Sprækkeafstand, $2B = 1$ m Sprækkeapertur, $2b = 14 \mu$ Hydraulisk ledningsevne af matrix, $k_{matrix} = 10^{-9}$ m/s Matrix porøsitet, $n = 0,23$
23-30	Sand	30	Hydraulisk ledningsevne af jordmedie, $k = 10^{-4}$ m/s Porøsitet, $n = 0,3$

* efter afstømning til dræn og kloak af den andel af nettonedbøren (samlet ca. 150 mm), der ikke infiltreres.

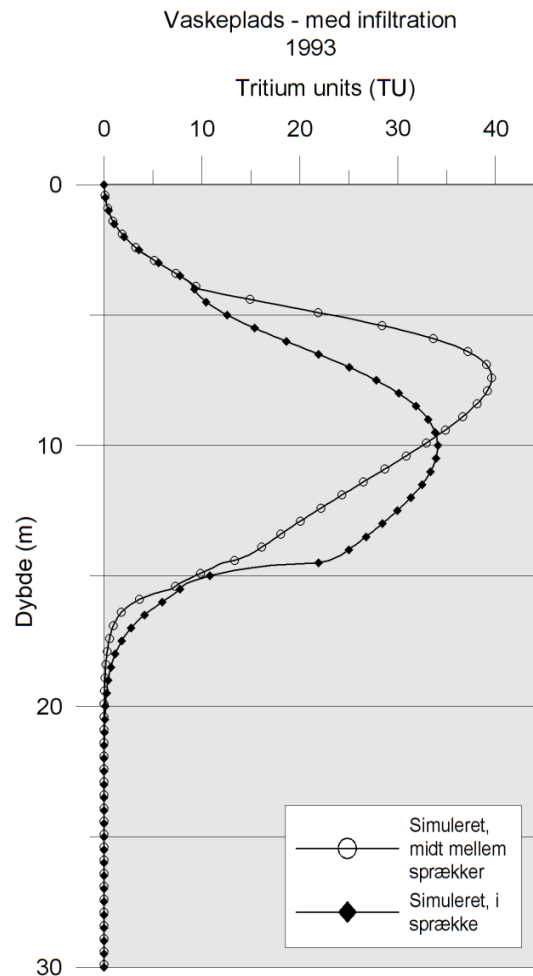
Figur 22 viser den simulerede tritiumfordeling i et vertikalt snit gennem morænelerslaget og de øverste 7 m af det primære grundvandsmagasin. Det fremgår at tritium er akkumuleret omkring 5-10 m.u.t. umiddelbart efter overgangen mellem den høppermeable øvre zone og underliggende lavpermeable lerlag (tabel 25). Denne grænse forekommer generelt i moræneler og stofakkumulationen omkring grænsen opstår som resultat af diffusion ind i den lavpermeable lermatrix med ringe eller ingen strømning, hvorved den videre vertikale transport af denne stofpulje bremses helt eller delvist. Stoftransporten videre fra den akkumulerede front sker derved i væsentlig grad langs sprækkerne.



Figur 22. Model tværprofil af simulerede tritiumfordeling i 1993 på vaskeplads. Terræn = 30 m højde over modelbund. Anvendte model lag, strømningsværdier og konstanter er beskrevet i tabel 25 og afs.4.4

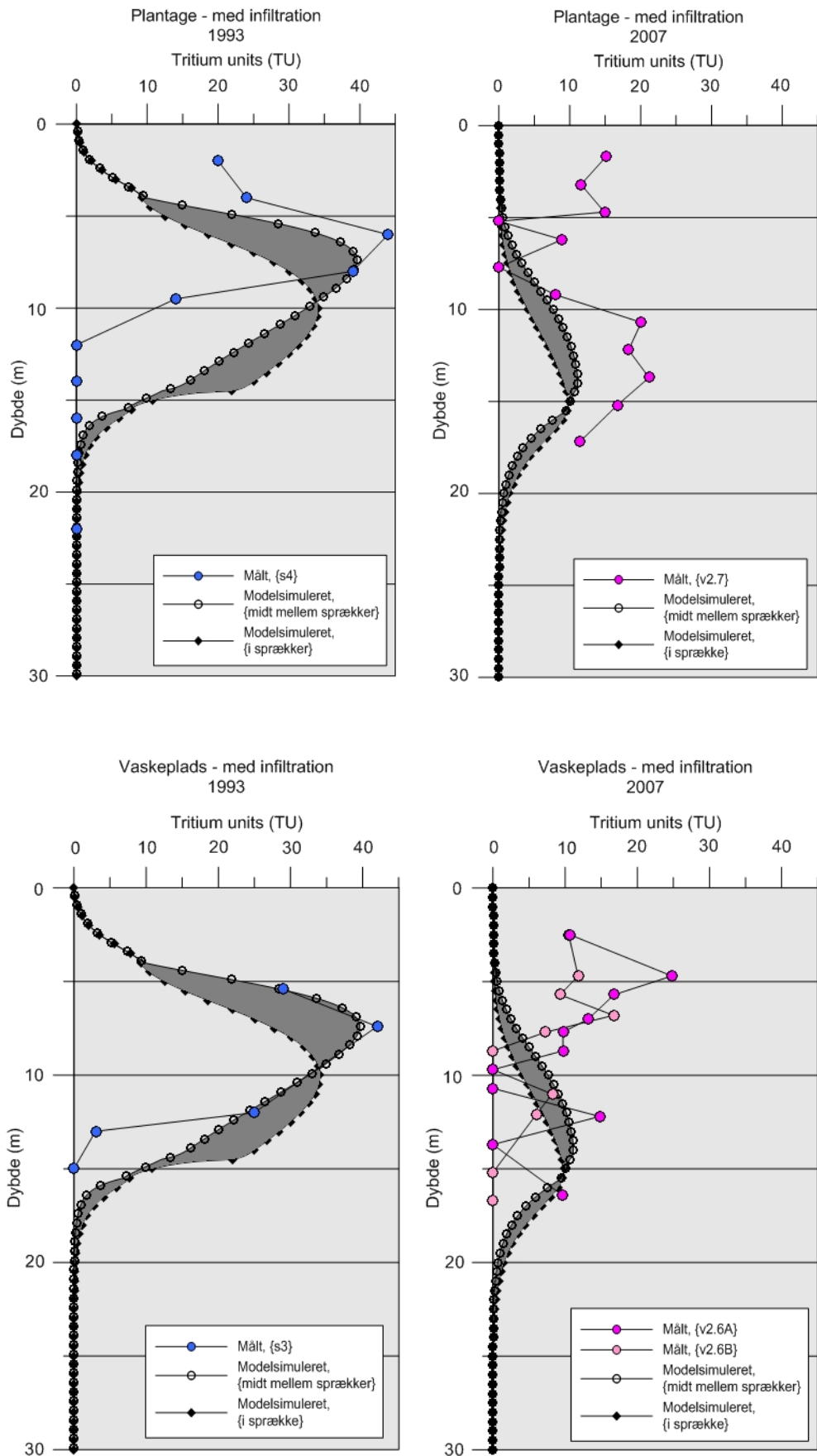
Det fremgår af figur 22 og 23, at tritiumkoncentrationen varierer omkring sprækkerne, hvilket repræsenterer en usikkerhedsfaktor ved modellering af de opsamlede tritiumdata fra borer, hvor placeringen i forhold til sprækker er ukendt. I det naturlige profil må forventes endnu større rumlig variation i tritiumprofilerne end i modelprofilet pga. uregelmæssig sprækkeafstand og andre heterogenitetsfaktorer, som ikke indgår i simuleringerne. I de efterfølgende simuleringer, er det valgt at angive den simulerede variation i figur 23 i et udfaldsbånd, som udtryk for minimumsvariationsbredden.

Figur 24 viser simuleringerne af tritiumprofiler fra plantagen og vaskepladsen. Det fremgår at det kun i en vis udstrækning, har været muligt at simulere forskellen mellem tritiumprofilerne fra 1993 og 2007 ved fremskrivning af 1993 simuleringerne til 2007.

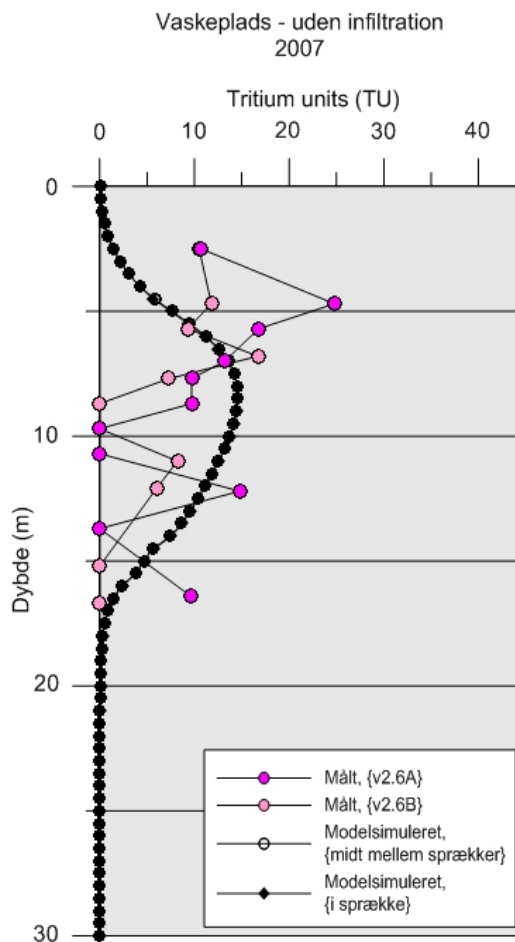


Figur 23. Rumlig variation af simulerede tritiumprofiler vist i figur 22. De to profiler repræsenterer data i vertikal t profil henholdsvis midt mellem 2 sprækker og i en sprække i figur 22.

Som alternativ tolkning af strømningssystemet på vaskepladsen viser figur 25 en simulering, hvor det er antaget at infiltrationen stort set er ophørt i 1993 pga. fald i hydraulisk ledningsevne forårsaget af omgravningen og dermed fjernelse af jordstruktur i de øverste 4 m af jordprofilet. For at simulere denne situation er der anvendt en hydraulisk ledningsevne, $k = 10^{-9}$ m/s, svarende til strømning i lermatrix. Som det fremgår af figur 25 har denne simulering dog ikke væsentligt forbedret overensstemmelsen mellem de simulerede og målte data.



Figur 24. Målt te og modelsimulerede tritiumprofiler for plantage og vaskepladsen. Anvendte model lag, strømningsværdier og konstanter er beskrevet tabel 25 og afs.4.4.



Figur 25. Målte og modelsimulerede tritiumprofiler fra vaskeplads. Før 1993 infiltration = 83 mm, grundvandsdannelse = 30 mm. Fra 1993 - 2007 infiltration 1,5 mm. Anvendte model lag og konstanter er beskrevet i afsnit 2.4.

Sammenfattende har det dermed kun i ringe grad været muligt at simulere de målte tritium profiler i plantagen og på vaskepladsen fra 1993 og 2007, ud fra en fælles modelopsætning og infiltration for de to tidspunkter. Den primære forklaring på den manglende overensstemmelse er sandsynligvis, at forskellen i strømningsveje mellem gamle og nye intaktkerner overskygger de ændringer, der er sket i tritiumnedsvivningen siden 1993. Endvidere betyder forekomsten af tritium som primært akkumuleret stof i det næsten immobile vand i lermatrix, at profilerne kun i mindre grad afspejler den samlede vandbevægelse igennem profilerne, der formentlig primært er bestemt af præferentiel strømning. Profilerne form bliver dermed i højere grad et spørgsmål om sprækkefordelingen lokalt omkring målepunkterne end om størrelsen af den samlede infiltration.

5.3.2 Modellering af tritium og nedbrydning af dichlorprop i forureningsfront

For at undgå problemet med manglende sammenlignelighed mellem de gamle og nye intaktkerners strømningshistorie, er transportmodellen kalibreret ud fra de nye og gamle tritiumdata i forureningsfronten fra boringsfilter s3,2, hvori indholdet af tritium og pesticider, før og nu, må forventes at være resultat af tilførsel langs samme strømningsvej.

De opnåede kalibreringsdata for strømning og sprækker ud fra tritiumindholdet i filteret fremgår af tabel 26.

Tabel 26. Kalibrerede parametre for vertikal strømning og sprækkeparametre ud fra indholdet af tritium i boringsfilter 3,2. Filteret definerer pesticidforureningsfronten på vaskepladsen.

Modelparametre		Kalibrerede værdier for filter 3,2 5-7 (m.u.t.)
Tritium	Infiltration (mm)	35 mm
	Sprækkeafstand (m)	5 m
	Sprækkeapertur (μm)	24 μm
	Målt tritium i filter (TU), 1993/2007	18/7,5
	Kalibreret tritium i filter (TU) 1993/2007	17,1/8,45

På basis af den kalibrerede model for filteret, er nedbrydningen af dichlorprop forsøgt estimeret ved modellering af forskellen mellem dichlorpropkoncentrationen i filteret i 1993/94 og 2007. Som første trin i denne modellering er dichlorprop koncentrationen i filteret i 1993/94 forsøgt gengivet ved simulering af et spild af dichlorprop på jordoverfladen fra 1964-1988 med anvendelse af dichlorprops opløselighed som kildestyrke (350 mg/L) og overgrænse for indholdet. Resultatet af denne simulering viser, at det ikke er muligt at simulere det målte pesticidindhold i filteret med den anvendte kildestyrke, tabel 27.

Den videre modellering viser, at en gengivelse af den målte pesticidkoncentration i filteret forudsætter, at der simuleres en urealistisk høj spildkoncentration af dichlorprop (2kg/l) i perioden 1964-88. Det er således ikke lykkedes konsistent at modellere den observerede pesticidespredning med den opstillede model, selvom modellen simulerer filterets tritiumindhold korrekt med udgangspunkt i en realistisk timing og størrelse af tritiumkilden.

Tabel 27. Anvendte parameterværdier til estimation af nedbrydning af dichlorprop i forureningsfronten i boringsfilter s3,2 på vaskepladsen.

Modelparametre		Kalibrerede værdier for filter 3,2 5-7 (m.u.t.)
Dichlorprop	Spildperiode	1964-88
	Kildestyrke (koncentration i infiltration (g/l))	2000
	Nedbrydningshastighed, $t_{1/2}$ (år)	1,1
	Målt koncentration i filter ($\mu\text{g/l}$) 1993/2007	470/70,5
	Simuleret koncentration i filter ($\mu\text{g/l}$) 1993/2007	470/68

En mulig forklaring på den manglende konsistens mellem tritium- og pesticidesimuleringen kan være, at transporten af pesticiderne er foregået særskilt ved hurtig nedsivning i de infiltrationspulser, som er genereret ved selve afvaskningen af sprøjteredskaberne på vaskepladsen. Man må forestille sig at disse, i en årrække tilbagevendende infiltrationspulser, er sivet ned i rodgange, der kan være luftfyldte til flere meters dybde i sommersæsonen.

Herved kan pesticider hvert år været blevet spredt hurtigt til relativ stor dybde uden væsentligt koncentrationsfald. Tilmed er afvaskningen formentlig sket med ledningsvand, der formentligt har været tritiumfrit grundvand. Til forskel er tritium infiltreret med nedbøren fordelt over hele året, hvorved infiltrationen dels ikke i samme grad har været episodisk og endvidere primært har været begrænset til tiden omkring 1963/64 (tabel 9), hvorved der ikke er sket en tilbagevendende opkoncentrering af tritium i dybden i en årrække, som det har været muligt ved pesticidspildene. Denne skitserede spredningsmodel har ikke tidligere været opstillet, men kan være relevant for risikovurdering af pesticidforurening fra tidligere vaskepladser.

Selvom den opstillede transportmodel således ikke er konsistent for den målte transport af tritium og pesticid, er modellen anvendt til estimering af pesticidnedbrydning mhp. efterfølgende perspektivering af nedbrydningens betydning for grundvandspåvirkninger under pesticidpunktkilder.

Estimeringen af nedbrydningen er foretaget med udgangspunkt i det numerisk korrekte simulerede indhold af dichlorprop i filter s3.2 i 1993/94. Med dette udgangspunkt er det antaget at nedbrydningen svarer til forskellen mellem det målte og modelsimulerede pesticidindhold i filteret ved videre modelfremskrivning af pesticidindholdet til 2007, dvs. når der i fremskrivningen ikke medtages nedbrydning. Nedbrydningen er efterfølgende estimeret ved at gentage simuleringen fra 1993/94 og justere nedbrydningsraten i modellen indtil modellen simulerer samme indhold i 2007, som der er målt i 2007. Ved simuleringen er der estimeret en halveringstid $t_{1/2} = 1,1$ år for dichlorprop.

Der er endvidere bestemt en alternativ nedbrydningsrate for antagelsen, at der ikke er strømning i systemet i perioden 1992-2007. Dette svarer til den tidligere anvendte strømningssituation, hvor infiltrationen stort set er ophørt i 1992 ved omgravningen af det lerede materiale, og dermed fjernelse af jordstrukturen i de øverste 4 m af det geologiske profil. For denne situation er nedbrydningen estimeret alene ud fra koncentrationsfaldet fra 1993/94 til det nuværende indhold. Dette estimat giver en $t_{1/2} = 5$ år. Det estimerede interval for nedbrydningen af dichlorprop er dermed $t_{1/2} = 1,1-5$ år. Selvom de anvendte fremgangsmåder til bestemmelsen er usikre, svarer dette interval til resultaterne fra andre nedbrydningsstudier for phenoxyherbicer (Miljøstyrelsen 2006).

5.3.3 Scenarieberegninger

Med scenarieberegningerne vurderes grundvandspåvirkningen under moræner indenfor et realistisk spænd af grundvanddannelse og med udgangspunkt i den estimerede nedbrydning for dichlorprop. Transporten gennem lerlaget, der simuleres på basis af repræsentative hydrauliske parametre for moræner og sprækkestrømning (Miljøstyrelsen 2002, 2005, Videnscenter for jordforurening 2008).

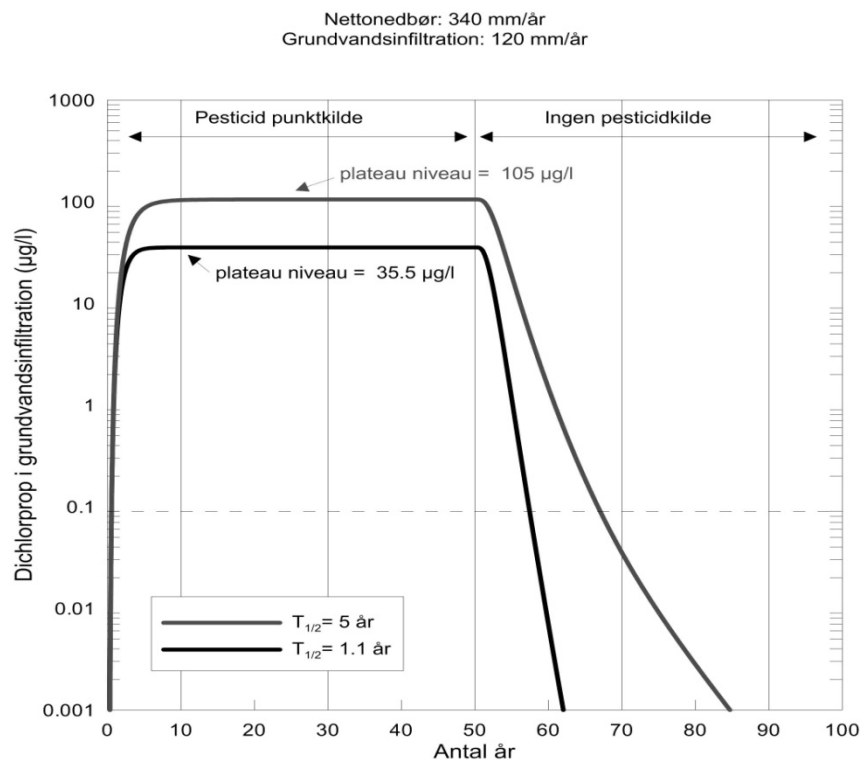
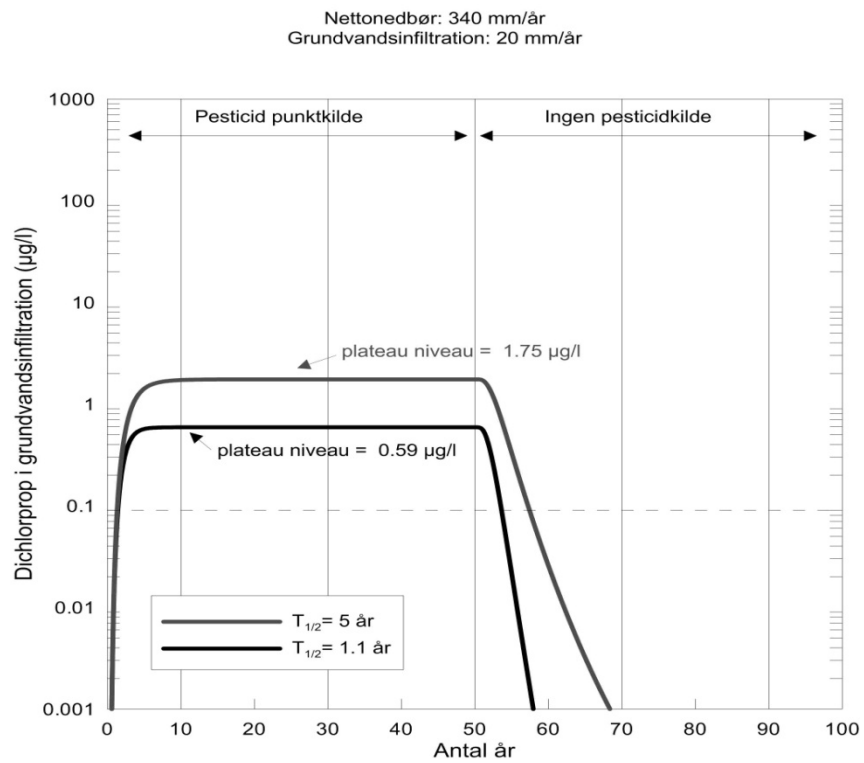
Modelopsætningen er beskrevet i afsnit 4.4.5, og anvendte modellag og strømningsscenarier i simuleringen fremgår af tabel 28. De simulerede pesticidkoncentrationer, der transporteres gennem bunden af lerlaget er vist figur 26.

Tabel 28. Simulerede hydrologiske scenarier for grundvandspåvirkning under moræneler fra en punktkildeforurening med dichlorprop.

Dybde (m)	Geologi/modellag	Hydraulisk beskrivelse	Strømningsscenarier (mm/år)		
			Lille grundvandsdannelse	Mellem grundvandsdannelse	Stor grundvandsdannelse
0-2	Oxideret moræneler	Vertikal mættet strømning i sprækket porøst medium	340	340	340
2-3	Oxideret moræneler	Vertikal mættet strømning i sprækket porøst medium			
3-5	Reduceret moræneler	Vertikal mættet strømning i sprækker og matrix			
5-5,5	Sand	Vertikal/horisontal mættet strømning i enkeltporøst medium	20/320	60/280	120/220
5,5- 16	Moræneler	Vertikal mættet strømning i sprækker og matrix	20	60	120
16-20	Sand (primært magasin)	Vertikal/horisontal mættet strømning i enkeltporøst medium	20/200	69/200	120/200

Det fremgår af figur 26, at den hurtige nedbrydning af dichlorprop tilnærmelsesvist holder trit med den lille vertikale pesticidudvaskning i scenarierne med lille grundvandsdannelse, der er af samme størrelsesorden som under vaskepladsen i feltundersøgelserne.

Med udgangspunkt i den simulerede udvaskning fra bunden af lerlaget i figur 26, er der endvidere regnet med opblanding i vandstrømningen i et underliggende grundvandsmagasin fra en 25 m² pesticidpunktkilde (se afsnit 4.4.4). De resulterende koncentrationer af dichlorprop i grundvandet under lerlaget er vist i tabel 29 sammen med de simulerede maksimale udvaskningskoncentrationer gennem bunden af lerlaget.



Figur 26. Simuleret udvaskning af dichlorprop fra en pesticidpunktkilde til grundvand gennem 16 m morænelag for lille og stor grundvandsdannelse i tabel 28. Kildestyrken i infiltrationen fra terræn er 350 mg/l, svarende til opløseligheden af dichlorprop. Kildevarigheden er 50 år. Hydrauliske beregningsparametre er vist i tabel 11.

Det fremgår af tabel 29 at der ved opblandingen i det underliggende grundvandsmagasin sker fortyndning af forureningen for tilfældet med grundvandsinfiltrationen = 20 mm til under grænseværdien for drikkevand

ved begge $t_{1/2}$ værdier. Det fremgår endvidere at der ved begge $t_{1/2}$ værdier sker tangering eller overskridelse af drikkevandskravet i grundvandet ved 60 og 120 mm grundvandsdannelse.

Tabel 29. Beregnede koncentrationer i infiltration gennem bund af lerlag og i grundvandsmagasin efter fortynding af nedsivning fra 25m² punktkilde. Se tekst for fortyndingsberegninger.

Grundvandsinfiltration	Koncentration af dichlorprop (µg/L)			
	Dichlorprop, $t_{1/2} = 1,1$ år		Dichlorprop, $t_{1/2} = 5$ år	
	Gennem bund af lerlag (figur 3)	I grundvandsmagasin	Gennem bund af lerlag (figur 3)	I grundvandsmagasin
20 mm/år	0,59	0,001	1,8	0,003
60 mm/år	9,6	0,05	29	0,17
120 mm/år	35,5	0,42	105	1,25

Simuleringerne indikerer dermed, at grundvandspåvirkningen med dichlorprop og lignende stoffer, vil variere væsentligt imellem områder med forskellig grundvandsdannelse, selvom der er samme tykkelse af morænedæklag. En pesticidforurening af samme karakter som på vaskepladsen, vil kunne udgøre en særlig stor grundvandstrussel i deloplande med stor grundvandsdannelse, hvilket ikke overraskende peger på et behov for høj prioritering af grundvandsbeskyttelse i disse områder.

6 Diskussion

6.1 Forureningstruslen fra vaskepladsen og plantagen

Undersøgelsen på vaskepladsen viser i lighed med flere andre undersøgelser af vaskepladser, at phenoxyherbiciderne optræder i et "hot-spot" felt, der er ledsaget af lavere diffuse koncentrationer af bentazon, BAM og triaziner (Miljøstyrelsen 2007). Endvidere har de to undersøgelseslokaliteter lighedstræk med mange andre pesticidforureningskilder ved, at de er beliggende på moræneler, der findes som aflejringstype over næsten 50 % af grundvandet i Danmark.

De vedblivende høje "hot-spot" koncentrationer af MCPP og dichlorprop på vaskepladsen er indikation for, at forureningen som sådan har et langvarigt forureningspotentiale, men fordi stofferne er akkumuleret i den finkornede morænematrix, hvor den vertikale strømningshastighed kun er i størrelsesordenen mm/år, er der stort set ikke sket vertikal bevægelse af forureningsfronten i 5-7 m.u.t. siden den sidste undersøgelse for 15 år siden.

Alligevel optræder stofferne cirka 16 m under forureningsfronten i det underliggende grundvandsmagasin med lave og tilsyneladende samme koncentrationer som for 15 år siden. Det lille transportpotential i morænematrixen indikerer, at spredningen fra forureningsfronten til grundvandet sker i de påviste sprækker eller andre præferentielle transportveje gennem morænen. Bedømt ud fra koncentrationerne i grundvandet er forureningstruslen mod grundvandet således væsentlig mindre end umiddelbart vurderet ud fra koncentrationerne i "hot-spot". De flere størrelsesordnede lavere koncentrationer af MCPP og dichlorprop under "hot-spot" feltet viser, at der godt kan findes akkumuleret høje forureningskoncentrationer i matrix uden disse giver anledning til væsentlig forurening af underliggende moræne og grundvand. Den konkrete størrelse af grundvandspåvirkningen er dog usikker, da målingerne er baseret på et enkelt filter i grundvandsmagasinet og derved ikke dækker evt. forekomster af højere koncentrationer opstået ved heterogen udvaskning.

I sammenligning med vaskepladsen er koncentrationerne i morænelaget under plantagen væsentligt mindre og udgør derved ikke umiddelbart samme lokale trussel. For at vurdere truslen mod vandressourcen, skal dog medregnes forureningsmængden fra det samlede areal fra de to kildetyper i forhold til størrelsen af den truede vandressource. Dette betyder at plantagen på trods af mindre punktkoncentrationer, potentielt kan påvirke grundvandsressourcen i ligeså høj eller højere grad end væsentligt større koncentrationer fra punktkilder.

Den fundne sammenhæng mellem fortsat sprøjtning i plantagen med MCPA og høj fundhyppighed af stoffet i grundvandet, samt forekomsten af MCPP og BAM i grundvandet, selvom disse stoffer formentlig ikke har været anvendt i plantagen i mere end 10 år, sætter fokus på forureningsrisikoen ved dels den fortsatte anvendelse af MCPA og dels spredning af residuale forekomster af pesticiderne fra frugtplantager.

6.2 Forureningsspredning og akkumulation

Vanskelighederne med at modelsimulere forureningsprofilen på vaskepladsen kan skyldes, at pesticidtransporten i de øverste jordlag i væsentlig grad er blevet forceret af vandtilførsel ved rengøringen af sprøjteredskaberne. Herved kan en større del af pesticiderne være blevet transporteret gennem bioporer og sprækker forbi de aerobe biologisk aktive øvre jordlag og ned i anaerob zone, end modellen beregner for naturlig strømning.

Akkumulationen af pesticiderne i lermatrixen 5 - 7 m.u.t kan forklares som resultat af den forcerede strømning i kombination med diffusion af de nedvaskede pesticider ind i matrix fra tæt liggende sprækker og bioporer omkring overgangen mellem oxideret og reduceret ler. De anaerobe forhold i lermatrixen under redox-overgangen er fremmede for phenoxyherbicidernes persistens og dermed pesticidfrontens varighed. Betydningen af akkumulationen i matrix som selvstændig tilbageholdelsesmekanisme, støttes af sammenfaldet med tritiumindholdets maksimum i samme dybde, selvom maksimum for tritium i nedbøren ligger tilbage til 1963/64 og dermed ud fra en simpel strømningsbetragtning ikke umiddelbart skulle forventes i samme dybde som pesticidfronten.

Herudover viser undersøgelsen en ret betydelig forskel i udviklingen og dybden af de enkelte tritium profiler, hvilket afspejler en betydelig uregelmæssighed i udviklingen af sprækkezoner i moræneprofilerne, som også er kendt fra andre undersøgelser (Videnscenter for Jordforurening 2008). På trods af denne uregelmæssighed sker overgangen mellem oxideret og reduceret zone i moræneler, og herunder skiftet fra mange til få sprækker, typisk i 3 - 6 m.u.t. Derfor forventes den observerede forureningsakkumulation øverst i reduceret zone samt underliggende forureningsspredning i sprækker til grundvandet, at repræsentere et generelt mønster for forureningsspredning i moræneler. Dette støttes endvidere af feltforsøg, der har vist samme forureningsakkumulation i matrixen og spredning af tilsvarende små forureningskoncentrationer under forureningsakkumulationen ved sprækkestrømning, som i nærværende undersøgelse (Harrar et al. 2008). I forlængelse heraf kan de stabile lave pesticidkoncentrationer i grundvandet, der er observeret over tid under vaskepladsen, forklares ved at der etableret en dynamisk ligevægt for udvekslingen af pesticiderne mellem pesticidfronten og strømmingen i dybe sprækker samt nedbrydning af pesticiderne. En realistisk numerisk beskrivelse heraf vil være en vigtig forudsætning for dækkende risikovurderinger af grundvandet vha. modelberegninger.

Det er kendetegnede for både vaskepladsen og plantagen, at de dybe pesticidfund i morænedæklaget er spordiske og uden at pesticiderne har kunnet følges som sammenhængende profiler gennem morænedæklaget. F.eks. findes dichlorprop i grundvandet under vaskepladsen uden stoffet er fundet, som et sammenhængende profil i filtrene i det overliggende morænelag. Dette skyldes sandsynligvis transport til grundvandet i sprækker uden om boringsfiltrene, hvilket støttes af at CFC aldrene i grundvandsmagasinet under morænelaget er blandt de yngste i det undersøgte profil. Endvidere er CFC alderskontrasten med dybden stærkere udviklet i de vertikale boringer med korte filtre, end i de skrå boringer med lange filtre, hvor der i sidstnævnte er størst sandsynlighed for skæring med vertikale sprækker.

Forureningstransport uden om boringsfiltre antages at forekomme generelt i moræner og vanskeliggør en sikker forureningskortlægning (Jørgensen et al. 2003). Problemet kan give et falsk indtryk af den vertikale forureningsafgrænsning, fordi tendensen til at sprækkerne leder forurening uden om boringsfiltrene vokser med dybden, hvor sprækkeafstanden er stigende. Boringer vil således typisk indikere beliggenhed af en forureningsfront højt i moræneprofilet pga. de tæt liggende sprækker, mens forureningen i større dybde tilsyneladende vil klinge hurtigt af, alene fordi sprækkeafstanden stiger med dybden og sandsynligheden for sprækkekontakten med boringer dermed aftager (Jørgensen et al. 2003). Problemet vil være mest udtalt ved anvendelse af vertikale boringer med korte filtre og kan være en udbredt fejlkilde i forureningsundersøgelser og risikovurdering for underliggende grundvand.

6.3 Pesticidnedbrydning

Det kortlagte pesticidforbrug i plantagen viser, at phenoxyherbiciderne dichlorprop, MCPP, MCPA og 2,4-D alle har været anvendt i ret store mængder, mens det hovedsageligt er MCPP og dichlorprop der er fundet i høje koncentrationer i grundvandet, og kun på vaskepladsen. Dette indikerer at nedbrydningshastigheden for MCPA og 2,4-D er hurtigere end for dichlorprop og MCPP. Der er en tilsvarende indikation for hurtig nedbrydning af simazin og terbuthylazin, der har været anvendt i større mængder end phenoxyherbiciderne, men som tilsyneladende stort set er væk i både frugtplantagen og på vaskepladsen.

Dette er til en vis grad i overensstemmelse med funddata fra den nationale grundvandsovervågning, der viser at MCPP og dichlorprop er blandt de 15 mest hyppige pesticider i grundvandet, mens der er lavere fundhyppighed af MCPA og 2,4-D (GEUS 2008). Overensstemmelsen gælder dog ikke for simazin, der også er blandt de 15 hyppigste i grundvandet.

Ved anvendelse af pesticidmetabolitterne som nedbrydningsindikatorer viser de målte forekomster, at der sker nedbrydning af phenoxyherbicider. De høje indhold af dichlorprop og MCPP på vaskepladsen følges af deres tilhørende metabolitter 4-CPP og 2-CPP, mens disse metabolitter ikke er fundet i plantagen, hvor der alene er fundet 4-chlor,2-methylphenol, der kan stamme fra de fundne indhold af MCPP og MCPA. Der er således i plantagen ikke fundet indhold af nedbrydningsprodukter i et omfang, der vidner om nedbrydning af store mængder phenoxyherbicider. Tilsvarende er der kun fundet små mængder metabolit efter triaziner på både vaskepladsen og i plantagen, der således heller ikke vidner om en større nedbrudt stofpulje for disse stoffer. De manglende fund kan dog skyldes fuldstændig nedbrydning af moderstofferne og dermed er de ikke en entydig indikator for, at stofferne ikke har forekommet.

Forsøg på at skelne mellem nedbrydning i aerob og anaerob zone vanskeliggøres af den ujævne fordeling af metabolitterne i boringsprofilerne samt af den omgravning, der er sket af de øverste jordlag på vaskepladsen. Der er en vis indikation for nedbrydning tæt på terræn ud fra de tidligste forureningsmålinger fra 1989 på vaskepladsen, som viser forekomst af væsentligt højere koncentrationer af særligt simazin og BAM end de senere målinger. Endvidere viser de tidlige målinger lavere indhold af phenoxyherbicidmetabolitter i forhold til moderstofferne end de senere målinger, hvilket kan være medvirkende indikation for nedbrydning af

moderstofferne. Målingerne fra 1989 er foretaget ved semikvantitativ analyse, hvorved koncentrationerne er usikre.

For den dybereliggende nedbrydning indikerer den udbredte forekomst af 2-CPP og 4-CPP i de nederste filtre under vaskepladsen uden ledsagende dichlorprop, at der sker aktiv nedbrydning i den anaerobe zone. Dette er i overensstemmelse med de udførte modelleringer, der viser nedbrydning af dichlorprop med en halveringstid $t_{1/2} = 1-5$ år. Der er dog knyttet stor usikkerhed til bestemmelsen af disse nedbrydningstider, da modellen ikke har kunnet gengive det overliggende forureningsprofil korrekt.

Det har kun i ringe grad været muligt at simulere de målte tritium profiler i plantagen og på vaskepladsen fra 1993 og 2007, ud fra en fælles modelopsætning og infiltration for de to tidspunkter. Den primære forklaring er sandsynligvis, at forskellen i strømningsveje mellem de gamle og nye intaktkerner, som tritium er ekstraheret fra, overskygger de ændringer der er sket i tritiumnedrivningen siden 1993. Herunder betyder forekomsten af tritium, som stof der primært er akkumuleret i den lavpermeable lermatrix, at profilerne kun i mindre grad afspejler vandbevægelsen igennem profilerne, der som indikeret af bl.a. pesticidespredningen, formentlig primært er bestemt af sprækker og andre præferentielle strømningsveje uden om matrix. Tritiumprofilernes form bliver dermed i højere grad et spørgsmål om sprækkeprofilen lokalt omkring målepunkterne, som styrende for tritiumakkumuleringen i matrix, end om størrelsen af den samlede vandstrømning. Dette drejer fokus hen på målinger af gennemstrømmende vand og stof under lerlaget, som bedre egnede til kalibrering af strømning og stoftransport gennem lerlag end data opsamlet i selve lerlaget.

De udførte scenarieberegninger fokuserer på betydningen af størrelsen af grundvandsdannelsen og pesticidnedbrydningen for pesticidudvaskningen til grundvand under lerlag med konstant tykkelse. Beregningerne indikerer, at grundvandspåvirkningen med dichlorprop og lignende stoffer vil variere væsentligt imellem områder med forskellig grundvandsdannelse indenfor et grundvandsopland med konstant lertykkelse. Beregningerne viser endvidere at en pesticidforurening af samme karakter og persistens som på vaskepladsen, vil kunne udgøre en betydelig grundvandstrussel i deloplande med stor grundvandsdannelse. Sammen med den begrænsede grundvandsbeskyttelse som det relativt tykke lerlag på vaskepladsen yder, indikerer dette resultat at en indsats overfor pesticidpunktkilder, kan være relevant i områder med stor grundvandsdannelse, uanset lertykkelsen. Som en mulighed betyder phenoxyherbicidernes typiske forekomst som koncentrerede "hot-spots" på vaskepladser, at forureningspotentialet kan fjernes. Dette er ikke i samme grad muligt for triazinerne, bentazon og BAM på grund af disse stoffers diffuse forekomst og dermed mangel på lokaliseret kilde.

6.4 Usikkerheder

Vurderingerne af pesticidnedbrydning ud fra sammenligning af pesticidforbruget og pesticidfundene i grundvandet bygger på forbrugsoplysninger fra sprøjtejournaler og generelle anbefalinger om sprøjtning indenfor frugtavl. Kortlægningen ud fra sprøjtejournaler fra plantagedriften dækker perioden 1984 – 92 og perioden 1999 - 2009. Der foreligger ikke sprøjtejournaler for perioden før 1984 og forbruget er derfor baseret på rådgivningsdata for frugtavl for perioden 1962 – 1985. Der må forventes særlig usikkerhed angående pesticidforbrug i plantagen for perioden

med rådgivningsdataene. F.eks. er der kun rapporteret om 1 års forbrug af MCPP i monitoringsparcellen i plantagen, selvom stoffet er fundet i monitoringsboringerne i parcellen. Forbruget kan dog have været højere, hvis stoffet reelt har været brugt før 1984, selvom dette ikke fremgår af den generelt anbefalede sprøjtning, der er anvendt til forbrugskortlægningen for denne periode.

De målte høje pH-værdier i vandprøverne fra nogle af filtrene i de skrå boringer kan have haft indflydelse på pesticidernes nedbrydning, hvis pH værdierne repræsenterer porevandet i formationen. Forureningen skyldes dog formentlig afsmitning opstået under renpumpningen fra de betonpropper, der adskiller boringsfiltrene, hvorved pH-værdierne ikke vurderes at repræsentere nedbrydningsforholdene i grundvandet omkring filteret. Dette støttes af den skete udvikling i pH fra prøvetagningen for makroionerne til målingerne af pH i forbindelse med redoxmålingerne, hvor nogle af filtrene viser normal pH ved førstnævnte måling og forhøjede værdier ved sidstnævnte.

Selvom der er gennemført modforanstaltninger ved borearbejdet, så viste den første pesticidanalyse i 1993/94, at der var sket en pesticidforurening under borearbejdet, hvilket skabte indtryk af større vertikal pesticidspredning end det reelt var tilfældet. Denne forurening forsvandt dog ved renpumpningen af boringerne i forbindelse med de første efterfølgende prøvetagninger. Dette giver en god sikkerhed for, at de målte pesticidkoncentrationer og dermed at den målte pesticidnedtrængning repræsenterer naturlig spredning.

Undersøgelsen viser, at der er stor heterogenitet i strømningsveje og forureningsspild. Dette betyder, at der er stor risiko for ikke at ramme de største kildestyrker og nedsvivningskoncentrationer med mindre der anvendes et meget tæt net af boringer. Som konsekvens er der knyttet usikkerhed til de målte koncentrationer både i morænedæklaget og de små koncentrationer af grundvandspåvirkning under vaskepladsen. F.eks. hviler den målte spredning af pesticidforureningen til grundvandsmagasinet under vaskepladsen på et enkelt boringsfilter. En sikker bestemmelse vil kræve et større antal filtre i grundvandsmagasinet. Problemstillingen gælder sandsynligvis generelt for forureningskortlægning i moræner og underliggende grundvand.

Den vigtigste usikkerhed i modelleringerne af tritium og pesticidtransporten i moræneprofilerne er den geologiske og hydrauliske heterogenitet, herunder sprækkers placering og hydrauliske værdier. Der er herunder usikkerhed om vandbalancen for morænedæklaget, herunder overfladisk- og drænastrømning samt størrelsen af fordampning og tritiumindholdet i nedbøren. Dette betyder, at der er knyttet betydelig usikkerhed til modelsimuleringerne. Den simulerede nedbrydning af dichlorprop er særlig usikker, da det som vigtig forudsætning ikke er lykkedes at simulere koncentrationsprofilet over til det simulerede filterniveau.

Den modelestimerede værdi for grundvandsdannelsen på 20-60 mm/år i projektområdet er usikker ifht. strømningen på vaskepladsen og i plantagen, der lokalt vil kunne afvige betydeligt herfra. Lokalt er grundvandsdannelsen et produkt af den hydrauliske ledningsevne af sprækker og matrix samt vertikale hydrauliske gradienter i de konkrete moræners profiler. Der er betydelig usikkerhed særlig om variationen af sprækkernes hydrauliske ledningsevne. Den dybe forekomst af CFC og pesticider indikere, at strømningen og transporten lokalt er større end i de anvendte gennemsnitstal for sprækkestørrelser i simuleringerne, hvilket svarer til at transporten er

underlagt en naturlig variation af sprække størrelser, hvis fordeling og rumlige forekomst er ukendt.

De udførte scenarieberegninger af grundvandspåvirkningen fra en pesticidpunktkilde med dichlorprop repræsenterer en overordnet tilnærmet beskrivelse af forventede ligeledes gennemsnitlige forhold, hvortil der er knyttet de samme usikkerheder for lokale påvirkninger, som nævnt ovenfor. Strømningsbeskrivelsen, der ligger til grund for beregningerne, har tidligere dannet basis for en realistisk gengivelse af overvågningsdata for BAM fra den nationale grundvandsovervågning (Miljøstyrelsen 2005). En mere præcis modelbeskrivelse af pesticidudvaskning, som også omfatter vaskepladser og andre pesticidpunktkilder vil formentlig yderligere skulle indeholde en beskrivelse af umættet forureningsinfiltration i makroporer og herunder strømning opstået ved ponding af pesticidholdigt vand under afvaskningen af sprøjteredskeer.

7 Konklusioner

7.1 Pesticidforurening

- Kortlægningen af pesticidforbruget i plantagen viser, at ikke alle anvendte pesticider har givet anledning til langvarige problemer. Således har phenoxyherbiciderne MCPP, dichlorprop, MCPA og 2,4-D alle været anvendt i ret store mængder i frugtplantagen, mens det kun er MCPP og dichlorprop, der er fundet i høje koncentrationer. Dette indikerer større nedbrydning og dermed mindre grundvandstrussel fra MCPA og 2,4-D end fra MCPP og dichlorprop. Det samme gælder for simazin og terbuthylazin, der har været anvendt i større mængder end phenoxysyrerne, men stort set er væk nu.
- Der er fundet fortsat høje koncentrationer af phenoxyherbiciderne dichlorprop og MCPP under vaskepladsen selvom pesticiderne er spildt for 20 – 50 år siden. Der er endvidere fundet høje koncentrationer af urenheder og nedbrydningsprodukter fra phenoxyherbicider samt lavere koncentrationer af stofferne bentazon, simazin og BAM.
- Forekomsten af nedbrydningsprodukterne 2-CPP, 4-CPP viser, at der sker nedbrydning af dichlorprop og MCPP i jordprofilen på vaskepladsen, men de vedblivende høje fundkoncentrationer af moderstofferne viser også, at nedbrydningen sker meget langsomt.
- I plantagen er der fundet indikation for grundvandspåvirkning fra nuværende eller tidligere anvendelse af phenoxyherbicider og dichlobenil (moderstof til fundet BAM). Der er herunder fundet overensstemmelse mellem fortsat sprøjtning med MCPA og høj hyppighed af stoffet i grundvandet, samt målt fortsat spredning af MCPP og BAM, selvom stofferne efter det oplyste ikke har været anvendt i plantagen de sidste 10 år.
- Fund af 4-chlor, 2-methylphenol i plantagen indikerer nedbrydning af MCPA og MCPP, mens der ikke er fundet nedbrydningsprodukter efter dichlorprop (2-CPP eller 4-CPP og 2,4-dichlorphenol). Sidstnævnte står i kontrast til kortlægningen af pesticidforbruget, der viser at sidstnævnte skulle være det mest anvendte stof frem til for 15 år siden. Der er således kun fundet delvis overensstemmelse mellem det kortlagte pesticidforbrug og forekomsten af pesticidmoderstof og metabolit i grundvandet. Dette kan skyldes fuldstændig nedbrydning af både pesticid og metabolitter eller fejl i oplysningerne om pesticidforbruget.
- De fundne koncentrationer og fundhyppigheder af simazin og terbuthylazin (triaziner) er meget lave i forhold til det kortlagte forbrug, når der sammenlignes med forholdet af kortlagt forbrug og fund af phenoxyherbicider. Dette kan indikere mindre persistens af triazinerne end af phenoxyherbiciderne i undersøgelsen.

- Der er fundet tegn på nedbrydning af simazin ved, at der er sket væsentlig reduktion af fundhyppighed og koncentrationer på vaskepladsen af simazin siden målingerne for 15 år siden, samt at stoffet er forsvundet fra plantagen, efter sprøjtning med stoffet er ophørt for 10 år siden. Der er dog overraskende kun fundet sporadisk forekomst af metabolitter efter nedbrydning af triaziner, hvilket kan skyldes fuldstændig nedbrydning.

7.2 Spredning og akkumulation

- Undersøgelserne viser, at pesticidforureningen både nær terræn og i dybden er heterogent fordelt med observerede store koncentrationsspring mellem tæt liggende boringer. Dette kan dels henføres til en skarp afgrænsning af pesticidspild og dels til forureningsspredning gennem sprækker og tynde sandlag i morænedæklaget til det underliggende grundvandsmagasin.
- Pesticiderne har ikke kunnet følges som et sammenhængende vertikalt forureningsprofil i boringsfiltrene ned til det forurenede underliggende grundvandsmagasin. Dette skyldes formentlig forureningstransport i sprækkerne og andre præferentielle strømningsveje udenom boringsfiltrene og forventes at repræsentere et generelt undersøgelsesteknik problem i moræneler. Både heterogeniteten i forureningsspild og strømningsveje betyder, at der er væsentlig risiko for at overse eller fejlvurdere omfanget af nedtrængende forurening med mindre der anvendes et væsentligt tættere net af boringer end der normalt anvendes i forureningsundersøgelser.
- De høje "hot-spot" indhold af phenoxyherbicer på vaskepladsen er akkumuleret i den finkornede morænematrix øverst i den reducerede zone i moræneprofilet. Akkumulationen er sket ved strømning og diffusion af de nedvaskede pesticider ind i morænematrixen fra sprækker og bioporer. Der er sket ringe vertikal bevægelse af denne forureningsforekomst de sidste 15 år. Den manglende bevægelse skyldes akkumulation af pesticiderne i næsten stationært porevand i lermatrix, forekomsten af små vertikale hydrauliske gradienter gennem morænedæklaget og langsom nedbrydning under de anaerobe porevandsforhold.
- Under forureningsfronten på vaskepladsen sker der vertikal transport af relativt lave pesticidkoncentrationer til grundvandet. Transporten har været tilnærmelsesvis konstant de sidste 15 år, hvilket er i overensstemmelse med, at der sker langsom tilbagediffusion af de akkumulerede pesticider i forureningsfronten til gennemgående strømningsaktive sprækker i morænelersprofilet. Beskrivelsen af pesticidudvekslingen fra matrix til sprækker ved diffusion, vil være afgørende for en retvisende risikovurdering for grundvandet vha. modelberegninger. De fundne lave koncentrationer under forureningsfronten kan dog også være undersøgelsesteknik forårsagede, da monitorering af maksimale nedsvinningskoncentrationer vanskeliggøres af forureningens heterogene spredning.

- Fordi de observerede sprække- og redoxforhold samt den meget ringe strømning i matrix gælder generelt for moræner og samtidig er bestemmende for forureningsudviklingen, forventes forureningsbilledet på vaskepladsen at repræsentere et typisk billede for residuale pesticidforureningskilder på moræner med en vis lertykkelse og kildestyrke.
- Undersøgelsen af pesticidakkumulation ved fast kemisk binding af pesticiderne på jordmaterialet viser, at bindingen helt overvejende kan beskrives ved simpel lineær ligevægtssorption, hvorved der ikke forventes væsentlig immobilisering og akkumulation af pesticider pga. af kinetisk begrænset desorption. Som undtagelse er der målt sporadiske forekomst af 2,4-D, terbuthylazin og simazin og forekomst af 2,4-dichlorphenol i jordmaterialet uden disse stoffer blev mobiliseret i udvaskningsforsøgene, hvilket kan være indikation for en fastere binding af restindhold af disse stoffer på jordmaterialet.
- Endelig viser undersøgelsen, at stor lertykkelse og lille grundvandsdannelse ikke er en garanti mod pesticidforurening af grundvandet.

7.3 Numerisk modellering

- Forsøget på at simulere den observerede udvikling i tritium og pesticiddata over de sidste 15 år vha. en fælles modelopsætning for alle tritium og pesticiddata, er ikke lykkedes. Dette skyldes (1) at variabiliteten i strømningsforhold, som der ikke foreligger data for, er større end den dynamiske udvikling af transporten over observationsperioden 15 år og (2) at udvaskningsmekanismerne for tritium og pesticidspild er så forskellige, at de kræver forskellige modelopsætninger, hvilket der ikke har været datagrundlag til.
- Forsøg på at modellere koncentrationsprofilen over forureningsfronten på vaskepladsen som resultat af naturlig infiltration er ikke lykkedes. En forklaring kan være, at pesticidudvaskning er forceret af vandtilførslen fra afvaskningen af sprøjtredskaberne, hvorved afvasket pesticid er blevet transporteret hurtigt ned gennem de øvre jordlag og eventuelt gennem sprækker længere ned, hvor den mikrobielle aktivitet er begrænset.
- På baggrund af en tilnærmet transportmodel, er der estimeret en nedbrydning for dichlorprop med $t_{1/2} = 1 - 5$ år for de anaerobe forhold i forureningsfronten. Bestemmelsen er usikker da det som vigtig forudsætning, som nævnt, ikke er lykkedes at simulere det overliggende koncentrationsprofil.
- Gennemførte simuleringer med en generel modelopsætning, der tidligere har været anvendt til korrekt gengivelse af grundforurening fra BAM forureninger, viser at grundvandspåvirkningen med dichlorprop og lignende stoffer, vil variere væsentligt imellem områder med forskellig grundvandsdannelse i et grundvandsopland med konstant lertykkelse. Scenarieregningerne indikerer hermed vigtigheden af at inddrage størrelsen af grundvandsdannelsen, som lige så vigtig naturlig sårbarhedsparameter som lertykkelsen.

8 Perspektivering

Vaskepladsen og frugtplantagen vurderes generelt at repræsentere potentielle pesticidforureningskilder på morænedæklag mht.:

- Forekomsten af høje "hot-spot" koncentrationer af phenoxyherbicer på vaskepladsen sammen med lave diffuse koncentrationer af triaziner, bentazon og BAM.
- Perioden hvor pesticiderne er anvendt og spildt.
- Sprækkeforekomst/præferentielle strømningsveje og forekomst af kemisk reducerende betingelser under de øverste meter i morænedæklaget.

Overordnet viser undersøgelsen stor rumlig variation af pesticidkoncentrationer dels omkring pesticidspild på vaskepladsen og dels af pesticidtransporten til grundvandet pga. sprækketransport og lignende præferentielle strømningsveje i morænedæklaget. Fordi kombinationen af disse faktorer sandsynligvis gælder for moræner generelt, antages der at være væsentlig risiko for ikke at ramme de største kildestyrker og nedsivningskoncentrationer fra forureningskilder med mindre der anvendes et tættere net af boringer, end der normalt anvendes i forureningsundersøgelser.

Kortlægningen af pesticidforbruget i plantagen viser, at ikke alle anvendte pesticider har givet anledning til langvarige problemer. Således har phenoxyherbicerne MCPP, dichlorprop, MCPA og 2,4-D alle været anvendt i ret store mængder i frugtplantagen, men det er kun MCPP og dichlorprop, der er fundet i høje koncentrationer, og dette kun på vaskepladsen. Dette kan indikere større nedbrydning og mindre grundvandstrussel fra MCPA og 2,4-D end fra MCPP og dichlorprop. Det samme gælder for simazin og terbuthylazin, som der har været anvendt i større mængder end phenoxysyrerne, men tilsyneladende stort set er væk nu i både plantagen og på vaskepladsen.

Sammenfattende viser pesticidfundene på vaskepladsen og den fundne forekomst i frugtplantagen af dels residualt MCPP og dels nytillført MCPA ved aktuel sprøjtning, at der kan findes udbredte forureningsforekomster i morænedæklag af særligt phenoxyherbicer under pesticidpunktkilder og frugtplantager. Der gælder i nogen grad samme perspektiv for bentazon og BAM, som der ikke har været analyseret for tidligere på projektlokaliteten, men som nu er fundet i både morænedæklaget og underliggende grundvandsmagasin. Ud fra opgørelsen af forbruget og de samlede forureningsfund i undersøgelsen kan der, alt andet lige, forventes mindre omfang og kortere varighed af grundvandsforurening under morænedæklag med terbuthylazin, simazin, 2,4-D og MCPA end med MCPP, dichlorprop, bentazon og BAM.

Den typiske forekomst af phenoxyherbicerne på vaskepladser som koncentrerede "hot-spots" forventes at give mulighed for en lokaliseret afværgeindsats på punktkilder. Dette er ikke i samme grad muligt for triazinerne, bentazon og BAM på grund af disse stoffers diffuse forekomst.

Resultaterne fra vaskepladsen viser lang varighed af de høje "hot-spot" koncentrationer af dichlorprop og MCPP der er fundet akkumuleret øverst i reducerede zone af morænedæklaget, hvor stofferne dels har høj persistens og dels er strømningsmæssigt immobile pga. manglende strømning i matrix. Både denne undersøgelse og bagvedliggende teori for sprækkestrømning indikerer, at persistente pesticidforekomster der er akkumuleret i matrix vil kunne forurene nedsivende rent vand gennem lang tid ved langsom diffusion tilbage til strømningsaktive sprækker og lignende præferentielle strømningsveje (Miljøstyrelsen 1998, Miljøstyrelsen 2002). En realistisk numerisk beskrivelse heraf vil være en vigtig forudsætning for dækkende risikovurderinger af grundvandet vha. modelberegninger.

Fordi akkumulation i matrix formentlig udvikles som generelt træk for residuale forureningsforekomster med en vis kildestyrke i moræneprofiler, forventes der mulighed for en udbredt forekomst af denne type akkumulerede lav-mobile og persistente "hot-spot" pesticidforekomster under vaskepladser og evt. andre pesticidpunktkilder i morænedæklag. Det kan samtidig et være et generelt træk, at forureningsfluxen til underliggende morænedæklag og grundvand fra denne type residual pesticidforurening i matrix dæmpes betydeligt fordi spredningen af pesticiderne primært er styret af langsom diffusion tilbage til gennemgående strømningsaktive sprækker, mens der kun sker meget begrænset bevægelse af de høje koncentrationer ved strømning gennem matrix.

Som nævnt forventes den fundne sammenhæng mellem sprækketransport og akkumulation af "hot-spot" forurening øverst i den reducerede zone på vaskepladsen at repræsentere et typisk forekomstmønster for gamle/residuale pesticidforureninger med en vis kildestyrke. Dette skyldes, at den nødvendige kombination af forudsætninger for akkumulation er til stede omkring 3-6 m.u.t. i tykkere moræneprofiler i form af tæt liggende sprækker (korte diffusionsafstande), næsten stationært porevand og anaerobe forhold (langsom pesticidnedbrydning).

I relation til forureningsundersøgelser vurderes sprækketransport af pesticider, og andre forureningsstoffer, uden om monitoringsboringer, at udgøre et generelt undersøgelsesteknisk problem i moræneler, hvilket vanskeliggør en dækkende kortlægning og vertikal afgrænsning af forureninger. Risikoen for transport udenom boringerne vokser med dybden i morænelerprofilerne fordi afstanden mellem sprækkerne generelt bliver større med dybden. Problemet betyder, at selvom en forurening er spredt til underliggende grundvand, så vil den i mange tilfælde sandsynligvis ikke kunne følges som et vertikalt sammenhængende profil igennem et overliggende morænedæklag (Jørgensen et al. 2003). Problemet kan reduceres ved anvendelse af vandrette eller skrå boringer, stor borediameter eller tæt liggende vertikale boringer vinkelret på den fremherskende sprækkeretning, der kan bestemmes vha. geoelektriske målinger (Miljøstyrelsen 1998).

Undersøgelsen viser, at modelsimuleringer af den stedspecifikke detaljerede forureningsudvikling på en pesticidforureningskilde, som oftest vil mangle det nødvendige stedspecifikke datagrundlag for strømningsveje og forureningspild. I stedet indikerer flere undersøgelser, at der kan anvendes generaliserede risikovurderinger for grundvand og overfladevand på grundlag af statistiske sprækkedata og data for pesticidstoffets nedbrydning, sorption og diffusion i moræneler (Miljøstyrelsen 2005, Videnscenter for Jordforurening 2008). Her vil en risikovurdering, der tager højde for repræsentative scenarier

af sprækkestrømning, kunne bidrage med realistiske vurderinger af potentialet for forureningsspredningen og/eller bruges som begrundelse for indsamling af supplerende forureningsdata, f.eks. hvor der er tvivl om en forureningsafgrænsning pga. for få boringer til at dække den generelle rumlige variation af nedsivning gennem morænedæklag.

De fundne pesticidkoncentrationer i grundvandet under vaskepladsen viser på trods af stor lertykkelse og lille grundvandsdannelse, at fokus på pesticidpunktkilder, og mange andre forureningskilder, ikke alene kan begrænses til lokaliteter med tynde lerlag.

9 Litteratur

Amternes Videnscenter for Jordforurening (2002). Erfaringsopsamling – Amternes undersøgelser af pesticidpunktkilder. Teknik og administration. Nr.2.

Busenberg E. and L.N. Plummer (1992). Use of chlorofluorocarbons (CC13F and CC12F2) as hydrologic tracers and age-dating tools: The alluvium and terrace system of central Oklahoma. *Water Resources Research* 28, 2257-2283.

Christensen S. (1994) Hydrological model for the Tude Å catchment. *Nordic hydrology* 25: 145-166.

Debolt P. and A.R. Heemskerk (2002). Azeotropic distillation, technical procedure 3.0. Environmental Isotop Laboratory, Dept. of Earth Sciences, University of Waterloo.

Geotekniske Institut 1989. Skælskør, Lodshusvej. Miljøteknisk undersøgelse. Rapport nr. 1, sag nr.17004687, Geoteknisk Institut, 1989-08-11.

GEUS 2008. Grundvandsovervågning 1989 - 2007.

Harrar, W., L.C. Murdoch, B. Nillson, K.E. Klint (2007). Field characterization of vertical bromide transport in a fractured glacial till. *Hydrogeology Journal* 15.

Heemskerk A.R. and J. Johnson (1998). Tritium analysis, technical procedure 1.0. Environmental Isotop Laboratory, Dept. of Earth Sciences, University of Waterloo.

Helweg, A., Spliid, N. H., Petersen, P. H., Rüegg, K., Hansen, L. S., Holst, C., Kjølholt, J., Jensen, P. K., Bromand, B., Heinrichson, K., Binder, A., Larsen, U. P., Linde, K. M., Nielsen, A., Torstensson, L. 2005. Udarbejdelse af praktiske retningslinier for forebyggelse af forurening af små vandforsyninger i forbindelse med håndtering af pesticider i landbruget. Miljøprojekt, 999, Miljøstyrelsen, 2005. pp 1-244.

McKay, L.D., P.L. Stafford, and L.E. Toran (1997). EPM modeling of a field-scale tritium tracer experiment in fractured, weathered shale, *Ground Water*, 35(6), 997-1007, 1997.

Jørgensen (1990). Spredning af forurening i moræner. Miljøprojekt 155. Miljøstyrelsen 1990.

Jørgensen, P.R., K.E.K. Klint, J.P. Kistrup (2003). Monitoring well interception with fractures in clayey till. *Ground Water*. Nov. – Dec. 2003.

Miljøstyrelsen (1996). Phenoxysyrer: Vurdering af risiko for grundvand. Bekæmpelsesmiddelforskning fra Miljøstyrelsen. Nr.18, 81-90.

Miljøstyrelsen (1998). Migration and biodegradation of pesticides in fractured clay till. **Pesticides Research**. Ministry of Environment and Energy, Copenhagen, Denmark.

Miljøstyrelsen (2001). Jørgensen, P.R., J. Sølling, N.H. Spliid, W. Harrar, H. Lindgren, A. Brehmer, S. Outzen. 2001. Point and Non-point Source Leaching of Pesticides in a till Groundwater Water Catchment. **Pesticides Research**. Ministry of Environment and Energy, Copenhagen, Denmark.

Miljøstyrelsen (2002). Ludvigsen L.K., P.R. Jørgensen, L. Clausen, F. Larsen m. fl. Pesticider og vandværker. Udredningsrapport om BAM-forurening. Hovedrapport: Miljøprojekt nr. 732, Miljøstyrelsen 2002.

Miljøstyrelsen (2005). Ludvigsen, L. Clausen, P.R. Jørgensen m.fl : BAM's skæbne i grundvand. Miljøprojekt nr. 1000. Miljøprojekt 1000.

Miljøstyrelsen (2006). Pesticidtruslen mod grundvandet fra punktkilder på oplandsskala. Pesticiddatabase og risikovurdering 2006. www.pesticiddata.dk

Miljøstyrelsen (2007). Risikovurdering af pesticidpunktkilder. Miljøprojekt 1158.

OECD Guideline for the testing of Chemicals. 106. Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method. Adopted 21. January 2000.

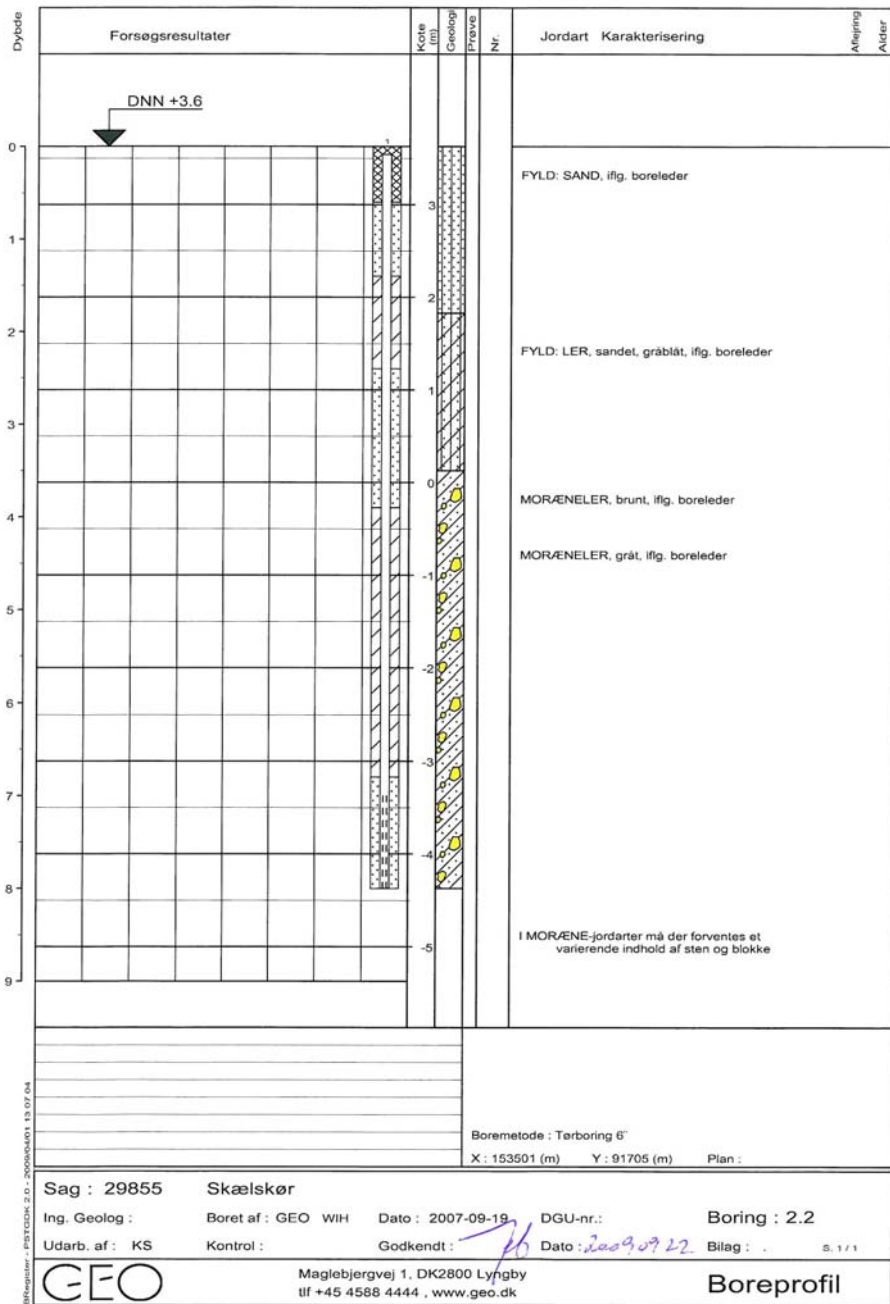
Reitzel, L. N. Tuxen, A. Ledin; P.L. Bjerg (2004). Can degradation products be used as documentation for natural attenuation of phenoxy acids in groundwater. Environ. Sci. technol., 38, 457-467.

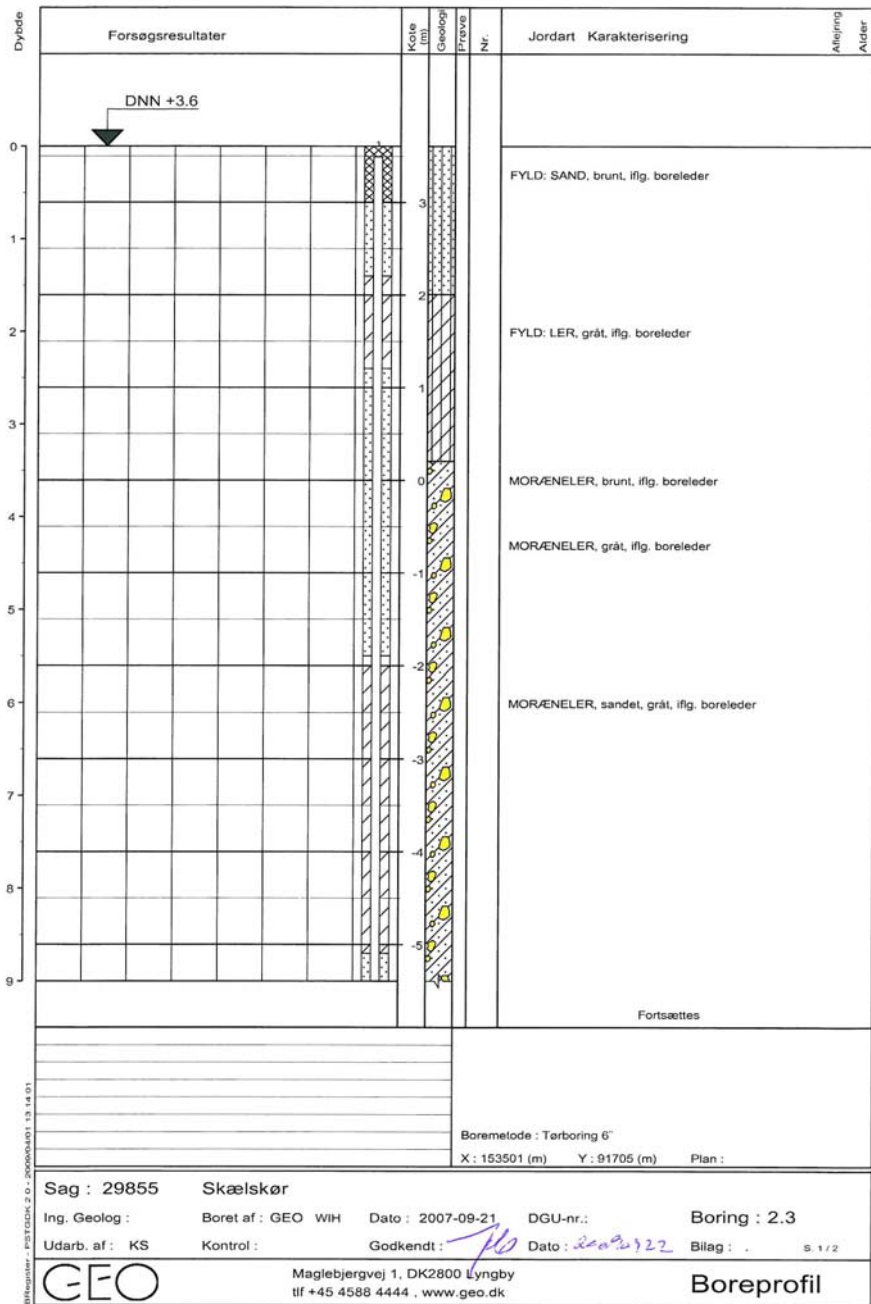
Sevel, T, N. Kelstrup, K. Binzer (1981). Nedsivning, Suså undersøgelsen, Dansk Komite for Hydrologi, 1981.

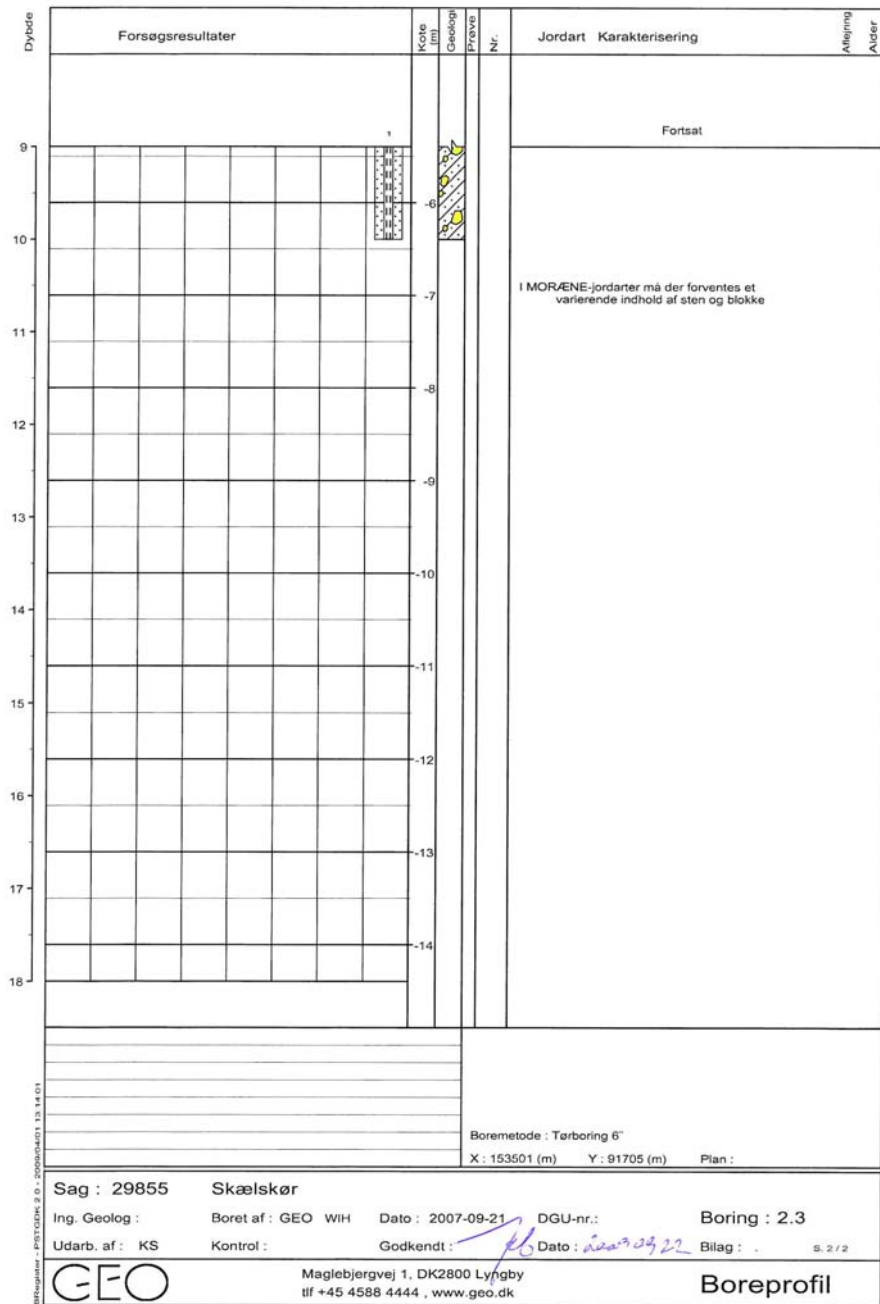
Therrien, R., and E. A. Sudicky (1996). Three dimensional analysis of variable-saturated flow and solute transport in discretely-fractured porous media. J. of contam. Hydrol., 23, 1 - 44.

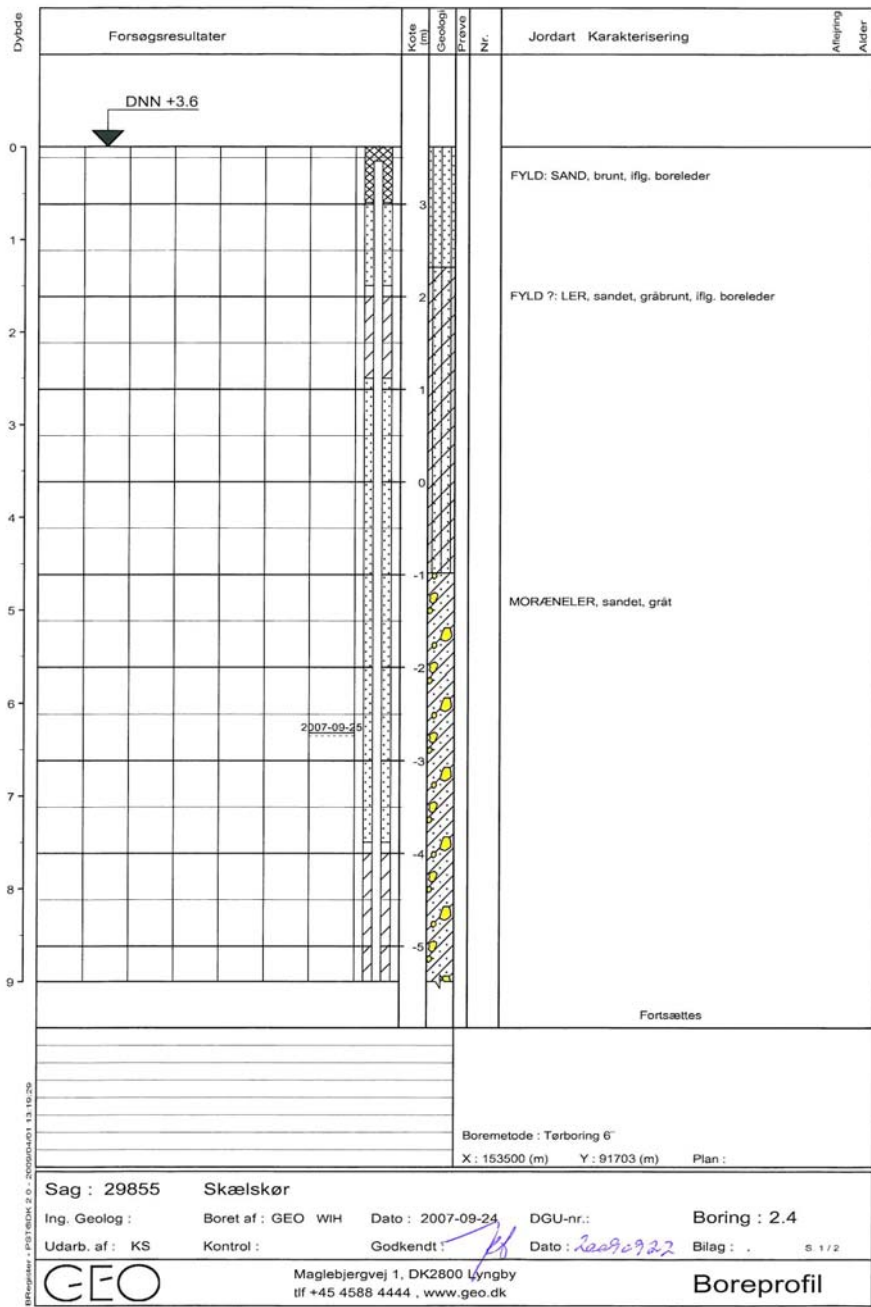
Videnscenter for Jordforurening (2008). SprækkeJAGG: Regneark til risikovurdering af sprækker i moræneler. Teknik og administration nr. 2. 2008.

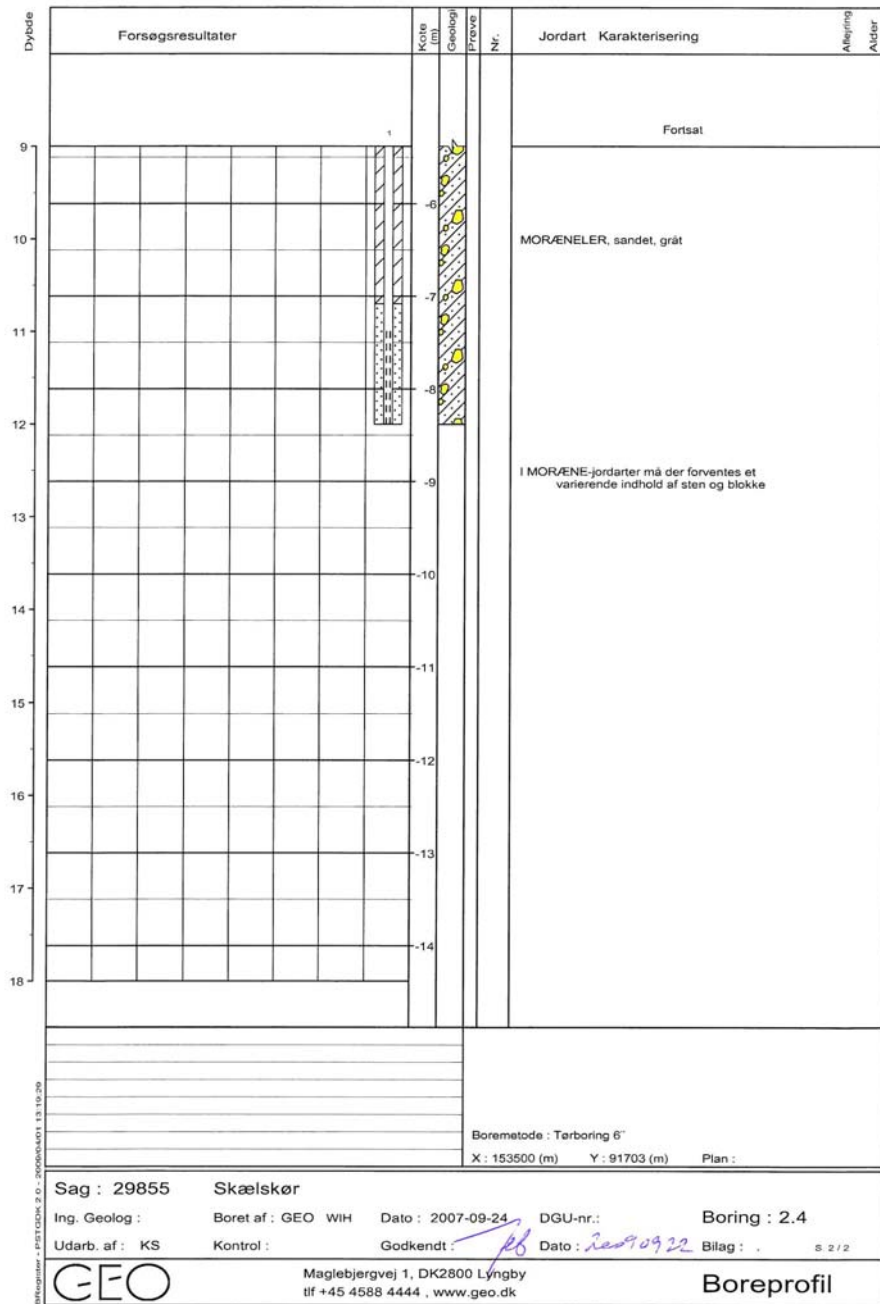
U.S. Environmental Protection Agency (2009). EPA On-line Tools for Site Assessment Calculation. <http://www.epa.gov/athens/learn2model/part-two/onsite/estdiffusion-ext.htm>

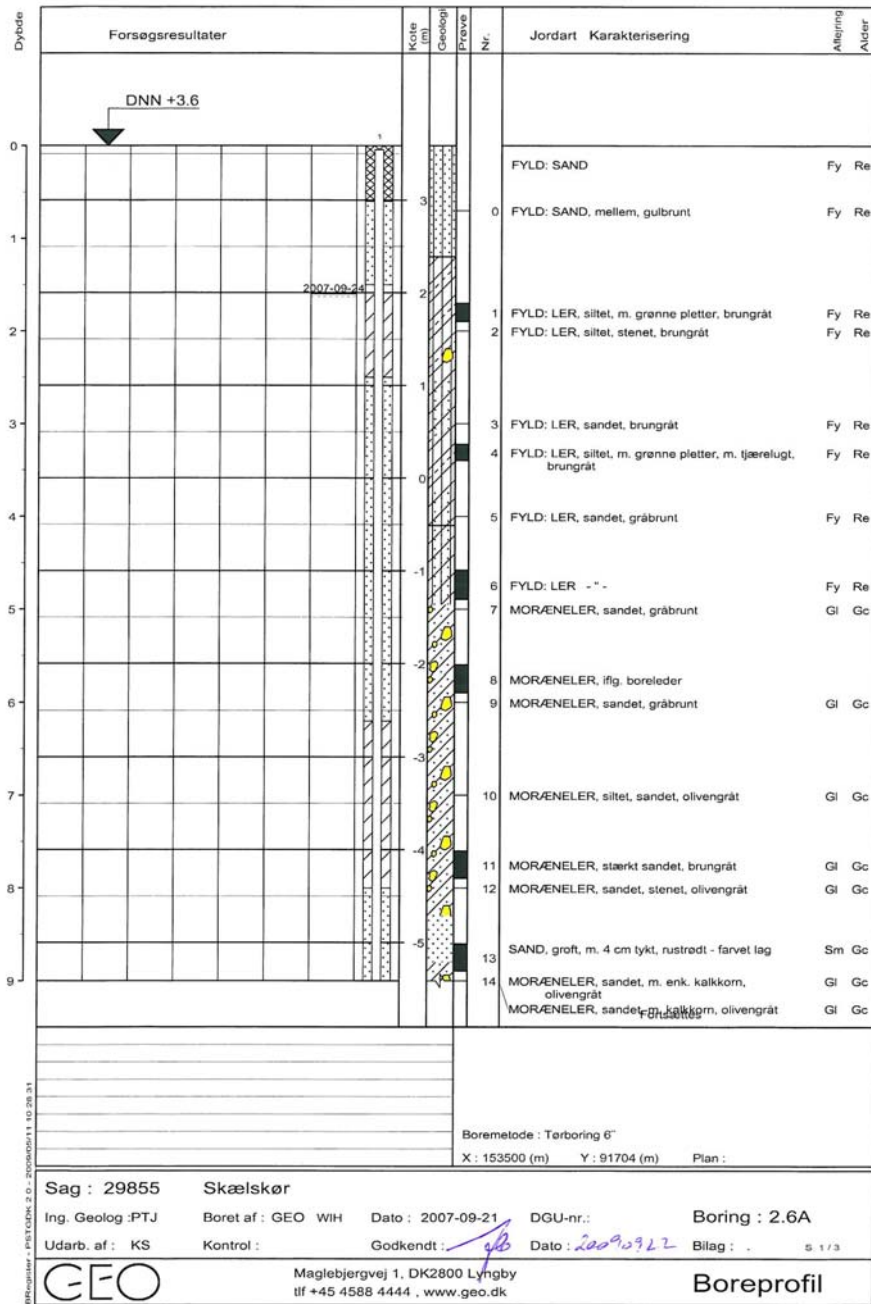


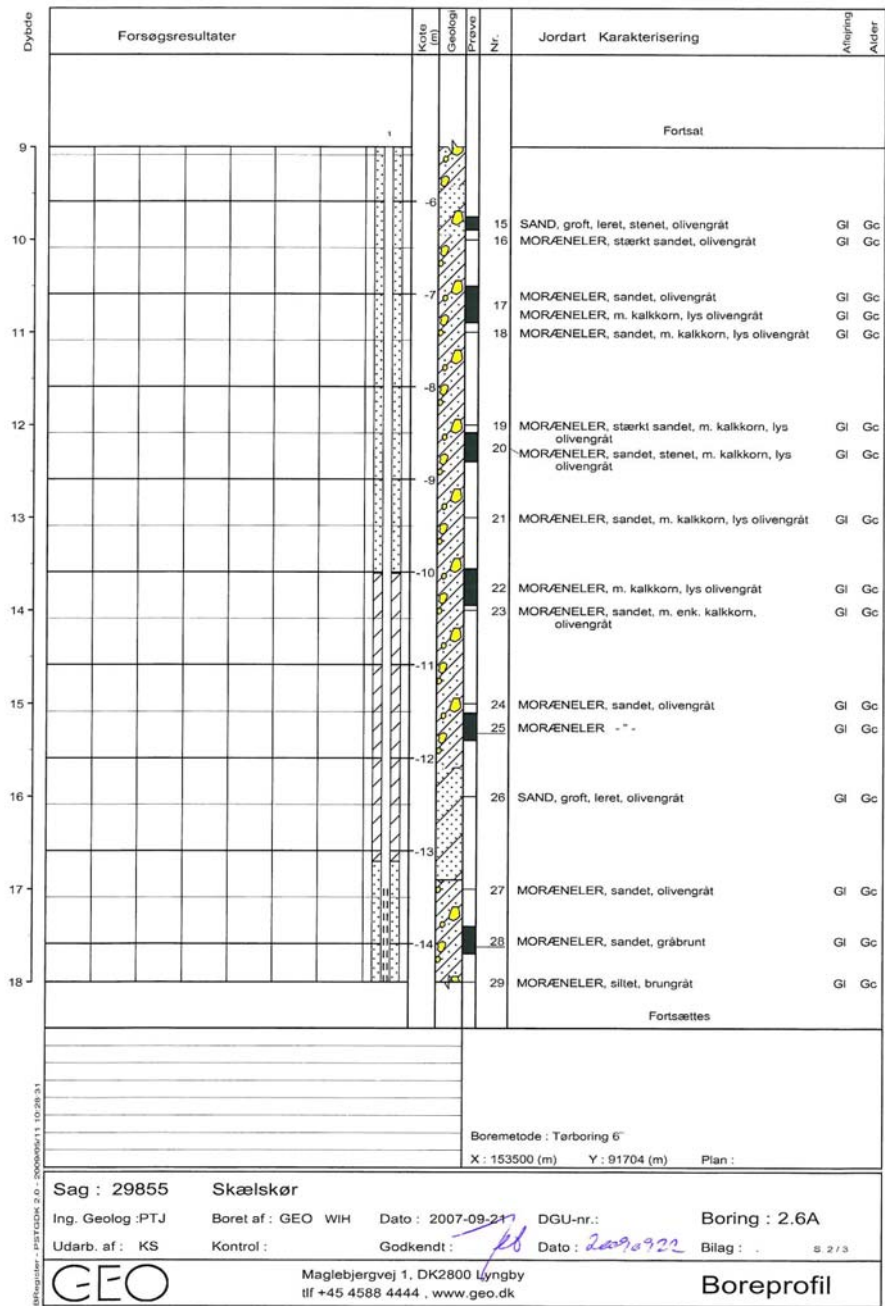







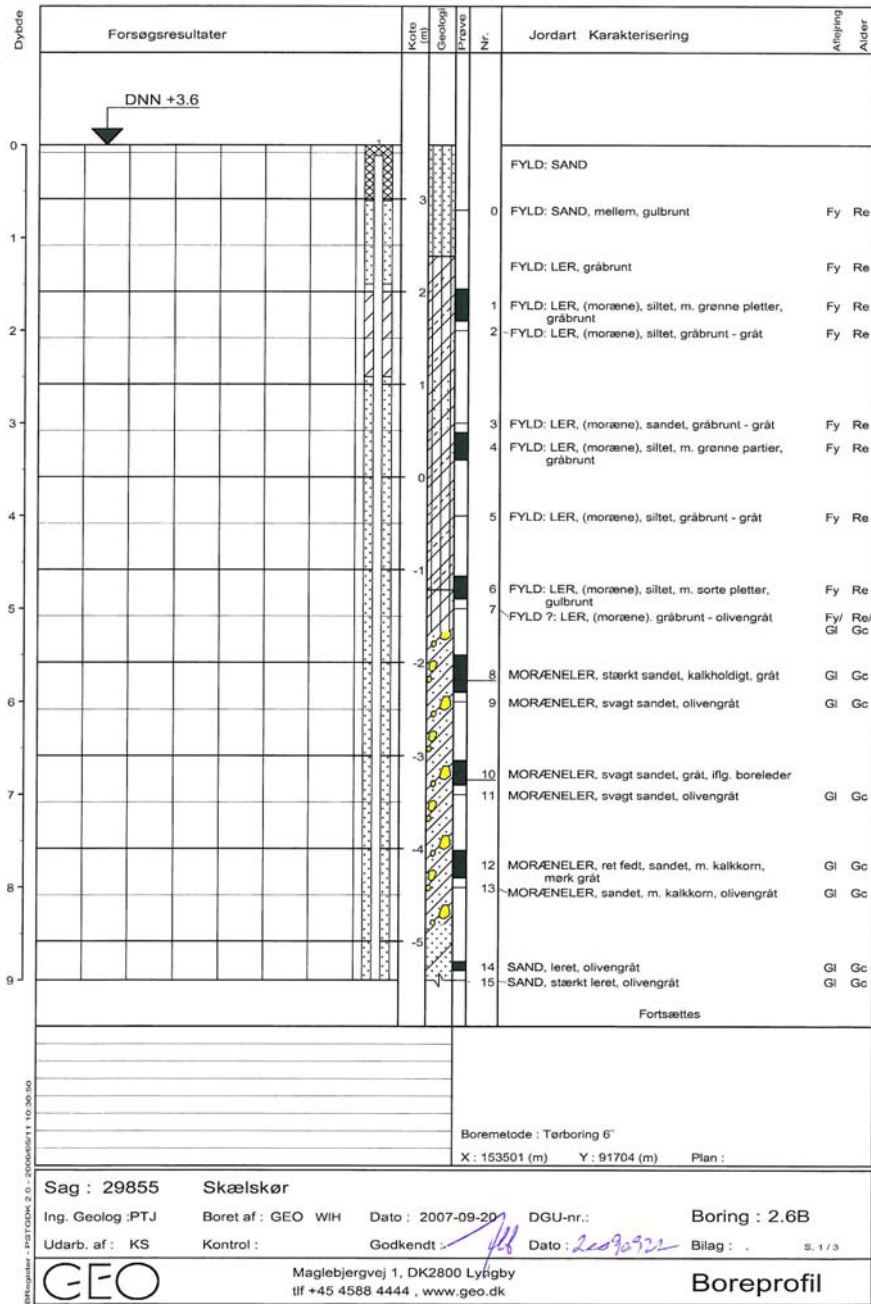






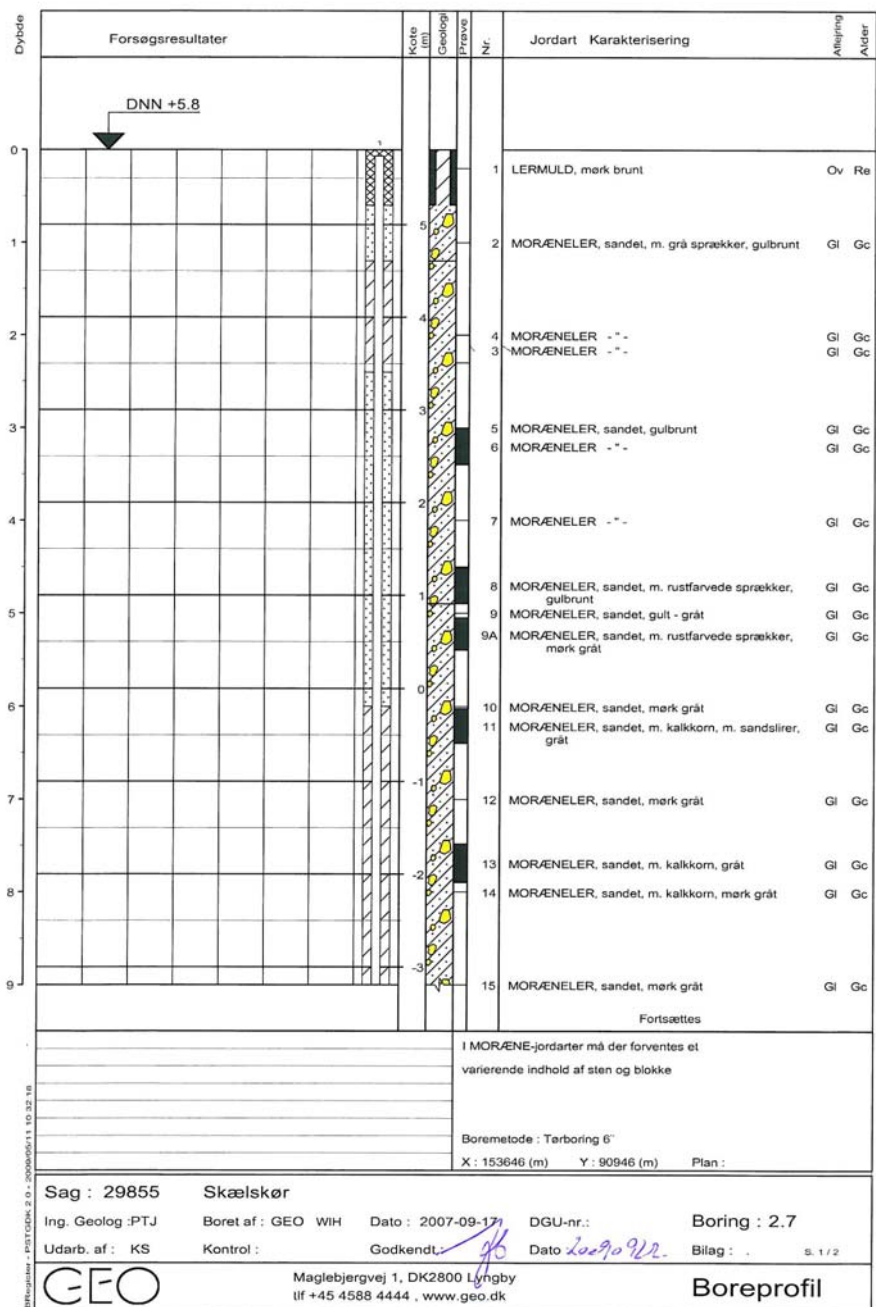
Dybde	Forsøgsresultater					Kote (m)	Geologi	Prøve Nr.	Jordart Karakterisering		Aflægning Alder
18						-15			Fortsat		
19						-16			I MORÆNE-jordarter må der forventes et varierende indhold af sten og blokke		
20						-17					
21						-18					
22						-19					
23						-20					
24						-21					
25						-22					
26						-23					
27											
								Boremethode : Terboring 6"			
								X : 153500 (m)	Y : 91704 (m)	Plan :	
Sag : 29855		Skælskør		Ing. Geolog :PTJ		Boret af : GEO WIH	Dato : 2007-09-21	DGU-nr.:	Boring : 2.6A		
Udarb. af : KS		Kontrol :		Godkendt :		Dato : 20090922	Bilag : .		S. 3 / 3		
		Maglebjergvej 1, DK2800 Lyngby tlf +45 4588 4444 , www.geo.dk				Boreprofil					

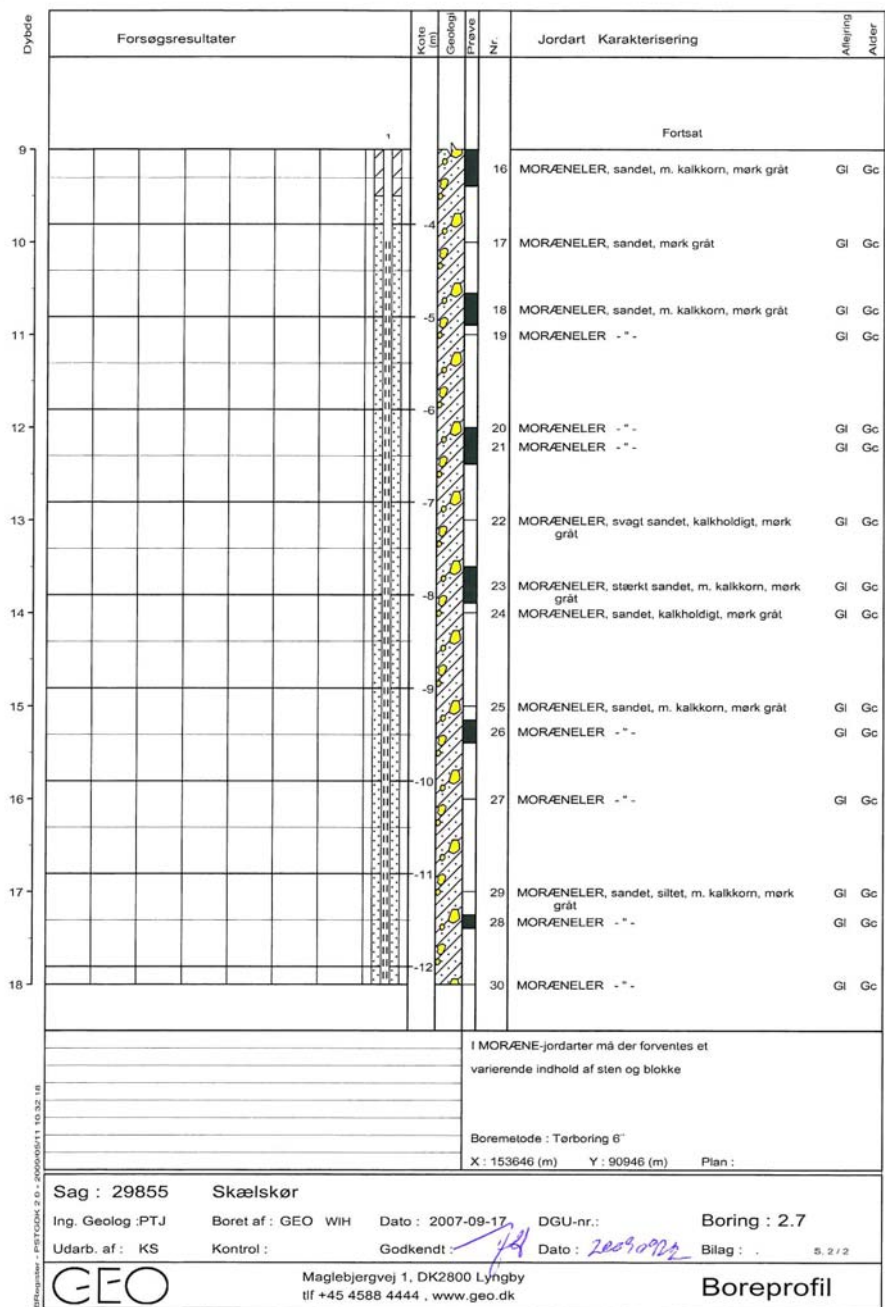
BPRessiter - PST1002K 2.0 - 20080901 11 10 28 31



Dybde	Forsøgsresultater	Kote (m)	Geologi	Prove	Nr.	Jordart Karakterisering	Aflægning Alder	
							GI	Gc
						Fortsat		
9								
10		-6			16	MORÆNELER, stærkt sandet, kalkfrit, olivengråt	GI	Gc
					17	MORÆNELER - " -	GI	Gc
11		-7			18	MORÆNELER - " -	GI	Gc
12		-8			19	MORÆNELER, sandet, m. kalkkorn, lys olivengråt	GI	Gc
					20	MORÆNELER - " -	GI	Gc
13		-9			21	MORÆNELER - " -	GI	Gc
14		-10			23	MORÆNELER - " -	GI	Gc
15		-11			24	MORÆNELER, svagt sandet, m. kalkkorn, olivengråt	GI	Gc
					25	MORÆNELER, stærkt sandet, m. kalkkorn, lys olivengråt	GI	Gc
16		-12			26	MORÆNELER, m. kalkkorn, olivengråt	GI	Gc
17		-13			27	MORÆNELER, stærkt sandet, m. kalkkorn, olivengråt - brunt	GI	Gc
					28	MORÆNELER, sandet, m. kalkkorn, brunt	GI	Gc
						MORÆNELER, sandet, m. kalkkorn, olivengråt	GI	Gc
18		-14			29	MORÆNELER, sandet, m. kalkkorn, gråt	GI	Gc
						Fortsættes		
						Boremetode : Tørboring 6"		
						X : 153501 (m)	Y : 91704 (m)	Plan :
	Sag : 29855	Skælskør						
	Ing. Geolog : PTJ	Boret af : GEO WIH	Dato : 2007-09-20	DGU-nr.:	Boring : 2.6B			
	Udarb. af : KS	Kontrol :	Godkendt : <i>gfb</i>	Dato : 2007-09-22	Bilag : .		S. 2 / 3	
	GEO	Maglebjergvej 1, DK2800 Lyngby tlf +45 4588 4444, www.geo.dk			Boreprofil			

Dybde	Forsøgsresultater	Kote (m)	Geolog. prøve	Nr.	Jordart	Karakterisering	Aflægning	Alder
18								
19		-15						
20		-16						
21		-17						
22		-18						
23		-19						
24		-20						
25		-21						
26		-22						
27		-23						
					Forsat I MORÆNE-jordarter må der forventes et varierende indhold af sten og blokke			
					Boremetode : Terboring 6" X : 153501 (m) Y : 91704 (m) Plan :			
Sag : 29855		Skælskør		Dato : 2007-09-20		DGU-nr.:		Boring : 2.6B
Ing. Geolog :PTJ		Boret af : GEO WIH		Godkendt : <i>[Signature]</i>		Dato : 20090922		Bilag : . 3 / 3
Udarb. af : KS		Kontrol :		Maglebjergvej 1, DK2800 Lyngby		tlf +45 4588 4444 , www.geo.dk		Boreprofil





Karakterisering af forsøgsmateriale

Vandprøver

Lab.nr.	Prøve	Boring	Dybde (m)	Mn (mg/l Mn)	Fe (mg/l Fe)	TOC (mg/l C)
090056	5	Boring 2,6A - 6	4,9			100
090057	7,1	Boring 2,6A - 7	4,9	0,21	<0,05	
090058	8	Boring 2,6A - 8	4,9	0,13	<0,05	
090059	9,1	Boring 2,6A - 9	4,9	0,12	<0,05	
090060	as11,1	Boring 2,6A - 10	4,9	0,43	15	
090061	as12,1	Boring 2,6A - 11	4,9	2,05	110	
090062	5	Boring 2,6A - 8	5,9			115
090063	6	Boring 2,6A - 9	5,9	0,09	<0,05	
090064	7	Boring 2,6A - 10	5,9	0,13	<0,05	
090065	8	Boring 2,6A - 11	5,9	0,08	<0,05	
090066	as11,1	Boring 2,6A - 12	5,9	3,84	83	
090067	as12,1	Boring 2,6A - 13	5,9	7,94	220	
090068	Ledningsvand I2	Boring 2,6A - 14	5,9	<0,05	<0,05	35

Sedimentprøver

Labnr.	Mærkning	lbnr.	Dybde (m)	Fe (mg/kg Fe)	Mn (mg/kg Mn)	TOC (% C)
080541	7	2,6A	5	1600	64	0,14
080542	9	2,6A	6	730	55	0,15
080543	15	2,6A	9,1-9,4	800	49	0,08
080544	15a	2,6A	9,3-9,5	980	47	0,07
080545	8	2,6B	5,9	1150	61	0,13
080546	11	2,6B	7	1080	71	0,17

Lermineralsammensætning

Labnr.	Mærkning	lbnr.	Dybde (m)	Kaolinit (%)	Illit (%)	Vermikulit (%)	Smektit (%)	Chlorit (%)	Veksellagsmineral illit-smektit (%)
080541	7	2,6A	5	8	20	19	25	3	25
080542	9	2,6A	6	7	20	12	38	3	20
080543	15	2,6A	9,1-9,4	14	14	17	34	3	19
080544	15a	2,6A	9,3-9,5	14	10	16	37	3	20
080545	8	2,6B	5,9	9	16	13	44	2	17
080546	11	2,6B	7	12	18	16	32	4	18

Tritium og CFC analyser

Tritium i vandprøver:

Gamle boringer

Boring, filter	Dybde (mu.t.)	Dato	Resultat (TU)
1.1	17,3-21,2	19-04-2007	<0.8 +/- 0.6
1.1	17,3-21,2	02-05-2007	<0.8 +/- 0.3
1.2	14,1-15,9	19-04-2007	<0.8 +/- 0.3
1.2	14,1-15,9	02-05-2007	<0.8 +/- 0.3
2.1	22,6-23,8	19-04-2007	<0.8 +/- 0.3
2.1	22,6-23,8	02-05-2007	<0.8 +/- 0.3
2.2	17,3-20,5	19-04-2007	<0.8 +/- 0.3
2.2	17,3-20,5	02-05-2007	<0.8 +/- 0.3
2.3	11,9-13,9	19-04-2007	1.01 +/- 0.3
2.3	11,9-13,9	02-05-2007	0.95 +/- 0.3
2.4	5,0-10,6	19-04-2007	7.93 +/- 0.7
2.4	5,0-10,6	02-05-2007	6.68 +/- 0.6
3.1	10,0-15	19-04-2007	6.15 +/- 0.6
3.1	10,0-15	02-05-2007	7.23 +/- 0.6
3.2	5,0-7	19-04-2007	7.13 +/- 0.7
3.2	5,0-7	02-05-2007	7.53 +/- 0.7
4.1	19,8-22,0	19-04-2007	<0.8 +/- 0.3
4.1	19,8-22,0	02-05-2007	<0.8 +/- 0.3
4.2	10,6-14,0	19-04-2007	7.81 +/- 0.7
4.2	10,6-14,0	02-05-2007	8.64 +/- 0.8
4.3	4,7-7,0	19-04-2007	7.74 +/- 0.7
4.3	4,7-7,0	02-05-2007	<0.8 +/- 0.3
5.1	19,8-22,6	19-04-2007	2.5 +/- 0.7
5.1	19,8-22,6	02-05-2007	3.0 +/- 0.7
5.2	10,6-15,5	19-04-2007	10.3 +/- 1.4
5.3	4,7-7,0	19-04-2007	7.0 +/- 0.9
5.3	4,7-7,0	02-05-2007	5.2 +/- 0.7
5.4	1,8-3,5	19-04-2007	8.6 +/- 1.0
5.4	1,8-3,5	02-05-2007	7.56 +/- 0.6

Nye boringer

Boring, filter	Dybde (mu.t.)	Dato	Resultat (TU)
2,1	5,0-6,0	02-11-2007	24,3
2,2	7,0-8,0	02-11-2007	16,8
2,3	9,0-10,0	02-11-2007	9,6
2,4	11,0-12,0	02-11-2007	16,7
2,6A	17,0-18,0	02-11-2007	<6
2,6B	14,0-15,0	02-11-2007	16,7
2,7	10,0-18,0	04-12-2007	11,4

Tritium i jordprøver:

Boring 2,6A			
Dybde	Prøve nr.	Resultat (TU)	Usikkerhed (TU)
1,5-3,4	1,4	10,7	8
4,5-4,9	6	24,8	8
5,5-5,9	8	16,8	8
7	10	13,2	8
7,5-7,9	11	9,7	8
8,5-8,9	13	9,7	8
9,5-9,9	15	<6	8
10,5-10,9	17	<6	8
12-12,4	20	14,8	8
13,5-13,9	22	<6	8
15,0-17,7	25,28	9,6	8

Boring 2,6B			
Dybde	Prøve nr.	Resultat (TU)	Usikkerhed (TU)
1,5-3,4	1,4	10,5	8
4,5-4,9	6	11,8	8
5,5-5,9	8	9,3	8
6,6-6,9	10	16,7	8
7,5-7,9	12,1	7,3	8
8,5-9	14	<6	8
9,5-10	16,17	<6	8
11	18	8,2	8
12 til 13	19, 20, 21	6	8
15-15,4	25	<6	8
16,6-16,9	27	<6	8

Boring 2,7			
Dybde	Prøve nr.	Resultat (TU)	Usikkerhed (TU)
1,5-1,9	3	15,1	8
3-3,4	6	11,6	8
4,5-4,9	8	14,9	8
5-5,4	9A	<6	8
6-6,4	11	8,9	8
7,5-7,9	13,1	<6	8
9-9,4	16,1	8	8
10,5-10,9	18,1	20,1	8
12-12,4	21,1	18,3	8
13,5-13,9	23,1	21,2	8
15,0-15,4	26	16,7	8
17,0-17,4	28	11,4	8

CFC i vandprøver

CH₂Cl₂ toppe kontrolleret for mulig afsmiltning fra analyse af foregående prøve. * () = Sandsynligvis ja

Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse

10-12-2007



Alder af grundvand bestemt ved CFC-metoden, gml. borerer Skælskør

Boring DGU nr.	Dybde meter	Ampul Nr.	Udtaget Dato	Tid	Koncentration i vand			Beregnet partialtryk i atmosfæren, pptv			Beregnet CFC-årstal for grundvandsdannelse			Bemærkninger CH ₂ Cl ₂ tophøjde
					pg/kg CFC-11	pg/kg CFC-12	pg/kg CFC-113	CFC-11	CFC-12	CFC-113	CFC-11	CFC-12	CFC-113	
2.7	10-18	2	04-12-07	12.50	131,3	157,9	97,2	40,7	216,7	71,5	1967,5	1974,5	1989,0	388
do	do	3	04-12-07	12.55	135,2	146,3	135,6	41,9	200,8	99,8	1967,5	1973,5	*	263
2.6a	17-18	1	02-11-07	11.10	30,8	6,1	0,0	9,5	8,4	0,0	1959,5	1950,5	bred top	43
do	do	2	02-11-07	11.20	34,8	6,3	0,0	10,8	8,6	0,0	1960,0	1950,5	bred top	37
do	do	3	02-11-07	11.30	32,4	6,2	0,0	10,0	8,5	0,0	1959,5	1950,5	bred top	38
2.6b	14-15	2	23-11-07	13.40	224,2	7,3	0,0	69,5	10,0	0,0	1971,0	1951,5	bred top	11635
do	do	3	23-11-07	13.50	195,2	7,2	0,0	60,5	9,9	0,0	1970,0	1951,5	bred top	10650
2.4	11-12	1	02-11-07	12.05	123,4	87,8	0,0	38,2	120,6	0,0	1967,0	1969,0	bred top	0
do	do	2	02-11-07	12.10	132,0	89,4	0,0	40,9	122,7	0,0	1967,5	1969,5	bred top	0
do	do	3	02-11-07	12.15	86,0	71,8	0,0	26,7	98,6	0,0	1965,0	1967,5	bred top	0
2.3	9-10	1	02-11-07	13.05	118,0	89,7	0,0	36,6	123,1	0,0	1966,5	1969,5	bred top	0
do	do	2	02-11-07	13.10	127,8	86,8	0,0	39,6	119,1	0,0	1967,0	1969,0	bred top	0
do	do	3	02-11-07	13.15	118,2	91,3	0,0	36,6	125,4	0,0	1966,5	1969,5	bred top	0
2.2	7-8	1	02-11-07	13.30	58,8	10,2	0,0	18,2	14,1	0,0	1963,0	1953,5	bred top	0
do	do	2	02-11-07	13.40	35,9	3,1	0,0	11,1	4,2	0,0	1960,0	1947,5	bred top	0
do	do	3	02-11-07	13.45	39,8	9,4	0,0	12,3	13,0	0,0	1960,5	1953,0	bred top	0
2.1	5-6	1	02-11-07	14.00	292,2	284,8	0,0	90,6	391,0	0,0	1973,0	1984,5	bred top	(højCCI4) 0
do	do	2	02-11-07	14.05	289,8	262,4	0,0	89,8	360,3	0,0	1972,5	1982,5	bred top	(højCCI4) 0
do	do	3	02-11-07	14.10	255,4	234,8	0,0	79,2	322,4	0,0	1972,0	1980,5	bred top	(højCCI4) 0
1.1	17,3-21	1	02-11-07	14.55	100,3	70,6	0,0	31,1	96,9	0,0	1965,5	1967,5	bred top	13203
do	do	2	02-11-07	15.00	103,6	68,9	0,0	32,1	94,6	0,0	1966,0	1967,0	bred top	13204
do	do	3	02-11-07	15.05	112,2	76,9	0,0	34,8	105,5	0,0	1966,5	1968,0	bred top	12873
do	do	4	02-11-07	15.10	98,2	83,0	0,0	30,4	114,0	0,0	1965,5	1968,5	bred top	12772
1.1	17,3-21,2	2	23-11-07	12.35	96,9	29,8	151,5	30,0	40,9	111,5	1965,5	1961,0	*	6971
do	do	3	23-11-07	12.40	92,2	28,6	139,3	28,6	39,2	102,5	1965,0	1960,5	*	6746
1.2	14,1-15,9	1	02-11-07	15.20	75,9	27,4	0,0	23,5	37,6	0,0	1964,0	1960,5	bred top	> 1 E+06
do	do	2	02-11-07	15.30	61,6	17,8	0,0	19,1	24,5	0,0	1963,0	1957,0	bred top	> 1 E+06
1.2	14,1-15,9	2	23-11-07	12.55	102,7	29,0	163,6	31,8	39,8	120,4	1966,0	1961,0	*	> 1 E+06
do	do	3	23-11-07	13.00	68,5	10,2	130,4	21,2	14,0	96,0	1963,5	1953,5	*	> 1 E+06
2.1	22,6-23,8	2	23-11-07	9.45	126,7	66,7	110,0	39,3	91,6	81,0	1967,0	1967,0	1991,0	573307
do	do	3	23-11-07	9.50	116,9	49,6	86,5	36,2	68,0	63,7	1966,5	1964,5	1988,0	603326
2.1	22,6-23,8	1	23-11-07	15.40	38,5	77,2	160,1	11,9	106,0	117,9	1960,5	1968,0	*	619658
2.2	17,3-20,5	2	23-11-07	10.10	36,7	7,2	119,5	11,4	9,9	88,0	1960,5	1951,5	ungt	*(13112)
do	do	3	23-11-07	10.20	31,8	6,4	119,9	9,8	8,8	88,2	1959,5	1950,5	ungt	*(4514)
2.2	17,3-20,3	2	04-12-07	9.25	50,0	13,1	92,0	15,5	17,9	67,7	1962,0	1955,0	1988,5	141
do	do	3	04-12-07	9.30	44,0	12,4	89,1	13,6	17,0	65,5	1961,5	1954,5	1988,0	69
2.3	11,9-13,9	2	23-11-07	10.35	30,0	7,0	126,9	9,3	9,6	93,4	1959,0	1951,0	*	2434
do	do	3	23-11-07	10.40	28,0	6,8	109,8	8,7	9,4	80,8	1958,5	1951,0	1991,0	1921
2.3	11,9-13,9	2	04-12-07	9.45	42,0	13,6	85,6	13,0	18,7	63,0	1961,0	1955,5	1988,0	239
do	do	3	04-12-07	9.50	38,5	12,0	84,2	11,9	16,5	61,9	1960,5	1954,5	1987,5	173
2.4	5,0-10,6	2	23-11-07	10.55	137,9	111,6	124,9	42,7	153,3	91,9	1967,5	1971,0	*	1093
do	do	3	23-11-07	11.00	152,9	125,9	129,9	47,4	172,8	95,6	1968,5	1972,5	*	1007
2.4	5-10,6	2	23-11-07	14.45	135,1	160,5	148,5	41,9	220,3	109,3	1967,5	1974,5	*	5126
do	do	3	23-11-07	14.50	140,8	158,0	143,8	43,7	216,9	105,8	1968,0	1974,5	*	4239
3.1	10-15	2	23-11-07	11.45	35,7	5,2	140,9	11,1	7,2	103,7	1960,0	1949,5	*	304
do	do	3	23-11-07	11.50	34,6	4,9	135,7	10,7	6,8	99,9	1960,0	1949,5	*	330
3.1	10-15	2	23-11-07	15.25	43,0	5,6	132,1	13,3	7,7	97,2	1961,0	1950,0	*	1187
do	do	3	23-11-07	15.30	40,5	6,3	137,8	12,6	8,6	101,4	1961,0	1950,5	*	1044
3.2	5-7	2	23-11-07	11.25	25,0	16,8	61,0	7,8	23,1	44,9	1958,0	1956,5	1985,0	386
do	do	3	23-11-07	11.30	25,2	15,8	59,9	7,8	21,7	44,1	1958,0	1956,5	1985,0	323
3.2	5-7	2	23-11-07	15.10	37,0	733,2	51,8	11,5	1006,6	38,1	1960,5	*	1984,0	2238
do	do	3	23-11-07	15.15	32,7	715,9	29,4	10,1	982,8	21,6	1959,5	*	1979,5	1602
4.1	19,8-22	2	04-12-07	13.30	99,0	81,6	97,9	30,7	112,0	72,0	1965,5	1968,5	1989,0	1431
do	0,0	3	04-12-07	13.35	109,5	50,7	102,5	33,9	69,6	75,4	1966,0	1965,0	1989,5	987
4.2	10,6-14,0	1	04-12-07	13.50	33,0	1402,1	39,2	10,2	1924,9	28,9	1959,5	*	1981,5	855
5.1	19,8-22,6	2	04-12-07	10.45	351,7	219,3	95,5	109,0	301,0	70,3	1974,0	1979,0	1989,0	7253
do	0,0	3	04-12-07	10.50	306,7	183,0	85,0	95,1	251,2	62,5	1973,0	1976,0	1988,0	7947
5.3	4,7-7,0	2	04-12-07	11.15	28,8	52,9	11,4	8,9	72,6	8,4	1959,0	1965,0	1972,5	4355
do	0,0	3	04-12-07	11.25	34,6	56,2	11,1	10,7	77,2	8,2	1960,0	1965,5	1972,0	3565
5.4	1,8-3,5	1	04-12-07	11.35	470,0	854,1	56,1	145,7	1172,5	41,3	1977,0	*	1984,5	1682

ingen renpumpning før udtagning af prøver

Koncentrationerne i vand viser de målte CFC-koncentrationer

Beregnet partialtryk viser CFC-niveauet i den atmosfære vandet sidst har været i kontakt med

Beregnet CFC årstal for grundvandsdannelse viser hvornår atmosfæren havde det pågældende CFC-niveau

Under bemærkninger anføres bla andre stoffer som kromatogrammet registrerer

*) CFC højere end den maksimale ligevægts-koncentration med atmosfæren

Grundvandskemi

Boring	Dybde, m	pH	HCO3	F	Cl	NO ₂	Br	NO ₃	PO4	SO ₄	Na	K	Mg	Ca
Vaskeplads														
1.1	17,3-21,2			0,59	47,3	<0,05	3,11	<0,05	0,54	11,3	49,4	16,3	28,0	26,8
do				0,60	45,1	<0,05	1,32	<0,05	<0,05	10,2	50,2	17,0	26,5	23,0
1.1-1	17,3-21			0,30	35,85	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	9,76				
1.1-2	do			0,23	33,46	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	9,81				
1.1-3	do			0,22	33,50	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	9,88				
1.1-4	do			0,21	36,72	<0,05	0,19	<0,05	<0,05	10,13				
1.1		8,7	283	0,21	43,48	<0,05	0,2	<0,05	0,35	9,6	51,72	16,4	34,5	17,21
1.2	14,1-15,9			0,28	59,4	<0,05	2,1	<0,05	3,72	1,7	35,0	6,8	2,8	234
1.2-1	14,1-15,9			<0,05	46,80	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,86				
1.2-2	do	11,8	698	0,26	47,46	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	1,90	33	5,3	0,2	230
1.2		11,5	702	0,14	54,91	<0,05	0,2	<0,05	<0,05	1,63	37,29	6,5	2,05	225
2.1	22,6-23,8			0,26	58,4	<0,05	0,07	<0,05	<0,05	23,1	40,0	7,0	23,5	51,5
do				0,36	58,9	<0,05	0,11	<0,05	0,23	23,2	39,7	7,0	24,6	55,3
2.1		10,7	204	0,09	54,99	<0,05	0,25	<0,05	<0,05	15,65	52,5	20,0	0,41	50
2.1		10,7	172	0,1	56,8	<0,05	0,62	<0,05	<0,05	16,51	51,62	20,0	0,89	40
2.2	17,3-20,5			0,61	54,4	<0,05	2,1	<0,05	<0,05	26,5	38,2	3,9	16,4	112
do				0,36	53,1	<0,05	0,14	<0,05	<0,05	24,2	37,8	3,6	16,9	111
2.2		6,9	417	0,37	49,96	<0,05	0,64	<0,05	<0,05	21,56	39,8	4,6	16,3	92,34
2.2		7,2	404	0,34	51,88	<0,05	0,18	<0,05	<0,05	21,28	37,9	4,0	16,3	105
2.3	11,9-13,9			0,73	56,8	<0,05	1,24	1,26	<0,05	16,6	45,5	4,3	18,0	100
do				0,77	54,9	<0,05	3,05	<0,05	<0,05	18,9	44,9	4,3	17,5	96,0
2.3		6,9	388	0,5	52,05	<0,05	0,64	<0,05	<0,05	19,68	48,58	5,4	18	65,16
2.3		7,2	364	0,49	53,67	<0,05	0,21	<0,05	<0,05	19,74	48,56	4,7	17,8	90,69
2.4	5,0-10,6			0,45	40,5	<0,05	0,69	<0,05	<0,05	55,8	42,3	5,0	23,2	141
2.4		6,6	629	0,29	15,57	<0,05	0,22	<0,05	<0,05	20,95	23,17	3,1	15,3	170
2.4		7,1	505	0,33	40,81	<0,05	0,41	<0,05	<0,05	49,4	44,99	4,3	21,1	130
3.1	10-15			0,45	82,5	<0,05	0,58	<0,05	<0,05	90,6	46,5	4,0	19,9	128
3.1		6,8	560	0,2	67,76	<0,05	1,38	<0,05	<0,05	49,82	62,99	5,4	23	145
3.1		6,8	549	0,2	67,06	<0,05	1,4	<0,05	<0,05	49,22	63,01	5,8	22,1	140
3.2	5,0-7,0			0,26	63,5	<0,05	3,34	<0,05	<0,05	40,8	54,5	4,8	25,8	179
3.2		6,6	751	0,17	61,61	<0,05	2,32	<0,05	<0,05	36,86	55,92	4,4	26	200
3.2		6,8	752	0,12	62,51	<0,05	2,19	<0,05	<0,05	35,56	57,23	4,5	26,5	195
Plantage														
4.1	19,8-22,0			0,39	93,2	<0,05	1,67	<0,05	<0,05	64,7	34,8	4,3	16,8	101
4.1		7,2	264	0,28	92,14	<0,05	0,34	<0,05	<0,05	58,74	35,68	4,4	15,1	103
4.2	10,6-14	11,6	935	0,16	131	<0,05	0,9	1,72	<0,05	1,29	43,44	10,1	0,71	330
4.3	4,7-7,0			0,39	98,2	<0,05	0,23	<0,05	<0,05	67,6	34,7	4,8	17,1	76,5
5.1	19,8-22,6			0,31	78,6	<0,05	0,2	<0,05	<0,05	134	38,0	6,1	14,3	83,0
5.1		8,4	91	0,18	68,03	<0,05	0,3	0,28	<0,05	120	41,02	8,2	8,36	60,13
5.2	10,6-15,5			0,29	100	5	0,47	7,36	<0,05	85,7	47,7	27,7	0,9	139
5.3	4,7-7,0			0,20	99,5	<0,05	0,62	0,48	<0,05	276	46,7	2,1	26,8	192
5.3		7,3	297	0,22	97,39	<0,05	0,25	<0,05	<0,05	284	45,99	2,4	24,5	185
5.4	1,8-3,5			0,09	111	<0,05	0,26	140	<0,05	106	40,5	2,1	21,3	207
do				0,26	113	<0,05	1,34	146	<0,05	112	40,4	3,0	21,9	198

Pesticidanalyser, boringer

Gamle boringer, vand.

µg/L	Udtagning	BAM	Dip-atrazin	Simazin	MCPA	Mechlorprop	Dichlorprop	Bentazone	4-chlor,2- methylphenol	2-CPP	4-CPP	2,6- dichlorprop	6chlor2- methylPP
Punktkilde:													
Boring nr: 1.1	07/03/26	0.01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.01	< 0,01	0.04	0.02	0.01	0.01	< 0,01	0.01
	07/05/22	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.01	< 0,01	0.08	0.04	0.01	0.02	< 0,01	0.01
Boring nr: 1.2	07/03/26	0.05	< 0,01	< 0,01	0.02	0.27	0.06	0.1	< 0,01	0.01	0.03	< 0,01	0.01
	07/05/22	0.02	< 0,01	< 0,01	0.01	0.14	< 0,01	0.03	< 0,01	< 0,01	0.02	< 0,01	0.01
Boring nr: 2.1	07/03/26	0.01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.12	0.02	0.09	0.02	0.03	0.61	0.01	< 0,01
	07/05/22	0.02	< 0,01	< 0,01	0.01	0.16	0.01	0.2	< 0,01	0.02	0.73	< 0,01	< 0,01
Boring nr: 2.2	07/03/26	0.11	< 0,01	< 0,01	0.01	0.47	< 0,01	1.4	< 0,01	0.06	1.2	0.02	< 0,01
	07/05/22	0.02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.11	< 0,01	0.4	< 0,01	0.03	0.9	< 0,01	< 0,01
Boring nr: 2.3	07/03/26	0.01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.02	< 0,01	0.23	0.01	0.01	0.04	< 0,01	< 0,01
	07/05/22	0.02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.27	< 0,01	0.01	0.2	< 0,01	< 0,01
Boring nr: 2.4	07/03/26	0.1	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.77	0.9	6.9	0.18	0.54	3.4	0.2	< 0,01
	07/05/22	0.3	< 0,01	0.01	0.01	0.73	0.3	19	0.25	0.2	3.9	0.1	< 0,01
Boring nr: 3.1d	07/03/26	0.01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	3.7	0.02	1.1	0.35	1.2	17	0.39	0.01
	07/05/22	0.02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	3.2	0.2	1.4	0.38	0.7	22	0.25	0.1
Boring nr: 3.2d	07/03/26	0.34	0.03	0.5	0.07	71	51	17	3.3	2.2	125	2.9	0.05
	07/05/22	0.46	0.02	0.7	0.09	80	90	21	1.7	4.7	218	3.9	0.2
Plantage:													
Boring nr: 4.1	07/03/26	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.01	< 0,01	0.02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	07/05/22	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.2	0.21	0.02	< 0,01	0.03	< 0,01	0.01	< 0,01	< 0,01
Boring nr: 4.2	07/03/26	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.03	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.02	< 0,01	0.01	< 0,01	< 0,01
	07/05/22	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.3	0.04	< 0,01	< 0,01	0.04	< 0,01	0.01	< 0,01	< 0,01
Boring nr: 4.3	07/03/26	0.02	< 0,01	< 0,01	0.2	0.15	0.01	< 0,01	0.04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	07/05/22	0.04	< 0,01	< 0,01	0.3	0.22	0.01	< 0,01	0.04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.2
Boring nr: 5.1	07/03/26	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.5	0.04	< 0,01	< 0,01	0.02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	07/05/22	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.2	0.01	< 0,01	< 0,01	0.04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Boring nr: 5.2	07/03/26	0.02	< 0,01	< 0,01	0.08	0.17	< 0,01	< 0,01	0.04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	07/05/22	0.01	< 0,01	< 0,01	0.05	0.17	< 0,01	< 0,01	0.07	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Boring nr: 5.3	07/03/26	0.01	< 0,01	< 0,01	0.01	0.01	< 0,01	< 0,01	0.01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	07/05/22	0.02	< 0,01	< 0,01	0.01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0.04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Boring nr: 5.4	07/03/26	0.02	0.03	< 0,01	0.01	0.08	< 0,01	< 0,01	0.02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	07/05/22	0.02	< 0,01	0.01	< 0,01	0.01	< 0,01	< 0,01	0.04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Terbuthylazin 0,02 µg/L i boring 3.2 den 22. 5. 07. Der blev ikke detekteret 2,4-D, Linuron, Deethylatrazin, deethylterbuthylazin.

Nye boringer, vand.

µg/L.		Terbutylazin	BAM	Dip- atrazin	De- atrazin	Simazin	De-terbutylazin	Atrazin	MCPA	2,4- D	Mechlorprop	Dichlorprop	Bentazone	4-chlor,2-me- thylphenol	2- CPP	4- CPP	2,6-di- chlorPP	6chlor2- methyIPP	
7- 0951	Bor. No: 2.1	0,01	0,211	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01	<	6,4	15,5	4,3	4,99	2,3	34	2,6	0,233	
7- 0952	Bor. No: 2.2	0,01	0,152	0,01	<0,01	0,281	<0,01	<0,01	0,01	<	10,8	9,3	3,9	2,9	1,8	36	0,826	0,134	
7- 0953	Bor. No: 2.3	<0,01	0,509	0,01	<0,01	0,063	<0,01	<0,01	0,01	<	1,7	1,5	2,5	0,395	0,074	5,8	0,054	0,014	
7- 0954	Bor. No: 2.4	<0,01	0,178	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<	0,57	0,043	2,1	0,174	0,029	0,534	0,014	0,005	
7- 0955	Bor. No: 2.6 A	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<	0,107	0,048	0,023	0,041	0,007	0,42	0,005	< 0,01	
7- 0956	Bor. No: 2.6 B	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<	0,055	0,047	< 0,01	0,061	0,01	0,107	< 0,01	< 0,01	
7- 0957	Bor. No: 2.7	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,052	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	
Udtagning 09.11.07:																			
7- 0988	Bor. No: 2.1	<0,01	0,213	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01	<	1,8	2,1	4,4	2,39	2,7	30	3,8	0,335	
7- 0989	Bor. No: 2.2	<0,01	0,173	<0,01	<0,01	0,206	<0,01	<0,01	0,01	<	10,1	6,7	2,9	1,86	1,6	38	1,06	0,19	
7- 0990	Bor. No: 2.3	<0,01	0,517	0,01	<0,01	0,063	<0,01	<0,01	0,01	<	1,34	1,06	2,01	0,17	0,2	5,4	0,098	0,017	
7- 0991	Bor. No: 2.4	<0,01	0,234	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<	0,576	0,045	2,12	0,071	0,09	1,01	0,031	0,011	
7- 0992	Bor. No: 2.6 A	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<	0,084	0,047	0,023	< 0,01	0,02	0,64	0,01	< 0,01	
7- 0993	Bor. No: 2.6 B	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<	0,015	0,008	< 0,01	< 0,01	0,01	0,084	< 0,01	< 0,01	
7- 0994	Bor. No: 2.7	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	

Nye boringer, jord.

Dato:	Bor.no:	Løbe no:	Dybde:	Reg.nr:	Terbutylazin	2,6-dichlorbenzamid	Dip-atrazin	De-atrazin	Simazin	De-terbutylazin	Atrazin	MCPA	2,4-D	Mechlorprop	Dichlorprop	Bentazone	4-chlor,2-methylphenol	2,4-dichlorphenol	2-CPP	4-CPP	2,6-dichlorP	6chlor 2-methyl PP
17.10.07	2.7	3	1,9m	07-0838	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
17.10.07	2.7	6	3,4m	07-0839	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
17.10.07	2.7	8	4,9m	07-0840	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
17.10.07	2.7	9A	5,4m	07-0841	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
17.10.07	2.7	11	6,4m	07-0842	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
17.10.07	2.7	13	7,9m	07-0843	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
17.10.07	2.7	16	9,4m	07-0844	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
17.10.07	2.7	18	10,9m	07-0845	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
17.10.07	2.7	21	12,4m	07-0846	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
17.10.07	2.7	23	13,9m	07-0847	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
17.10.07	2.7	26	15,4m	07-0848	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
17.10.07	2.7	28	17,4m	07-0849	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
23.10.07	2.6 A	1	1,9m	07-0850	0,7	0,6	<0,5	<0,5	2,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,5	<0,5	<1	5,5	<1	0,6	<0,5	<0,5	<0,5
23.10.07	2.6 A	4	3,4m	07-0851	1,3	<0,5	<0,5	<0,5	4	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	8,7	0,86	3,4	17	2,0	1,9	1,6	<0,5	<0,5
23.10.07	2.6 A	6	4,9m	07-0852	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	13,6	24,8	1,7	14,4	3,0	<0,5	9,4	<0,5	<0,5
23.10.07	2.6 A	8	5,9m	07-0853	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	19,8	6,2	4,0	<5	<1	2,1	129	3,0	<0,5
23.10.07	2.6 A	11	7,9m	07-0854	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	10,0	6,1	2,2	<5	<1	0,6	36	0,6	<0,5
23.10.07	2.6 A	13	8,9m	07-0855	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	1,6	<0,5	<0,5
23.10.07	2.6 A	17	10,9m	07-0856	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
23.10.07	2.6 A	22	13,9m	07-0857	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
23.10.07	2.6 A	25	15,4m	07-0858	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
23.10.07	2.6 A	28	17,7m	07-0859	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
23.10.07	2.6 B	1	1,9m	07-0860	1,8	<0,5	<0,5	<0,5	2,4	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	11,2	<0,5	3,0	14,3	3,0	<0,5	0,6	<0,5	<0,5
23.10.07	2.6 B	4	3,4m	07-0861	1,4	0,5	<0,5	<0,5	2,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	8,6	0,76	4,0	33,3	3,7	<0,5	1,0	<0,5	<0,5
23.10.07	2.6 B	6	4,9m	07-0862	2,6	<0,5	<0,5	<0,5	6,6	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	8,9	0,69	2,6	9,8	3,8	<0,5	1,1	<0,5	<0,5
23.10.07	2.6 B	8	5,9m	07-0863	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	24,2	102	4,0	<5	<1	1,5	83	2,6	<0,5
22.10.07	2.6 B	10	6,9m	07-0864	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	6,0	2,9	<1	<5	<1	0,8	31	0,6	<0,5
22.10.07	2.6 B	12	7,9m	07-0865	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,95	0,8	<1	<5	<1	<0,5	8,8	<0,5	<0,5
22.10.07	2.6 B	14	8,9m	07-0866	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2,3	0,65	1,2	<5	<1	<0,5	15,6	<0,5	<0,5
22.10.07	2.6 B	16	9,9m	07-0867	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
22.10.07	2.6 B	20	12,1m	07-0868	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
22.10.07	2.6 B	25	15,4m	07-0869	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
21.10.07	2.6 B	27	16,9m	07-0870	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5

µg/kg

Dato:	Bor.no:	Løbe no:	Dybde:	Reg.nr:	Terbutyl azin	BAM	Dip-atrazin	De-atrazin	Simazin	De-terbutyl azin	Atrazin	MCPA	2,4-D	Mechlorprop	Dichlorprop	Bentazone	4-chlor,2-methylphenol	2,4-dichlorphenol	2-CPP	4-CPP	2,6-dichlorP	6chlor2-methylP
12.03.08	2.6 A ler	10	7m	08-0450	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	5,7	0,59	<1	<5	<1	10,8	<0,5	<0,5	
12.03.08	2.6 A ler	15	9,9m	08-0451	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	0,7	<0,5	<0,5	
12.03.08	2.6 A ler	20	12,5m	08-0452	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	
12.03.08	2.6 B ler	19	11	08-0453	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	
12.03.08	2.6 B ler	22	14	08-0454	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	
12.03.08	2.6 B ler	29	18	08-0455	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	
12.03.08	2.7 ler	23	13,5- 13,9m	08-0456	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	
12.03.08	2.7 sand	12	7,9m	08-0457	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<5	<1	<0,5	<0,5	<0,5	

µg/kg

Sorptionsforsøg

Kd værdi bestemmelse.

Jord 1 (8-0444): Skælskør. Boring 2,6A	ler	5 m	løbenr: 7.
Jord 2 (8-0445): Skælskør. Boring 2,6A	ler	6 m	løbenr: 9.
Jord 3 (8-0446): Skælskør. Boring 2,6A	leret sand	9,1-9,4 m	løbenr:15.
Jord 4 (8-0447): Skælskør. Boring 2,6A	leret sand	9,9-10,5 m	løbenr:17.
Jord 5 (8-0448): Skælskør. Boring 2,6B	ler	5,9 m	løbenr: 8.
Jord 6 (8-0449): Skælskør. Boring 2,6B	ler	7 m	løbenr:11.

Mechlorprop. Udgangskoncentration 200 µg pr. L.

L/Kg	Jord 1:	Jord 2:	Jord 3:	Jord 4:	Jord 5:	Jord 6:
Kd 4	0,14 ±	0,15 ±	0,09 ±	0,06 ±	0,17 ±	0,17 ±
timer	0,02	0,04	0,01	0,04	0,02	0,03
Kd 8	0,19 ±	0,19 ±	0,13 ±	0,06 ±	0,19 ±	0,17 ±
timer	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01
Kd 24	0,16 ±	0,17 ±	0,10 ±	0,06 ±	0,13 ±	0,15 ±
timer	0,03	0,03	0,04	0,04	0,06	0,07
Kd 48	0,18 ±	0,12 ±	0,17 ±	0,10 ±	0,19 ±	0,16 ±
timer	0,02	0,04	0,02	0,02	0,13	0,09
Kd des	0,23 ±	0,28 ±	0,22 ±	0,15 ±	0,22 ±	0,24 ±
24	0,06	0,05	0,07	0,07	0,12	0,10
Kd des	0,42 ±	0,63 ±	0,53 ±	0,33 ±	0,29 ±	0,38 ±
48	0,12	0,15	0,22	0,28	0,25	0,25

Simazin. Udgangskoncentration 200 µg pr. L.

L/Kg	Jord 1:	Jord 2:	Jord 3:	Jord 4:	Jord 5:	Jord 6:
Kd 4	8,41 ±	4,73 ±	2,37 ±	1,26 ±	7,39 ±	6,17 ±
timer	0,23	0,29	0,15	0,05	0,15	0,22
Kd 8	7,48 ±	4,17 ±	2,11 ±	0,98 ±	6,69 ±	5,71 ±
timer	0,07	0,16	0,03	0,14	0,10	0,29
Kd 24	5,42 ±	3,37 ±	1,67 ±	0,96 ±	5,03 ±	4,08 ±
timer	0,27	0,09	0,04	0,07	0,46	0,29
Kd 48	4,06 ±	3,04	1,52 ±	0,88 ±	3,71 ±	3,50 ±
timer	0,11	±0,04	0,04	0,06	0,06	0,09
Kd des	4,12 ±	3,28±	1,67 ±	0,96 ±	3,69 ±	3,24 ±
24	0,05	0,10	0,04	0,05	0,15	0,22
Kd des	3,95 ±	3,60 ±	2,11 ±	0,99 ±	3,85 ±	3,51 ±
48	0,09	0,06	0,02	0,29	0,05	0,16

2,6-dichlorobenzamid (BAM). Udgangskoncentration 200 µg pr. L.

L/Kg	Jord 1:	Jord 2:	Jord 3:	Jord 4:	Jord 5:	Jord 6:
Kd 4	0,15	0,15 ±	0,09	0,07 ±	0,16 ±	0,24 ±
timer	±0,002	0,03	±0,002	0,01	0,04	0,04
Kd 8	0,17 ±	0,17 ±	0,13 ±	0,09 ±	0,16 ±	0,22 ±
timer	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,05

Kd 24	0,16 ±	0,17 ±	0,09 ±	0,04 ±	0,10 ±	0,19 ±
timer	0,03	0,02	0,03	0,01	0,03	0,02
Kd 48	0,16 ±	0,18 ±	0,13 ±	0,10 ±	0,18 ±	0,22 ±
timer	0,04	0,02	0,06	0,02	0,04	0,03
Kd des	0,21 ±	0,18 ±	0,10 ±	0,03 ±	0,05 ±	0,21 ±
24	0,05	0,05	0,03	0,01	0,04	0,01
Kd des	0,36 ±	0,35 ±	0,22 ±		0,04 ±	0,45 ±
48	0,15	0,10	0,09		0,12	0,04

Alle bestemmelser er foretaget som triplikater.

Restindhold på jorden.

Jord 1 (8-0444): Skælskør. Boring 2,6A	ler	5 m	løbenr:7.
Jord 2 (8-0445): Skælskør. Boring 2,6A	ler	6 m	løbenr: 9.
Jord 3 (8-0446): Skælskør. Boring 2,6A	leret sand	9,1-9,4 m	løbenr:15.
Jord 4 (8-0447): Skælskør. Boring 2,6A	leret sand	9,9-10,5 m	løbenr:17.
Jord 5 (8-0448): Skælskør. Boring 2,6B	ler	5,9 m	løbenr: 8.
Jord 6 (8-0449): Skælskør. Boring 2,6B	ler	7 m	løbenr:11.

Mechlorprop. Udgangskoncentration 200 µg pr. L svarende til 1 µg tilsat.

Rest på jord, µg.	Jord 1:	Jord 2:	Jord 3:	Jord 4:	Jord 5:	Jord 6:
Efter 24 timers sorption.	0,14 ±0,02	0,14 ±0,02	0,09 ±0,03	0,06 ±0,03	0,11 ±0,05	0,13 ±0,06
Væske udskiftet						
Efter 24 timers desorption	0,08 ±0,02	0,09 ±0,02	0,07 ±0,02	0,04 ±0,02	0,07 ±0,04	0,08 ±0,04
Væske udskiftet						
Yderligere 24 timers des.	0,05 ±0,02	0,08 ±0,02	0,06 ±0,02	0,03 ±0,02	0,04 ±0,03	0,05 ±0,03

Simazin. Udgangskoncentration 200 µg pr. L svarende til 1 µg tilsat.

Rest på jord, µg.	Jord 1:	Jord 2:	Jord 3:	Jord 4:	Jord 5:	Jord 6:
Efter 24 timers sorption.	0,84 ±0,01	0,77 ±0,005	0,63 ±0,006	0,49 ±0,02	0,83 ±0,01	0,80 ±0,01
Væske udskiftet						
Efter 24 timers desorption	0,72 ±0,01	0,64 ±0,004	0,46 ±0,004	0,32 ±0,01	0,70 ±0,01	0,66 ±0,02
Væske udskiftet						
Yderligere 24 timers des.	0,62 ±0,01	0,55 ±0,003	0,37 ±0,003	0,21 ±0,03	0,60 ±0,01	0,57 ±0,01

2,6-dichlorobenzamid (BAM). Udgangskoncentration 200 µg pr. L svarende til 1 µg tilsat.

Rest på jord, µg.	Jord 1:	Jord 2:	Jord 3:	Jord 4:	Jord 5:	Jord 6:
Efter 24 timers sorption.	0,14±0,02	0,15±0,01	0,08±0,02	0,04±0,01	0,09±0,03	0,16±0,01
Væske udskiftet						
Efter 24 timers	0,070±	0,06±0,	0,03±0,	0,01±0,	0,02±0,	0,08±0,

desorption	0,02	02	01	003	02	002
Væske udskiftet						
Yderligere 24 timers des.	0,05±0 ,02	0,05±0, 01	0,02±0, 01	0,00±0, 007	0,01±0, 02	0,06±0, 01

Alle bestemmelser er foretaget som triplikater.

Pesticidanalyser: Udvaskningsforsøg

2.6 A rør 6:

Målt pesticidindhold µg/L:

Reg.:			MCPA	2,4-D	Meco- prop	Dichlor- prop	Bentazone	4-chlor,2- me- thylphenol	2,4- dichlor- phenol	2-CPP	4-CPP	2,6-di- chlorPP	6chlor2me- thylPP	Terbutylazin	2,6- dichlorbenz- amid	Dip- atrazin	De- atrazin	Simazin	De- terbutyla- zin	Atrazin
Vand:																				
8-1505	labnr: 1	dato: 14-sep	<0.05	<0.05	12.3	2.1	8.0	3.2	i.a	0.7	19.1	0.2	<0.05	<0.05	0.4	<0.05	<0.05	0.1	<0.05	<0.05
8-1506	labnr: 3.1	dato: 19-sep	<0.05	<0.05	9.4	1.8	3.2	2.9	i.a	0.4	4.6	<0.05	<0.05	<0.05	0.1	<0.05	<0.05	0.2	<0.05	<0.05
8-1507	labnr: 3.2	dato: 19-sep	<0.05	<0.05	9.7	1.8	3.5	2.2	i.a	0.4	4.7	0.0	<0.05	<0.05	0.1	<0.05	<0.05	0.2	<0.05	<0.05
8-1508	labnr: 4	dato: 22-sep	<0.05	<0.05	6.2	1.5	1.3	<0.05	i.a	0.1	2.1	<0.05	<0.05	<0.05	0.1	<0.05	<0.05	0.2	<0.05	<0.05
8-1509	labnr: 5	dato: 26-sep	<0.05	<0.05	4.8	1.3	0.6	<0.05	i.a	<0.05	0.9	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.1	<0.05	<0.05
8-1510	labnr: 6	dato: 30-sep	<0.05	<0.05	2.3	0.7	0.1	<0.05	i.a	<0.05	0.4	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.1	<0.05	<0.05
8-1511	labnr: 7	dato: 06-okt	<0.05	<0.05	1.3	0.5	<0.05	<0.05	i.a	<0.05	0.2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.1	<0.05	<0.05
8-1512	labnr: 7	dato: 13-okt	<0.05	<0.05	0.7	0.2	<0.05	<0.05	i.a	<0.05	0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.1	<0.05	<0.05
8-1513	labnr: 8	dato: 20-okt	<0.05	<0.05	0.6	0.2	<0.05	<0.05	i.a	<0.05	0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.1	<0.05	<0.05
Ascorbinsyre:																				
9-0604	labnr:10	dato:17.11.08	<0.1	<0.1	0.8	0.3	0.8	<2	i.a	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1
9-0605	labnr:11	dato:08.12.08	<0.1	<0.1	1.1	3.5	0.1	<2	i.a	<0.1	2.4	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
9-0606	labnr:12	dato:12.01.09	<0.1	<0.1	1.1	4.0	0.1	<2	i.a	<0.1	2.0	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Methanol:																				
9-0607	labnr:m16	dato:	<0.1	<0.1	0.6	0.2	<0.1	<2	i.a	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1
9-0990	labnr:m17	dato:05.02.09	<0.1	<0.1	0.3	0.3	<0.1	6.0	i.a	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	<0.1
9-0991	labnr:m18	dato:06.02.09	<0.1	0.1	1.0	4.8	0.2	<2	i.a	<0.1	2.3	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1
9-0992	labnr:m19	dato:09.02.09	<0.1	0.1	0.9	0.9	0.1	2.4	i.a	<0.1	0.4	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	0.9	<0.1	<0.1

Ekstraheret søjlemateriale (µg/kg):

9-0998	2.6.A	Søjle 6.	lab.no: 1 A	<0.1	<0.1	1.2	9.3	0.1	<2	i.a	<0.1	2.6	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
--------	-------	----------	-------------	------	------	-----	-----	-----	----	-----	------	-----	------	------	------	------	------	------	------	------

2.6 A rør 8:

Målt pesticidindhold µg/L:

Reg.:	MCPA	2,4-D	Meco-prop	Dichlor-prop	Bentazone	4-chlor,2-me-thylphenol	2,4-dichlor-phenol	2-CPP	4-CPP	2,6-di-chlorPP	6chlor2me-thylPP	Terbutylazin	2,6-dichlorbenz-amid	Dip-atrazin	De-atrazin	Simazin	De-terbutylza-zin	Atrazin
-------	------	-------	-----------	--------------	-----------	-------------------------	--------------------	-------	-------	----------------	------------------	--------------	----------------------	-------------	------------	---------	-------------------	---------

Vand:

8-1514	labnr: 1.1	dato: 14-sep	<0.05	<0.05	15.5	27.2	19.0	1.7	i.a	10.6	133.7	5.0	0.2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
8-1515	labnr: 1.2	dato: 14-sep	<0.05	<0.05	17.1	29.4	21.9	1.8	i.a	12.5	133.2	5.5	0.2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
8-1516	labnr: 2	dato: 14-sep	<0.05	<0.05	11.8	19.4	8.5	0.6	i.a	6.7	103.2	1.1	0.2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
8-1517	labnr: 3	dato: 17-sep	<0.05	<0.05	11.7	23.3	5.7	0.6	i.a	4.7	113.3	1.5	0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
8-1518	labnr: 4	dato: 19-sep	<0.05	<0.05	11.0	20.8	3.6	<0.05	i.a	3.4	111.6	1.6	0.2	<0.05	<0.05	0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
8-1519	labnr: 5	dato: 22-sep	<0.05	<0.05	15.3	30.8	4.8	<0.05	i.a	2.9	130.5	2.1	0.2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
8-1520	labnr: 6	dato: 30-sep	<0.05	<0.05	10.4	22.2	1.3	<0.05	i.a	1.0	67.7	1.4	0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
8-1521	labnr: 7	dato: 13-okt	<0.05	<0.05	3.5	8.6	0.2	<0.05	i.a	0.1	7.9	0.3	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
8-1522	labnr: 8	dato: 20-okt	<0.05	<0.05	1.8	4.2	0.1	<0.05	i.a	0.1	3.4	0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

Ascorbinsyre:

9-0608	labnr:10	dato:17.11.08	<0.1	<0.1	1.4	3.9	0.2	<2	i.a	<0.1	3.5	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
9-0609	labnr:11	dato:28.11.08	<0.1	<0.1	0.9	0.3	0.1	<2	i.a	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1
9-0610	labnr:12	dato:08.12.08	<0.1	<0.1	0.4	0.2	<0.1	<2	i.a	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1
9-0611	labnr:13	dato:19.12.08	<0.1	<0.1	0.4	0.2	<0.1	<2	i.a	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1
9-0613	labnr:14	dato:12.01.09	<0.1	<0.1	1.0	0.3	0.1	<2	i.a	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1

Methanol:

9-0614	labnr:m16	dato:20.01.09	<0.1	<0.1	0.2	1.1	<0.1	<2	i.a	<0.1	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1
9-0993	labnr:m17	dato:05.02.09	<0.1	<0.1	0.5	0.6	<0.1	<2	i.a	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	<0.1
9-0994	labnr:m18	dato:06.02.09	<0.1	<0.1	0.5	3.2	0.1	<2	i.a	<0.1	1.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
9-0995	labnr:	dato:09.02.09	<0.1	<0.1	0.6	3.6	0.1	<2	i.a	<0.1	1.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

Ekstraheret søjlemateriale (µg/kg):

9-0999	2.6.A	Søjle 8.	lab.no: 2 A	0.1	0.2	2.0	2.2	0.1	22.0	i.a	<0.1	0.6	<0.1	<0.1	2.4	<0.1	<0.1	<0.1	5.1	0.1	<0.1
--------	-------	----------	-------------	-----	-----	-----	-----	-----	------	-----	------	-----	------	------	-----	------	------	------	-----	-----	------

Boring nr.2.6.B. Rør 8:

Målt pesticidindhold µg/L:

Reg.:		MCPA	2,4-D	Meco-prop	Dichlor-prop	Bentazone	4-chlor,2-me-thylphenol	2,4-dichlor-phenol	2-CPP	4-CPP	2,6-di-chlorPP	6chlor2me-thylPP	Terbutylazin	2,6-dichlorbenz-amid	Dip-atrazin	De-atrazin	Simazin	De-terbutylza-zin	Atrazin	
Vand:																				
8-0752	19/3-08.Løbenr.8. Labnr. 1	<0,05	<0,05	5,8	13,2	4,6	<0,05	<0,05	0,5	10,1	0,6	0,07	<0,05		0,13	<0,05	<0,05	0,08	<0,05	<0,05
8-0753	28/3-08. 13:30. Løbenr.8. Labnr. 2	<0,05	<0,05	5,3	12,3	4,4	<0,05	<0,05	0,5	10,2	0,6	0,06	<0,05		0,12	<0,05	<0,05	0,08	<0,05	<0,05
8-0754	29/3-08. 18:20. Løbenr.8. Labnr. 3	<0,05	<0,05	2,7	12,4	1,6	<0,05	<0,05	0,17	7,5	0,5	<0,05	<0,05		0,06	<0,05	<0,05	0,19	<0,05	<0,05
8-0755	31/3-08. 12:30. Løbenr.8. Labnr. 4.1	<0,05	<0,05	2,4	12,8	1,4	<0,05	<0,05	0,13	6,0	0,6	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,4	<0,05	<0,05	<0,05
8-0756	31/3-08. 12:30. Løbenr.8. Labnr. 4.2	<0,05	<0,05	2,7	13,5	1,6	<0,05	<0,05	0,17	7,0	0,6	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,45	<0,05	<0,05	<0,05
8-0757	4/4-08. 14:30. Løbenr.8. Labnr. 5	<0,05	<0,05	2,9	11,5	1,3	<0,05	<0,05	0,13	6,5	0,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,44	<0,05	<0,05	<0,05
8-0762	14/4 -08.15:00. Løbenr.8. Labnr. 6	<0,05	<0,05	3,6	10,7	1,6	<0,05	<0,05	0,2	7,2	0,5	<0,05	<0,05		0,51	<0,05	<0,05	0,44	<0,05	<0,05
8-0763	17/4-08. Løbenr.8. Labnr.7.1	<0,05	<0,05	2,1	8,5	0,7	<0,05	<0,05	0,08	4,6	0,3	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,68	<0,05	<0,05	<0,05
8-0764	19/4-08. Løbenr.8. Labnr.7.2	<0,05	<0,05	2,3	11,1	0,7	<0,05	<0,05	0,09	5,4	0,4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,92	<0,05	<0,05	<0,05

Ascorbinsyre:

8-1483	labnr:as1,1 10-jun	<0,05	<0,05	2,1	8,8	0,3	0,1	i.a	0,1	0,5	0,1	2,1	<0,05		0,1	<0,05	<0,05	0,1	<0,05	<0,05
8-1484	labnr:as1,2 11-jun	<0,05	<0,05	2,0	10,2	0,4	0,2	i.a	0,1	0,6	0,1	2,0	<0,05		0,1	<0,05	<0,05	0,0	<0,05	<0,05
8-1485	labnr:as2,1 17-jun	<0,05	<0,05	2,5	12,7	0,4	0,4	i.a	0,1	1,0	0,1	2,5	<0,05		0,1	<0,05	<0,05	0,0	<0,05	<0,05
8-1486	labnr:as2,2 17-jun	<0,05	<0,05	2,5	13,1	0,4	0,2	i.a	0,1	0,8	0,1	2,5	<0,05		0,1	<0,05	<0,05	0,0	<0,05	<0,05
8-1487	labnr:as3,1 18-jun	<0,05	<0,05	0,9	5,6	0,1	0,3	i.a	<0,05	0,5	0,1	0,4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
8-1488	labnr:as3,2 18-jun	<0,05	<0,05	0,7	4,9	0,1	0,4	i.a	<0,05	0,5	0,1	0,4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
8-1489	labnr:as4,1 18-jun	<0,05	<0,05	0,2	0,7	<0,05	0,4	i.a	<0,05	0,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
8-1490	labnr:as4,2 18-jun	<0,05	<0,05	0,1	0,7	<0,05	0,4	i.a	<0,05	0,1	<0,05	0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
8-1491	labnr:as5,1 15-aug	<0,05	<0,05	<0,05	0,1	<0,05	<0,05	i.a	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
8-1492	labnr:as5,2 15-aug	<0,05	<0,05	0,4	1,0	<0,05	<0,05	i.a	<0,05	0,5	0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Methanol:

8-1493	labnr:m1 27-aug	<0,05	<0,05	3,3	14,4	0,4	2,5	20,6	<0,05	7,1	0,6	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,7	<0,05	<0,05	0,1
8-1494	labnr:m2 29-aug	<0,05	<0,05	1,7	9,2	0,3	11,6	71,0	<0,05	2,7	0,4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,7	<0,05	<0,05	<0,05
8-1495	labnr:m3 03-sep	<0,05	<0,05	0,5	2,9	0,1	1,5	34,2	<0,05	1,9	0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,2	<0,05	<0,05	<0,05
8-1496	labnr:m4 09-aug	<0,05	<0,05	1,5	6,6	0,2	0,9	10,5	<0,05	3,0	0,2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,4	<0,05	<0,05	<0,05

Ekstraheret søjlemateriale (µg/kg):

9-0996	2.6.B Søjle 8. dato:18.09.08	<0,1	0,1	4,0	34,0	0,3	<2	i.a	<0,1	3,2	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
--------	------------------------------	------	-----	-----	------	-----	----	-----	------	-----	-----	------	------	------	------	------	-----	------	------	------

Boring nr. 2.6 B Rør 10:

Målt pesticidindhold µg/L:

Reg.:			MCPA	2,4-D	Meco- prop	Dichlor- prop	Bentazone	4-chlor,2- me- thylphenol	2,4- dichlor- phenol	2-CPP	4-CPP	2,6-di- chlorPP	6chlor2me- thylPP	Terbutylazin	2,6- dichlorbenz- amid	Dip- atrazin	De- atrazin	Simazin	De- terbutyla- zin	Atrazin
Vand:																				
8-0758	7/4 -08. 1.1	Løbenr.10. Labnr.	<0,05	<0,05	11,9	4,0	5,3	0,4	<0,05	4,5	94,3	2,7	0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,07	<0,05	<0,05
8-0759	7/4 -08. 1.2	Løbenr.10. Labnr.	<0,05	<0,05	10,1	3,1	4,7	0,3	<0,05	4,3	77,0	2,2	0,06	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,08	<0,05	<0,05
8-0760	9/4-08. 12:45	Løbenr.10. Labnr.	<0,05	<0,05	5,2	2,5	1,9	0,16	<0,05	1,5	69,0	1,4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,19	<0,05	<0,05
8-0761	14/4 -08.15:00.	Løbenr.10. Labnr.	<0,05	<0,05	4,6	2,0	1,2	0,15	<0,05	0,9	59,4	1,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,57	<0,05	<0,05
8-0765	21/4-08. 28/4 -08. 8:15.	Løbenr.10. Labnr.4	<0,05	<0,05	5,3	2,1	0,9	0,15	<0,05	0,9	47,4	0,8	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,35	<0,05	<0,05
8-0766	Labnr.5.1 28/4 -08. 8:15.	Løbenr.10.	<0,05	<0,05	3,0	1,3	0,3	0,09	<0,05	0,3	30,2	0,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,31	<0,05	<0,05
8-0767	Labnr.5.2 8/5-08.	Løbenr.10. Labnr.	<0,05	<0,05	2,6	1,2	0,2	0,07	<0,05	0,2	25,8	0,4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,26	<0,05	<0,05
8-0768	6		<0,05	<0,05	4,1	1,6	0,3	0,05	<0,05	0,3	27,8	0,4	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,21	<0,05	<0,05
Ascorbinsyre:																				
8-1497	labnr:as1 dato:16-jun		<0,05	<0,05	2,7	1,8	0,1	<0,05	i.a	0,2	3,0	0,1	2,7	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
8-1498	labnr:as2 dato:24-jun		<0,05	<0,05	1,1	0,6	<0,05	<0,05	i.a	0,1	1,3	0,0	1,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
8-1499	labnr:as3 dato:20-jun		<0,05	<0,05	1,9	1,0	0,1	<0,05	i.a	0,1	2,7	0,1	1,9	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
8-1500	labnr:as4 dato:27-jun		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	i.a	<0,05	0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
8-1501	labnr:as5 dato:27-jun		<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	i.a	<0,05	0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Methanol:																				
8-1502	labnr:m6 dato:29-aug		<0,05	<0,05	2,6	8,5	0,2	1,7	6,4	<0,05	13,0	0,3	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,3	<0,05	<0,05
8-1503	labnr:m7 dato:03-sep		<0,05	<0,05	0,4	0,1	0,1	5,8	191,8	<0,05	4,0	0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,2	<0,05	<0,05
8-1504	labnr:m8 dato:09-sep		<0,05	<0,05	1,2	0,8	0,1	3,1	97,6	<0,05	12,3	0,2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,2	<0,05	<0,05

Ekstraheret søjlemateriale (µg/kg):

9-0997	2.6.B Søjle10. dato:18.09.08		<0,1	<0,1	0,9	1,5	<0,1	<2	i.a	<0,1	5,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1
--------	------------------------------	--	------	------	-----	-----	------	----	-----	------	-----	------	------	------	------	------	------	-----	------	------