



Miljø- og  
Fødevareministeriet  
Miljøstyrelsen

# Pesticidreguleringers betydning for forekomst af pesticider i grundvand **PESTIFOR**

Bekæmpelsesmiddel-  
forskning nr. 185

April 2020

Udgiver: Miljøstyrelsen

Forfattere:

Jens Aamand

Rasmus Jakobsen

Klaus Hinsby

Peter van der Keur

Sebastian R. Sørensen

Christian N. Albers

GEUS

ISBN: 978-87-7038-177-2

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. 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.

Må citeres med kildeangivelse

# Indhold

|           |                                                                            |           |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.</b> | <b>Forord</b>                                                              | <b>5</b>  |
| <b>2.</b> | <b>Konklusion og sammenfatning</b>                                         | <b>6</b>  |
| <b>3.</b> | <b>Summary and conclusion</b>                                              | <b>8</b>  |
| <b>4.</b> | <b>Introduktion</b>                                                        | <b>10</b> |
| 4.1       | Indledning                                                                 | 10        |
| 4.2       | Formål                                                                     | 11        |
| 4.3       | Valg af feltlokaliteterne Bedsted og Løkken                                | 11        |
| 4.4       | Aldersdatering af grundvand                                                | 12        |
| 4.4.1     | $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$                                               | 12        |
| 4.4.2     | $^{85}\text{Kr}$                                                           | 13        |
| 4.4.3     | $^{39}\text{Ar}$                                                           | 13        |
| 4.4.4     | CFC                                                                        | 13        |
| 4.4.5     | TracerLPM                                                                  | 13        |
| 4.4.6     | Partikelbanesimuleringer                                                   | 13        |
| <b>5.</b> | <b>Prøvetagning og metode</b>                                              | <b>15</b> |
| 5.1       | Lokalisering af etablerede borer ved Løkken og Bedsted                     | 15        |
| 5.2       | Prøvetagning ved separationspumpning                                       | 17        |
| 5.3       | Prøvetagning fra rammeboringer og permanente filtre                        | 18        |
| 5.4       | Prøvetagning af sedimenter til sorptions og nedbrydningsforsøg             | 18        |
| 5.5       | Sorption og nedbrydning                                                    | 20        |
| 5.5.1     | Sorption                                                                   | 20        |
| 5.5.2     | Nedbrydning og mineralisering                                              | 20        |
| 5.6       | Kemiske analyser                                                           | 22        |
| 5.7       | Tracerdateringer af grundvand                                              | 23        |
| 5.7.1     | Dateringsprogram, prøvetagning og analyse.                                 | 23        |
| 5.7.2     | Antagelser og metoder anvendt ved beregning af grundvandsaldre.            | 23        |
| 5.8       | Partikelbanesimuleringer                                                   | 24        |
| 5.8.1     | MIKE SHE                                                                   | 26        |
| 5.8.2     | Groundwater Modelling System (GMS)                                         | 26        |
| <b>6.</b> | <b>Geologien ved Løkken og Bedsted</b>                                     | <b>27</b> |
| 6.1       | Geologien ved Løkken                                                       | 27        |
| 6.2       | Geologien ved Bedsted                                                      | 27        |
| <b>7.</b> | <b>Grundvandskemi ved Løkken og Bedsted</b>                                | <b>29</b> |
| 7.1       | Uorganisk grundvandskemi                                                   | 29        |
| 7.2       | Bentazonkoncentrationer                                                    | 31        |
| <b>8.</b> | <b>Sorption og nedbrydning af bentazon i prøver fra Løkken og Bedsted</b>  | <b>33</b> |
| 8.1       | Sorption                                                                   | 33        |
| 8.1.1     | $\text{CaCl}_2$ og $\text{NaN}_3$ opløsningernes indvirkning på sorptionen | 33        |
| 8.1.2     | Sorption til jordene fra Løkken                                            | 33        |

|                 |                                                                                     |           |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 8.1.3           | Bentazonkoncentrationens indvirkning på sorptionen ved Løkken                       | 34        |
| 8.1.4           | Sorption til jordene fra Bedsted                                                    | 36        |
| 8.2             | Nedbrydning                                                                         | 38        |
| 8.2.1           | Nedbrydning i jordene fra Løkken                                                    | 38        |
| 8.2.2           | Nedbrydning i jordene fra Bedsted                                                   | 40        |
| <b>9.</b>       | <b>Aldersdatering</b>                                                               | <b>44</b> |
| 9.1             | Boring 159.1033 dateringer, Bedsted                                                 | 44        |
| 9.1.1           | $^3\text{H}/^3\text{He}$ dateringer under antagelse af stempelstrømning             | 44        |
| 9.1.2           | $^{85}\text{Kr}$ og $^{39}\text{Ar}$ dateringer under antagelse af stempelstrømning | 44        |
| 9.2             | Boring 8.222 dateringer, Løkken                                                     | 45        |
| 9.2.1           | $^3\text{H}/^3\text{He}$ dateringer under antagelse af stempelstrømning             | 46        |
| <b>10.</b>      | <b>Hydro(geo)logisk modellering</b>                                                 | <b>49</b> |
| 10.1            | Partikelbanesimuleringer ved Bedsted                                                | 49        |
| 10.1.1          | Partikelbanesimuleringer ved Løkken                                                 | 51        |
| <b>11.</b>      | <b>Afprøvning</b>                                                                   | <b>54</b> |
| 11.1            | Prøvetagning                                                                        | 54        |
| 11.2            | Grundvandskemi ved Jyndeved                                                         | 55        |
| 11.3            | Pesticider i grundvandet ved Jyndeved                                               | 57        |
| 11.4            | Aldersdatering af grundvand med tritium/helium ( $^3\text{H}/^3\text{He}$ )         | 58        |
| <b>12.</b>      | <b>Diskussion og perspektivering</b>                                                | <b>61</b> |
| 12.1            | Sorption og nedbrydning                                                             | 61        |
| 12.1.1          | Sorption                                                                            | 61        |
| 12.1.2          | Nedbrydning                                                                         | 62        |
| 12.2            | Sammenligning af tracerbestemte og modellerede aldersfordelinger                    | 62        |
| 12.2.1          | Aldersfordelinger i grundvandet ved Bedsted                                         | 63        |
| 12.2.2          | Aldersfordelinger i grundvandet ved Løkken                                          | 64        |
| 12.3            | Konklusion                                                                          | 67        |
| <b>13.</b>      | <b>Referencer</b>                                                                   | <b>68</b> |
| <b>Bilag 1.</b> | <b>Udvælgelse af lokaliteter</b>                                                    | <b>72</b> |
| <b>Bilag 2.</b> | <b>Modelopsætninger for Bedsted og Løkken</b>                                       | <b>83</b> |
| <b>Bilag 3.</b> | <b>Boring DGU 159.1033, Bedsted og DGU 8.222, Løkken</b>                            | <b>88</b> |

# 1. Forord

**Denne rapport omhandler undersøgelser, som er gennemført i perioden 2014 – 2016 af De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS).**

Projektet har været finansieret med midler fra Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddelprogram (MST 667-00080).

Projektet har været udført af professor Jens Aamand, seniorforsker Rasmus Jakobsen, seniorforsker Klaus Hinsby, seniorforsker Peter van der Keur, seniorforsker Sebastian R. Sørensen, seniorrådgiver Walther Brüscher og seniorforsker Christian N. Albers, alle fra GEUS.

Projektet har været fulgt af en følgegruppe med deltagerne:

- Cand. scient. Jørn Kirkegaard, Miljøstyrelsen (formand 2011- 2014)
- PhD Henrik F. Brødsgaard, Miljøstyrelsen, (formand 2015)
- PhD Anne Louise Gimsing, Miljøstyrelsen
- Lektor Bjarne W. Strobel, Institut for Plante- og Miljøvidenskab, Københavns Universitet
- Specialkonsulent Marian Damsgaard Thorsted, Landbrug og Fødevarer, SEGES
- Professor Merete Styczen, Institut for Plante- og Miljøvidenskab, Københavns Universitet
- Afdelingsleder Niels Lindemark, Dansk Planteværn
- Seniorrådgiver Peter Wiberg-Larsen, Institut for Bioscience, Aarhus Universitet
- Lektor Dean Jacobsen, Biologisk Institut, Københavns Universitet
- Seniorrådgiver Walter Brüscher, De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland, GEUS
- Seniorforsker Vibeke Ernstsén, De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland, GEUS
- Professor Jes Vollertsen, Institut for Byggeri og Anlæg, Aalborg Universitet
- Lektor Carsten T. Petersen, Institut for Plante- og Miljøvidenskab, Københavns Universitet
- Professor Poul L. Bjerg, Institut for Vand og Miljøteknologi, Danmarks Tekniske Universitet (DTU)
- Professor Hans Christian Brun Hansen, Institut for Plante- og Miljøvidenskab, Københavns Universitet
- Chefkonsulent Philip Grønder Pedersen, Miljøstyrelsen
- Geolog, ph.d. Peter R. Jørgensen, PJ-Bluetech ApS

Projektgruppen retter tak til Anne Louise Gimsing (Miljøstyrelsen), Peter Jørgensen (PJ Blue-tech), Niels Lindemark (Dansk Planteværn), Poul L. Bjerg (DTU), Nanna Linn Jensen (Miljøstyrelsen) og Philip Grønder Pedersen (Miljøstyrelsen) for kommentering og værdifulde forslag til forbedring af rapportmanuskriptet.

Endvidere takkes Dr. Jürgen Sultenfuß, Universität Bremen for udførelse af  $^3\text{H}/\text{He}$  aldersdateringer, Dr. Roland Purtschert, Berns Universitet for udførelse af  $^{85}\text{Kr}$  og  $^{39}\text{Ar}$  dateringer, driftsleder Per Aagaard, Løkken Vandværk for adgang til indvindingsboring, Lodsejer Morten Nielsen for adgang til markvandringsboring ved Bedsted og Projektchef Troels Kærgaard Bjerre, Vandcenter Syd for hjælp ved separationspumpe.

## 2. Konklusion og sammenfatning

Formålet med dette projekt har været at udvikle en metode, der gør det muligt at afgøre, om et givent pesticidfund i grundvandet skyldes tidligere landbrugspraksis eller er et resultat af pesticidets anvendelse under den regulering, der er gældende i dag. Metoden er baseret på aldersdatering af grundvand og kobling af vandets alder til eventuelle fund af pesticider i vandet. Ukrudtsmidlet bentazon, har været anvendt som modelstof. Den sidste regulering af bentazon skete i perioden 1995 – 1997, hvor der fastsattes væsentlige begrænsninger i stoffets anvendelse. Bentazon blev valgt, fordi det dermed, som eksempel, ville være muligt at afgøre, om et givent fund af bentazon i grundvandet skyldes nuværende eller tidligere (før 1997) lovgivning om brugen af stoffet.

Aldersdateringen er foretaget på vand fra to indvindingsboringer i Jylland nær henholdsvis Løkken og Bedsted. Begge steder har der været målt bentazon i vandet, men i de fleste tilfælde under grænseværdien for drikkevand på 0,1 µg/L (Council of the European Union. 1998). Indvindingsboringen ved Løkken er en aktiv drikkevandsboring, der benyttes af Løkken Vandværk, mens boringen ved Bedsted er en markvandingsboring ejet af en lokal landmand. Vandprøver fra begge boringer blev udtaget med separationspumpringsteknik, der muliggør udtagning af dybdespecifikke vandprøver fra boringer med lang filtersætning.

Aldersdateringen blev udført ved måling af følgende sporstoffer (tracere) i grundvandet:  $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $^{85}\text{Kr}$  og  $^{39}\text{Ar}$ , hvor de to første er velegnede til datering af ungt grundvand (< 50 år), mens  $^{39}\text{Ar}$  er mest velegnet til datering af gammelt vand med aldre fra 100-1000 år. På basis af de tre tracere er der blevet modelleret en aldersfordeling, der viser i hvor stor udstrækning, vandet er en blanding af flere vandtyper med forskellige aldre. Der er også udført partikelbanesimuleringer, der er en rent modelbaseret analyse af aldersfordelingen i f.eks. en indvindingsboring med baggrund i områdets hydrogeologiske forhold. Endelig sammenholdes de tracer- og modelbaserede aldersfordelinger.

Der er desuden udført undersøgelser af bentazons sorptions- og nedbrydningsegenskaber, da især stoffets sorption har betydning for stoffets tilbageholdelse under transporten i grundvandsmagasinerne. Generelt set sorberede bentazon kun lidt til sedimenterne med  $K_d$ -værdier fra 0,05-0,3 L/kg, med undtagelse af i et tyndt organisk lag ved Løkken, hvor  $K_d$ -værdien var 4 L/kg. På denne baggrund vurderedes bentazons tilbageholdelse i grundvandsmagasinerne at være relativt begrænset, og dermed følger bentazon under de fleste forhold vandtransporten med kun mindre forsinkelse. Bentazon, tilsat i realistisk lave koncentrationer, blev mineraliseret fuldstændigt til kuldioxid og vand, hurtigst i pløjelaget hvor 25-30 % var mineraliseret indenfor 110 dage. I sedimenter fra grundvandszonen observeredes ingen eller kun meget lille fjernelse af bentazon både under iltede (aerobe) og iltfrie (anaerobe) forhold. Kun i prøver fra et organisk rigt lag sås en mindre fjernelse af bentazon, der under anaerobe forhold alene blev tilskrevet sorption til sedimentet.

Øverst i markvandingsboringen ved Bedsted (13 mut) var der god overensstemmelse mellem partikelbanesimulerede og tracermodellerede aldersfordelinger, med aldre fra 5-10 år. De målte koncentrationer af bentazon i denne dybde, alle under grænseværdien, må derfor tilskrives anvendelsen af stoffet efter reguleringen i 1995-97. I modsætning hertil var der nederst i filteret (21 mut) ikke overensstemmelse mellem partikelbanesimulerede og tracermodellerede aldersfordelinger med gennemsnitsaldrer på henholdsvis 11 og 22 år. Det var derfor ikke muligt at af-

gøre, om bentazon i denne dybde, der også var under grænseværdien, skyldes brugen af stoffet før eller efter reguleringen i 1995-97.

Øverst i indvindingsfilteret ved Løkken (14,5 mut) viste både partikelbanesimuleringerne og aldersdateringerne at vandet var en blanding af ungt (< 20 år) og gammelt vand. Dette blev understøttet af et relativt lavt indhold af  $^{39}\text{Ar}$ , der indikerede gammelt vand (>60 år). Antages det, at det gamle vand ikke har indeholdt pesticider, må fund af pesticider i denne dybde derfor stamme fra den unge del af vandprøven og dermed brug af bentazon efter reguleringen i 1995-97. I 24,5 mut viste både partikelbanesimuleringerne og tracermodelleringerne, at vandet var væsentligt ældre, og i overensstemmelse hermed blev der ikke fundet bentazon i vandet. Tracermodelleringerne viste, at vandet i denne dybde var en blanding af ungt (25-50 år) og gammelt vand (>100), mens partikelbanesimuleringerne viste en gennemsnitsalder på 219 år.

Metoden blev afprøvet på en VAP-mark, hvor man kender tidspunktet for anvendelsen af bentazon og andre pesticider. Der var god overensstemmelse mellem vandets alder i prøver med fund af bentazon, og hvor lang tid siden marken har været behandlet med bentazon. Der blev fundet små mængder bentazon men hovedsageligt øverst i det yngste grundvand.

På baggrund af ovenstående vurderes det, at det er muligt at koble aldersdatering af grundvand til fund af pesticider. Nærværende undersøgelser er alene blevet udført på sandede lokaliteter, der geologisk set er relativt homogene. Det vurderes, at det vil være væsentligt vanskeligere, at koble vandaldre til fund af pesticider på lerede lokaliteter med en mere kompleks hydrologi, hvor grundvandet i højere grad vil bestå af blandede vandtyper med forskellige aldre. Aldersdateringer vurderes derfor, at være et nyttigt redskab i forbindelse med undersøgelser af pesticidregulerings effekt på grundvandets kvalitet i sandede magasiner. Da der kan forekomme heterogeniteter selv i sandede magasiner anbefales det, at der ved sådanne undersøgelser fokuseres på det unge grundvand øverst i magasinerne, og at der så vidt muligt prøvetages fra korte filtre, hvor opblanding og usikkerheder på aldersdateringer generelt vil være mindst. Det er i denne sammenhæng vigtigt at bemærke, at ureguleret anvendelse af pesticider eller eventuelle udsivninger fra punktkilder i området, kan bevirke, at der findes pesticider selv i ungt grundvand, der ikke skyldes den regulering af pesticidernes anvendelse vi har i dag.

### 3. Summary and conclusion

The aim of the PESTIFOR project was to develop a method that makes it possible to determine whether the finding of a given pesticide in groundwater is due to previous agricultural practices or is a result of present pesticide use under the current regulation. The method is based on the age dating of groundwater and coupling of groundwater age to the finding of pesticides. The herbicide bentazone has been used as a model pesticide. Bentazone was regulated last in 1995-97 where significant restrictions on its use were stated. Bentazon was chosen because it would then be possible to determine whether a given finding of bentazone in groundwater was a result of current or earlier (before 1997) legislation, as an example.

Age dating was performed with groundwater from two wells near Løkken and Bedsted in Jutland. Bentazone has been found in the groundwater at both locations, but in most cases below the threshold limit for pesticides in drinking water of 0.1 mg /L. The abstraction well at Løkken, is an active well used by Løkken Waterworks, while the well from Bedsted is an irrigation well owned by a local farmer. A separation pumping technique that permits depth specific sampling of wells with long screens was used for sampling at both wells.

The following tracers were used for the age dating of groundwater:  $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $^{85}\text{Kr}$  and  $^{39}\text{Ar}$ , where the first two are used for the dating of young groundwater (<50 years), while  $^{39}\text{Ar}$  is most suitable for dating of old water with ages from 100-1000 years. On the basis of these three tracers, an age distribution of the water was modeled showing to what extent the water was a mixture of several water types with different ages. Particle tracing simulations were also carried out, which provides purely model based simulations of groundwater age distributions e.g. from abstraction wells. Finally the two approaches – tracer and model based age distributions – were compared.

In addition the sorption and degradation behavior of bentazone in the sediments were investigated as especially sorption may affect the retention of pesticides in aquifers. In general, only little bentazone sorption was measured with  $K_d$  values ranging from 0.05 to 0.3 L/kg, with the exception of a thin organic layer at Løkken where the  $K_d$  value was 4 L/kg. Based on this, it was assumed that the retention of bentazone in the aquifer was limited more or less following the transport of water. Bentazone was mineralized completely to carbon dioxide and water, fastest in the plow layer soils in which 25-30% was mineralized within 110 days. In the groundwater sediments no or very little removal of bentazone was observed neither at aerobic nor anaerobic conditions. Only samples from the organic-rich layer at Løkken showed a little removal of bentazone, which at anaerobic conditions was attributed to sorption only.

At the top of the water abstraction filter at Bedsted (13 meter below surface; mbs), there was a good correlation between the particle-tracking simulated and tracer-modeled age distributions, both showing ages of 5-10 years. Although being below the threshold limits, the measured concentrations of bentazone at this depth therefore must be attributed to the use of bentazone after its regulation in 1995-97. In contrast, at the bottom of the filter (21 mbs) the results from the particle-tracking simulated and tracer-modeled age distributions were not consistent giving average ages of 11 and 22 years, respectively. It was therefore not possible to determine whether the bentazone found at this depth was from the use of the herbicide before or after its regulation in 1995-97.

At the top of the water abstraction filter at Løkken (14.5 mbs) both the particle-tracking simulated and tracer-modeled age distributions showed that the water was a mixture of the young (<20 years) and old water. This was supported by the relatively low concentrations of  $^{39}\text{Ar}$  measured, indicating infiltration of old water (> 60 years). Assuming that this old water did not contain pes-



ticides, then bentazone measured at this depth must come from the young part of the water and therefore be a result of bentazone use after its regulation in 1995-97. At 24.5 m, the groundwater was much older as shown by both particle tracing simulations and tracer modeling and in accordance bentazone was not found at that depth. The tracer-modeled age distributions showed that the water was a mixture of young (25-50 years) and old water (> 100), while the particle-tracking simulations showed an average water age of 219 years.

The method was tested on a PLAP field, where the time for application of pesticides, including bentazone is known. There was a good agreement between the groundwater age in sample with bentazone and the time bentazone was applied on the field. Small amounts of bentazone were found, but mostly at the top screen having the youngest groundwater.

In light of the above, it is concluded that it is possible to link age dating of groundwater to the finding of pesticides in the groundwater. The current study has only been carried out on sandy sites that are geologically relatively homogeneous. It is anticipated that it will be much more difficult to link the age of groundwater to the finding of pesticides at clayey locations with a more complex hydrology, where the groundwater as a result will consist of mixed water types of different ages. Age dating of groundwater is therefore considered to be a useful tool for examining the effect of regulatory measures on groundwater quality in sandy aquifers. As minor heterogeneities may exist even in sandy aquifers it is recommended, that such studies focus on the young groundwater sampled from monitoring wells with short screens at the top of the aquifer where uncertainties related to mixing will be smallest. In this context it is important to note that illegitimate use of pesticides or leaks from point sources as e.g. old landfills in the area may cause pesticides to be found even in young groundwater, which is not a result of the legislation we have today.

## 4. Introduktion

**Datering af grundvandets alder, dvs. tidspunktet fra vandet faldt som regn på marken til det f.eks. når en drikkevandsboring, kan måske afklare, om et givent pesticidfund skyldes tidligere landbrugspraksis eller er et resultat af stoffets anvendelse under den regulering, der er gældende i dag.**

### 4.1 Indledning

Der registreres i disse år et stort antal fund af pesticider i dansk grundvand. I perioden 2013-15 er der således fundet pesticider i 43,1 % af alle analyserede boringsindtag fra det nationale overvågningsprogram (GRUMO)<sup>1</sup>; i 12,9 % over grænseværdien (Thorling et al., 2016). Ofte er der tale om pesticider, der ikke længere anvendes, men man kan også finde pesticider, der er godkendt i dag. Gentagne fund af pesticider resulterer ofte i en regulering af deres anvendelse f.eks. i form af begrænsninger i brugen af stofferne. Risikoen for udvaskning af godkendte pesticider under regelret anvendelse afprøves rutinemæssigt i det af Miljøstyrelsen finansierede Varslingssystem for Pesticider (VAP) (Rosenbom et al., 2015). Det kan imidlertid ikke udelukkes, at der kan forekomme særlige geologiske og hydrologiske forhold, hvor selv godkendte og regulerede pesticider udvaskes til grundvandet. Derfor kan der være tvivl om, hvorvidt et pesticidfund skyldes tidligere anvendelse før en eventuel regulering af stoffet, eller om fundet er et resultat af den landbrugspraksis, der anvendes i dag. Endelig kan fund af pesticider i grundvandet skyldes udsivninger fra punktkilder såsom gamle lossepladser eller vaskepladser eller fra ikke regelret anvendelse (Tuxen et al., 2013; Milosevic et al., 2013). Der er derfor et stort behov for udvikling af metoder, der kan aldersdatere et givent pesticidfund for at afgøre, hvornår det er sivet ned til grundvandet.

Der findes i dag en række metoder til bestemmelse af grundvandets alder, forstået som den tid det tager fra vandet falder som regn på marken til det f.eks. når en drikkevandsboring. Disse metoder bygger på måling af særlige tracere, der i atmosfæren går i ligevægt med regnvandet. Ved at kombinere en sådan aldersdatering af grundvandet med et givent pesticidfund er det i princippet muligt at afgøre, hvornår det pågældende pesticid blev anvendt. De færreste pesticider bevæger sig dog med samme hastighed som vandet, men vil afhængig af deres sorptions-egenskaber være forsinkede i større eller mindre grad.

Der er udviklet metoder til datering af ungt grundvand (Alvarado et al., 2005; Newman et al., 2010), defineret som vand, der er infiltreret inden for de sidste 50 år, hvor især tritium/helium-3 ( $^3\text{H}/^3\text{He}$ ) og krypton-85 ( $^{85}\text{Kr}$ ) metoderne har vist sig velegnede. Gammelt grundvand, der her defineres som vand med aldre op til 1.000 år, kan dateres ved måling af henfald af argon-39 ( $^{39}\text{Ar}$ ), der dannes naturligt i atmosfæren (Loosli, 1983). Ved kombination af  $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $^{85}\text{Kr}$  og  $^{39}\text{Ar}$ -metoderne er det muligt at bestemme en aldersfordeling eller aldersprofil for vandet i tilfælde, hvor der er sket en blanding af ung og gammelt grundvand (Alvarado et al., 2007; Sueltenfuss et al., 2011). Lignende aldersprofiler kan også simuleres ved brug af partikelbanesimuleringer og grundvandsmodeller (Trolborg et al., 2008).

---

<sup>1</sup> Det skal bemærkes at GRUMO består af en del korte boringer, der almindeligvis har højere fundprocenter og dermed må formodes at bidrage til at den samlede fundprocent øges ift. grundvandet som helhed.

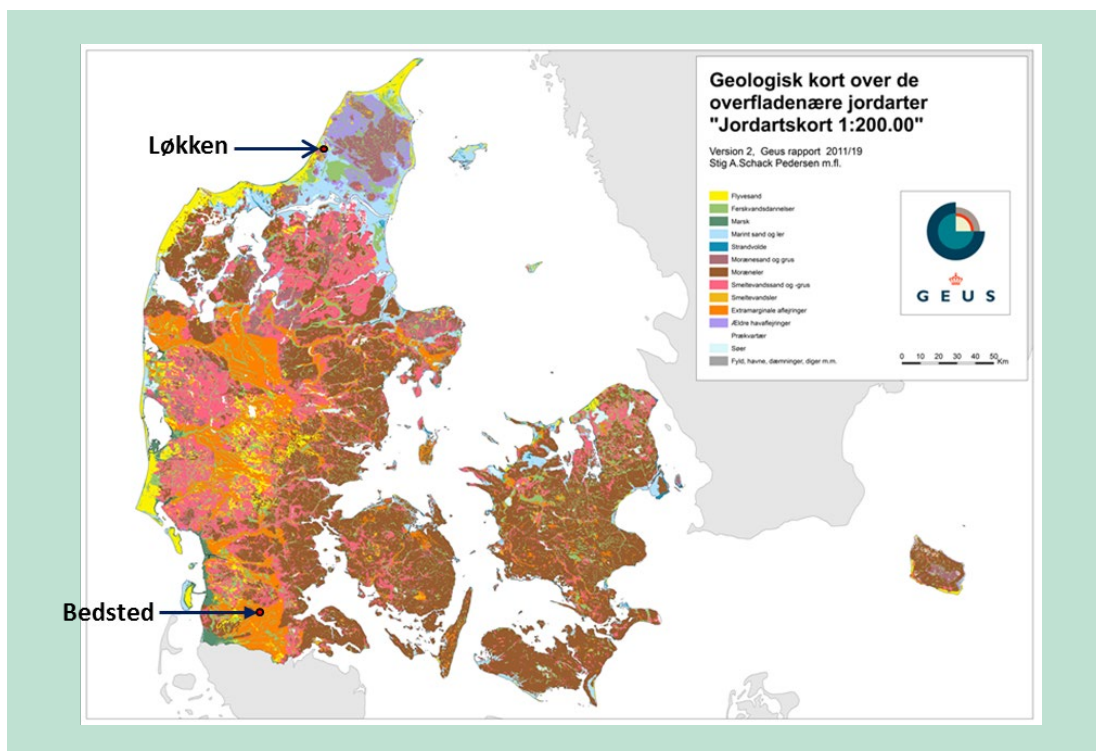
## 4.2 Formål

Projektets overordnede formål er at udvikle en metode, der gør det muligt, at afgøre om et givent pesticidfund skyldes tidligere landbrugspraksis eller er et resultat af stoffets anvendelse under den regulering, der er gældende i dag. Metoden er baseret på aldersdatering af grundvand og kobling af vandets alder til eventuelle fund af pesticider i en vandprøve. Finder man eksempelvis et pesticid i 15 år gammelt grundvand, vil det være muligt at afgøre, hvornår stoffet blev anvendt på marken, hvis man også har kendskab til stoffets sorptions- og nedbrydningssegenskaber. Der er blevet fokuseret på sandlokaliteter, da disse betragtes som de mest homogene, med ensartet geologi og derfor mere simple hydrologiske forhold.

Bentazon er blevet valgt som modelstof, da det er et eksempel på et pesticid, der senest blev reguleret i 1995-97, og hvor der er behov for mere viden om effekten af reguleringen på udvaskningen af stoffet til grundvandet. Bentazon har været brugt i Danmark siden 1974, og forbruget steg til et forbrug på 80-90 tons aktivstof per år indtil 1995. Herefter faldt forbruget til omkring 40 tons per år (Miljøstyrelsen 2013).

## 4.3 Valg af feltlokaliteterne Bedsted og Løkken

Indledningsvist blev der foretaget en gennemgang af danske vandværksboringer på sandlokaliteter, hvor der var rapporteret fund af bentazon, og efterfølgende blev tre lokaliteter udvalgt med i alt fire boringer, hvorfra der blev udtaget vandprøver til yderligere analyse for bentazon. På baggrund heraf af blev to lokaliteter udvalgt: Bedsted i Sønderjylland og Løkken i Nordjylland (Figur 4.1). Udvælgelsen af lokaliteter blev udførligt beskrevet i et tidligere notat til Miljøstyrelsen (se bilag 1). For begge områder gælder det, at der har været dyrket majs, hvor bentazon typisk anvendes.



**FIGUR.1** Jordartskort over Danmark, med angivelse af de to lokaliteter, Løkken og Bedsted.

Det har været hensigten, at den udviklede metode også skulle kunne anvendes i indvindingsboringer, der typisk er filtersat med lange filtre, og hvorfra der derfor indvindes blandingsvand fra forskellige dybder med forskellige aldre. Derfor er der udtaget prøver fra indvindingsboringerne ved Bedsted og Løkken ved brug af såkaldt separationspumpningsteknik, der gør det

muligt at udtage dybdespecifikke prøver også fra vandindvindingsboringer med lange filtersætninger (Nilsson et al., 1995).

## 4.4 Aldersdatering af grundvand

Datering af grundvandets alder anvendes i stigende grad som et værktøj til at forstå kilderne til grundvandsforureninger og deres historiske udvikling (Böhlke og Denver, 1995, Solomon et al., 1995, Visser et al., 2013, Hansen og Dam 2011, Åkesson et al., 2015). Ved alder forstås i denne sammenhæng tidspunktet fra vandet faldt som regn på marken, til det f.eks. når frem til en vandindvindingsboring. Efter at vandet har infiltreret den umættede zone og kommet under grundvandsspejlet vil det følge strømningsveje bestemt af geologien og tilførslen af vand ovenfra, hvilket betyder, at vandet typisk bliver ældre med dybden i grundvandsmagasinet. I homogene grundvandsmagasiner f.eks. sandmagasiner med ensartet geologi, forventes vandtransporten i magasinet at være relativ simpel med minimal opblanding af vand med forskellige aldre. I områder med mere kompleks geologi, f.eks. lerområder vil vandstrømningen også være mere kompleks, og der vil i højere grad forekomme opblanding af forskellige vandtyper. Grundvandsdatering har desuden været anvendt ved vurderinger af drikkevandsboringers sårbarhed overfor grundvandsforureninger og ved simuleringer af den tidlige udvikling af sådanne forureninger (Manning et al., 2005; Eberts et al., 2012; Aisopou et al., 2015).

Der findes flere forskellige sporstoffer (tracere), der kan anvendes til bestemmelse af alderen af en grundvandsprøve (datering). Til datering af ungt grundvand, der er infiltreret efter ca. 1950, og dermed kan være påvirket af menneskelig aktivitet i varierende grad, anvendes primært  $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , og forskellige CFC-gasser (Hinsby et al., 2001, 2007a, Newman et al., 2010). Måling af  $^3\text{H}/^3\text{He}$  forholdet er dog nok den mest udbredte og universelt anvendelige dateringsteknik (Newman et al., 2010), da  $^3\text{H}$  indbygges i vandmolekylet, og dermed ikke påvirkes af de fysisk-kemiske forhold i grundvandsmagasinerne. Metoden kan under optimale strømningsforhold datere grundvand med en usikkerhed på < 10 % (Solomon og Sudicky 1991).

Datering ved måling af  $^{85}\text{Kr}$  og CFC kan dog være et godt supplement til  $^3\text{H}/^3\text{He}$  datering, selvom de ikke indbygges i vandmolekylerne, men findes opløst i grundvandet. Koncentration af  $^{85}\text{Kr}$  og CFC i atmosfæren (som indgår ligevægt med det infiltrerende regnvand) er dog ikke så veldokumenteret som  $^3\text{H}$ , og der er derfor generelt større usikkerheder forbundet med  $^{85}\text{Kr}$  dateringer. Flere undersøgelser har imidlertid vist, at der kan opnås sammenlignelige resultater, når  $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $^{85}\text{Kr}$  og CFC dateringer holdes op mod hinanden (Ekwurzel et al., 1994; Alvarado et al., 2005; Hinsby et al., 2007a). CFC-gasserne anvendes dog primært til datering af iltet (aerob) grundvand, idet de nedbrydes under iltfrie (anaerobe) forhold (Hinsby et al., 2007b, Sebol et al., 2007).

Da grundvandsmagasinerne ved både Bedsted og Løkken er anaerobe (se kapitel 7), er grundvandet primært blevet dateret ved måling af  $^3\text{H}/^3\text{He}$  og  $^{85}\text{Kr}$ . Der er dog foretaget enkelte målinger af  $^{39}\text{Ar}$ , der med en halveringstid på 269 år kan anvendes til datering af gammelt grundvand med aldre fra ca. 100 til 1000 år.  $^{39}\text{Ar}$ -målinger kan desuden afsløre, om en vandprøve er tilført gammelt vand, og dermed er en blanding af vandtyper med forskellige aldre (Jasechko, 2016).  $^{39}\text{Ar}$ -analyser kan desuden indgå i modelsimuleringer, hvor blandede vandprøvers aldersfordeling beskrives (e.g. Eberts et al., 2012). Sådanne modelsimuleringer er nærmere beskrevet i kapitel 12.

Nedenfor gives korte beskrivelser af de forskellige dateringsmetoder

### 4.4.1 $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$

$^3\text{H}$ -indholdet i nedbøren steg i 60'erne som følge af atomprøvesprængninger i atmosfæren, og det har givet en meget velegnet tracer, der kan anvendes til datering af specielt ungt grundvand. På grund af stoffets henfald (halveringstid på 12,4 år) og spredning (dispersion) i magasinerne, er det i dag vanskeligt at identificere 60'ernes  $^3\text{H}$ -optimum og relatere dette til en speci-

fik alder. Men det er muligt at datere grundvandet ved måling af  $^3\text{H}$ -indholdet og dets henfald til  $^3\text{He}$ . Det anses som en stor fordel, at  $^3\text{H}$  indbygges i vandmolekylerne, og at traceren derfor ikke er påvirket af grundvandsmagasinerne geokemiske forhold. Ulemperne ved metoden er, at der kræves avanceret analyseudstyr, at den er relativt dyr at udføre, og at henfaldet til  $^3\text{He}$  bestemmes efter inkubationen af prøven i 3-6 måneder. Samlet set betyder dette, at det tager lang tid, før der foreligger et resultat.

#### 4.4.2 $^{85}\text{Kr}$

Ungt grundvand kan også dateres ved at måle koncentrationen af den radioaktive gas  $^{85}\text{Kr}$ , der som følge af udslip fra atomkraftværker i perioden fra 1960 til i dag har vist stigende koncentrationer i atmosfæren. Koncentrationen af  $^{85}\text{Kr}$  i det infiltrerende grundvand vil være i ligevægt med atmosfærekoncentrationen, og derfor kan man bestemme alderen af en given grundvandsprøve ud fra indholdet af  $^{85}\text{Kr}$ . Da  $^{85}\text{Kr}$  koncentrationen i grundvandet er meget lille, er man nødsaget til at opsamle  $^{85}\text{Kr}$  fra en meget stor vandmængde ( $2\text{ m}^3$ ).  $^{85}\text{Kr}$  koncentrationen bestemmes ud fra stoffets henfald, og selvom  $^{85}\text{Kr}$  har en relativ kort halveringstid (10,37 år), kræves der en meget lang måletid for at opnå en sikker aldersdatering. Disse forhold gør, at den samlede analysetid bliver meget lang.

#### 4.4.3 $^{39}\text{Ar}$

$^{39}\text{Ar}$  dannes i meget lave koncentrationer ved kosmisk stråling i atmosfæren, og med en halveringstid på 269 år er det en velegnet tracer til bestemmelse af gammelt grundvand med aldre fra ca. 100 til 1000 år. Ligesom for  $^{85}\text{Kr}$  er man nød til at opsamle  $^{39}\text{Ar}$  fra en stor vandmængde. Sammen med måling af  $^3\text{H}/^3\text{He}$  og  $^{85}\text{Kr}$  kan  $^{39}\text{Ar}$  koncentrationen afklare, om der er infiltreret gammelt vand til en indvindingsboring. Gammelt vand vil typisk kun indeholde  $^{39}\text{Ar}$ , og blandes det med ungt vand, vil det medføre fortynding af de øvrige tracere.

#### 4.4.4 CFC

Ungt grundvand kan også bestemmes ved CFC metoden, der udnytter, at koncentration af CFC gasser (chloro-fluoro-carbon gasser), har været konstant stigende i atmosfæren i perioden fra 1940-1995 (Busenberg og Plummer, 1992). CFC-gasserne i atmosfæren er i ligevægt med regnvandet og ved at måle koncentrationerne af gasserne i grundvandet, kan man beregne grundvandets alder. De sidste 20 år har koncentrationen af CFC gasser i atmosfæren dog været faldende, hvilket vanskeliggøre en præcis aldersdatering af grundvand i dag. Det har desuden vist sig, at flere af CFC-gasserne nedbrydes under iltfrie (anaerobe) forhold, hvilket yderligere har vanskeliggjort datering af specielt anaerobe grundvandsmagasiner (Hinsby, 2007a). I dette projekt var det oprindeligt planlagt at anvende CFC-dateringer i de afsluttende undersøgelser, hvor koblingen af pesticidfund og aldersdatering blev valideret. På grund af ovenstående blev det imidlertid besluttet i stedet at anvende  $^3\text{H}/^3\text{He}$  dateringer, som i de øvrige undersøgelser.

#### 4.4.5 TracerLPM

$^3\text{H}$ -,  $^3\text{He}$ -,  $^{85}\text{Kr}$  og  $^{39}\text{Ar}$  egner sig som nævnt hver især til datering af vand med forskellige aldre. Alligevel kan det i mange tilfælde være hensigtsmæssigt at analysere dateringerne samlet, da man dermed kan få et bud på en aldersfordeling af en given vandprøve. Den Amerikanske Geologiske Undersøgelse (USGS) har udviklet et særligt program benævnt TracerLPM, der kan analysere resultater fra brug af forskellige tracere, hvorved der fås en aldersfordeling, og dermed en forståelse af i hvor høj grad prøven er en blanding af vand med forskellige aldre.

#### 4.4.6 Partikelbanesimuleringer

En helt anden tilgang til aldersdatering er at udføre såkaldte partikelbanesimuleringer, der er en modelbaseret analyse af aldersfordelingen i f.eks. en indvindingsboring. Ved simuleringerne indgår områdets geologiske forhold i en modelberegning af såkaldte partikelbaner i grundvandsmagasinet. Et antal arbitrære partikler, repræsenterende et stof f. eks. bentazon eller et vandmolekyle 'slippes løs' i modellen, hvorved stoffets opholdstid langs, de forskellige parti-

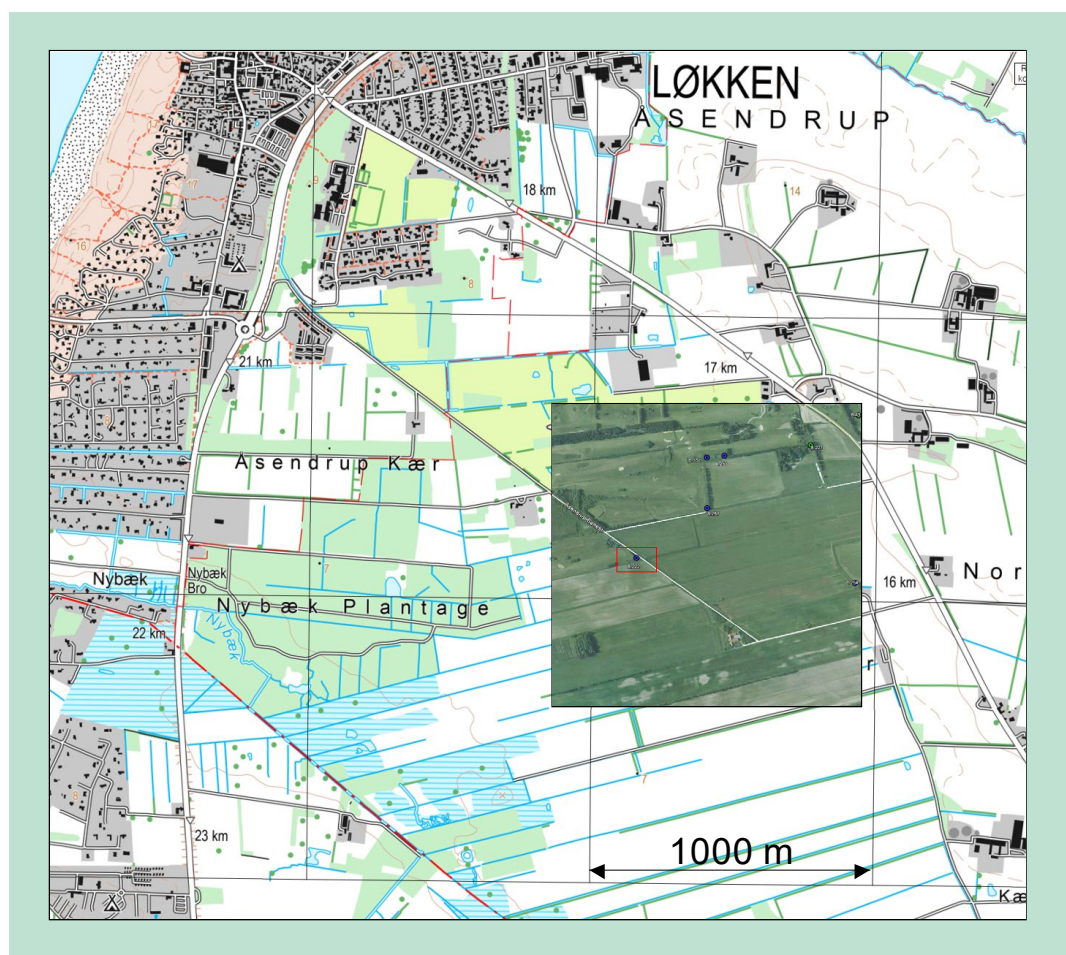
kelbaner bestemmes. Som resultat fås en aldersfordeling af vandet, som kan sammenlignes med en aldersfordeling fra en TracerLPM-modellering.

## 5. Prøvetagning og metode

Der blev udtaget dybdespecifikke prøver fra indvindingsboringerne ved brug af separationspumpningsteknik, og der blev etableret rammeboringer, hvorfra der også kunne udtages vandprøver.

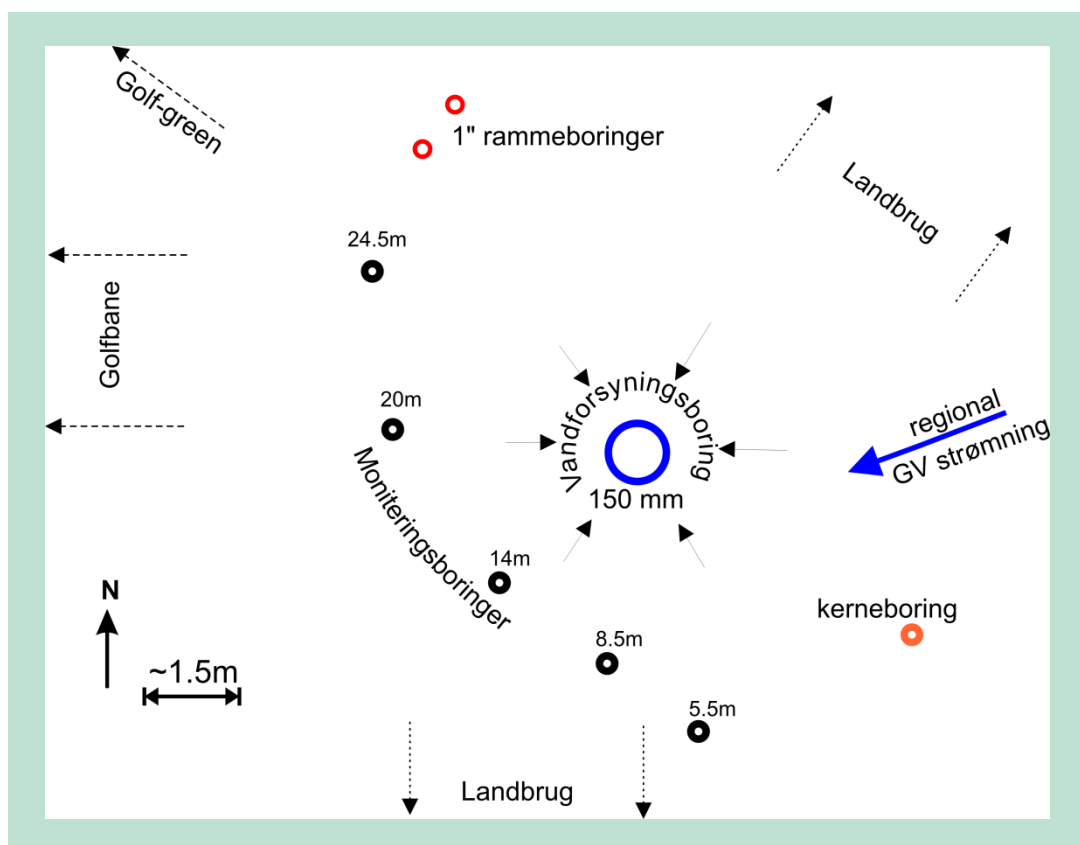
### 5.1 Lokalisering af etablerede boringer ved Løkken og Bedsted

Der blev udtaget dybdespecifikke prøver ved separationspumpning fra indvindingsboringerne DGU 8.222 og DGU 159.1033 fra henholdsvis Løkken og Bedsted (Figur 5.1 og Figur 5.3). Derudover blev der etableret en række monitoringsboringer og boringer med permanente filtre, hvorfra der kunne udtages vandprøver. Den relative placering af de eksisterende indvindingsboringer og nye boringer etableret ved henholdsvis Løkken og Bedsted fremgår af Figur 5.2 og Figur 5.4.



**FIGUR 5.1.** Topografisk kort med angivelse af vandforsyningsboring DGU 8.222 (rød firkant) ved Løkken.



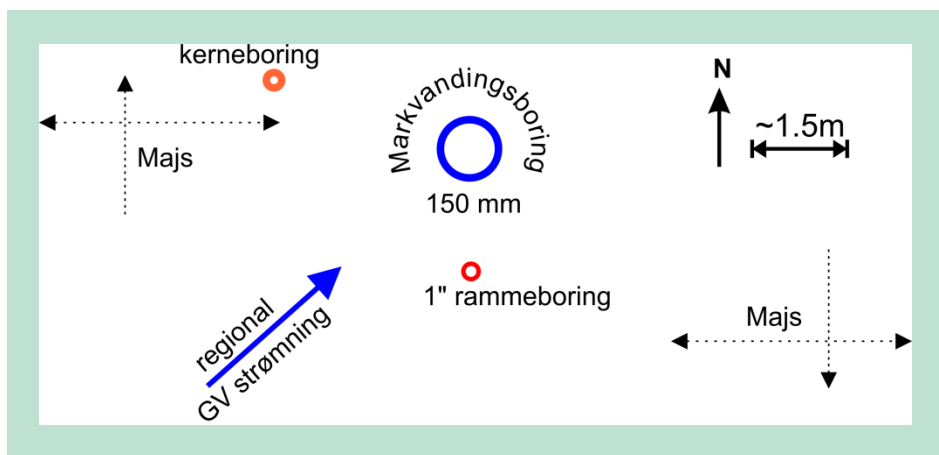


**FIGUR 5.2.** Vandforsyningsboring DGU 8.222 ved Løkken med omgivende arealanvendelse på det tidspunkt prøverne blev udtaget. Den relative placering af rammeboringer og kerneboring (røde cirkler) samt moniteringsboringer med permanente filtre (sorte cirkler) og deres dybde er også skitseret. Endelig er den regionale grundvandsstrømningsretning vist. Bemærk skalaen.



**FIGUR 5.3** Topografisk kort med angivelse af Markvandingsboring DGU 159.1033 (rød firkant) ved Bedsted.





**FIGUR 5.4** Markvandsboring DGU 159.1033 ved Bedsted med omgivende arealanvendelse på det tidspunkt prøverne blev udtaget. Den relative placering af rammeboringer og kerneboring (røde cirkler) samt monitoringsboringer med permanente filtre (sorte cirkler) og deres dybde er også skitseret. Endelig er den regionale grundvandsstrømningsretning vist. Bemærk skalaen.

## 5.2 Prøvetagning ved separationspumpning

Prøvetagning ved separationspumpning er en teknik, der gør det muligt at udtage vandprøver i bestemte dybder fra boringer med lang filtersætning, uden at der sker en opblanding af vandet fra hele filtersætningen (Nilsson et al., 1995). Ved prøvetagningen placeres to kontrolpumper i henholdsvis toppen og bunden af boringen. Når der pumpes, kontrolleres strømmingen i boringen, den omkringliggende gruskastning og den nærliggende del af grundvandsmagasinet, således at der dannes et vandskel mellem de to pumper. Den tredje pumpe, prøvetagningspumpen, placeres i vandskellet, og når der pumpes med en lille ydelse sammenlignet med kontrolpumpernes ydelser, vil der dannes to nye vandskel, et lidt over og et lidt under prøvetagningspumpen. Afstanden mellem disse to vandskel er prøvetagningsintervallet. Ved at regulere på de to kontrolpumpers ydelser kan vandskellet mellem dem, og dermed prøvetagningsintervallet, placeres forskellige steder i boringen. Vandskellets placering kan bestemmes ved brug af en flowlog, der viser den kumulative indstrømning i boringen nedefra og op under pumpning, eller vandskellet kan fastlægges direkte med et instrument, der bestemmer strømmingens retning. I dette projekt er der anvendt et Heat Pulse Flow Meter (HPFM) fra Robertson GeologGeologing. Princippet er, at en lille mængde vand i HPFM'et opvarmes med en varmetråd, og tiden, til det opvarmede vand passerer en temperaturføler over eller under varmetråden, registreres. Prøvetagningsintervallets størrelse bestemmes af ydelsen på prøvetagningspumpen, men da det var nødvendigt at udtage ret store vandmængder,  $\sim 2 \text{ m}^3$  for at have gas nok i prøverne til  $^{85}\text{Kr}$  og  $^{39}\text{Ar}$  dateringerne, blev der typisk pumpet med en ydelse på ca. 5-10 % af kontrolpumpernes samlede ydelse. Dette betyder, at prøverne fra separationspumpningen er taget fra et lille dybdeinterval hvis størrelse blev skønnet ud fra flowlogdata. Prøver fra toppen og bunden af boringen blev taget ved en lav pumpeydelse enten fra en MP1 pumpe eller fra kontrolpumpen placeret i henholdsvis toppen og bunden af boringen, mens de andre pumper kørte med høj ydelse. Ved Bedsted udgjorde ydelsen på pumpen brugt til top og bundprøverne ved prøvetagningen henholdsvis 10% og 6% af den samlede ydelse, mens de udgjorde 24% og 37% af den samlede ydelse ved Løkken. Denne høje ydelse kunne potentielt være problematisk, men på grund af stor indstrømning i toppen og bunden af boringen i Løkken, skete indstrømningen til prøvetagningspumperne i top og bund, bestemt med HPFM over relativt korte intervaller. Topprøven fra Løkken repræsenterer således intervallet 13-15,8 mut og bundprøven intervallet fra et sted under 24 til 25 mut. Prøverne blev generelt udtaget efter, at der var konstateret konstante værdier for den elektriske ledningsevne,  $\text{O}_2$  og pH fra elektroder monteret i flowceller efter pumpen.

### 5.3 Prøvetagning fra rammeboringer og permanente filtre

Intentionen med rammeboringerne ved Bedsted og Løkken var at underbygge resultaterne fra separationspumpningen, og de er derfor placeret så tæt på den eksisterende boring som muligt. Ved Bedsted var afstanden kun ca. 1,5 m, mens det ved Løkken var nødvendigt at placere boringerne i en afstand af ca. 8 meter. Rammeboringerne består af 1" galvaniserede vandrør i 2 m længder samlet med muffer og med et 15 cm filter for enden. Filteret bankes ned til prøvetagningsdybden med en elektrisk hammer. Prøverne blev taget med en peristaltisk pumpe efter at der var konstateret konstante værdier for den elektriske ledningsevne, O<sub>2</sub> og pH fra elektroder monteret i flowceller efter pumpen.

Da det ikke var muligt at ramme rør ned under 16 mut med håndbåret udstyr ved Løkken, blev der installeret fem nye permanente filtre i 5 niveauer ved nedramning af 3" rør ved hjælp af en Geoprobe. Prøverne herfra er udtaget med en MP1 pumpe efter at der var konstateret konstante værdier for den elektriske ledningsevne, og pH som beskrevet ovenfor.

### 5.4 Prøvetagning af sedimenter til sorptions og nedbrydningsforsøg

I oktober 2014 blev der udtaget jordkerner ned til ca. 10 m ved boring 8.222 i Løkken (figur 5.5). Kernerne blev i felten pakket ind i aluminiumstape, således at de kunne opbevares i kølerum uden at blive iltet. Som det også ses af Figur 5.5, var der flere tilfælde af mørk jord i profilet ned til i hvert fald 5 meters dybde.



**FIGUR 5.5.** Sedimenter fra Løkken lokaliteten. A: Øverste jordlag B: Borekerner C: Borekerner indpakket i aluminiumstape for at holde dem iltfrie. Bemærk det mørke lag (55-65 cm dybde) i bunden af udgravningen (A)

Samtidig med kerneudtagningen blev der udtaget jordprøver fra de øverste 70 cm på marken ca. 15 m opstrøms boring 8.222 (Figur 5.2). Der blev udtaget jord fra A-horisonten (2-7 cm dybde), en lysegul horisont umiddelbart under denne (45-50 cm) samt fra en mørk tørveagtig horisont herunder (55-65 cm). Den mørke horisont lå lige under grundvandsspejlet og lugtede kraftigt af svovlbrinte, hvilket tyder på, at jorden er anaerob i denne dybde. Det vides imidlertid ikke, hvor udbredt det mørke lag er horisontalt, og dermed om der generelt råder iltfrie forhold i den øverste del af grundvandsmagasinet i området.

I Bedsted blev der i april 2015 udtaget en kerne ned til 17 meters dybde (Figur 5.6A). I modsætning til i Løkken observeredes der ikke organiske lag i profilet. Fra 1 meter og ned var der

sand af forskellig grovhed, som fra grundvandsspejlet i ca. 2,5 m dybde og ned var gråt og sandsynligvis anaerobt. Den øverste meter var særlig, idet der under pløjelaget (øverste 25-30 cm) var et meget hårdt lag ned til ca. 1 m bestående af mørkt sammenkittet grus og sand. Dette lag kunne minde om et al-lag med udfældede humusstoffer og jern/aluminium-oxider, men uden en overliggende udvaskningshorisont (Figur 5.6B). Stikprøver viste, at laget havde en vis udbredelse, men at det ikke kunne findes alle steder i området. Profilbeskrivelse for de to ker ner i Løkken og Bedsted ses i Figur 6.1.



**FIGUR 5.6.** Prøvetagning ved Bedsted. A: Udtagning af sedimentkerner, B: Udgravninger hvorfra der blev udtaget overfladenære prøver

**TABEL 5.1** Oversigt over jorde fra Løkken, boring 8.222 samt Bedsted, boring 159.1033, anvendt i sorptions- og nedbrydningsforsøg.

| Jord nr. | Lokalitet           | Dybde (cm) | LOI <sup>a</sup> (%) | Vandforhold | Inkubationsmetode <sup>b</sup> |
|----------|---------------------|------------|----------------------|-------------|--------------------------------|
| 1        | Løkken              | 2-7        | 3,0                  | umættet     | 1                              |
| 2        | Løkken              | 45-50      | 0,4                  | umættet     | IB                             |
| 3        | Løkken              | 55-65      | 80                   | mættet      | 2 (1)                          |
| 4        | Løkken              | 255-270    | 3,0                  | mættet      | IB                             |
| 5        | Løkken              | 400-440    | 0,4                  | mættet      | 2 (1)                          |
| 6        | Bedsted             | 5-10       | 9,9                  | umættet     | 1                              |
| 7        | Bedsted             | 40-50      | 4,7                  | umættet     | 1                              |
| 8        | Bedsted             | 60-70      | 3,0                  | umættet     | 1                              |
| 9        | Bedsted             | 80         | 1,8                  | umættet     | 1                              |
| 10       | Bedsted             | 100        | 0,6                  | umættet     | 1                              |
| 11       | Bedsted             | 200        | 0,6                  | mættet      | 2                              |
| 12       | Bedsted             | 900        | 0,9                  | mættet      | 2                              |
| 13       | Bedsted             | 1400       | 2,6                  | mættet      | 2                              |
| 14       | Fl Bæk <sup>c</sup> | 5-20       | 3,3                  | mættet      | IB                             |

<sup>a</sup> = glødetab; <sup>b</sup> = inkubationsmetode anvendt i nedbrydningsforsøg (se afsnit 8.3.1); IB = Nedbrydning ikke bestemt. <sup>c</sup>Fl Bæk = Prøve fra Fladerne Bæk, Karup, Jylland medtaget til sammenligning (Figur 8.7).

## 5.5 Sorption og nedbrydning

### 5.5.1 Sorption

Bentazons sorption til sedimenterne blev bestemt i 12 ml glasrør tilsat 1,5-6 gram sediment, der var fugtet med en  $\text{NaN}_3$ -opløsning for at stoppe mikrobiologisk aktivitet. Efter et døgn tilsattes forskellige koncentrationer af radioaktivt mærket (benzen-ring- $^{14}\text{C}$ ) bentazon opløst i en 10 mM calciumklorid ( $\text{CaCl}_2$ ) opløsning, og glasrørene roteredes derefter i 24 timer, for at ligevægt mellem sorberet og opløst bentazon kunne indstille sig (Figur 5.7). Ved prøvetagningen centrifugeredes glasrørene, og radioaktiviteten i glasrørene blev bestemt ved væskescintillationstælling (LSC). Sorptionen blev herefter bestemt som fordelingskoefficienten ( $K_d$ , bentazonkoncentration i jord/bentazonkoncentration i vand). I tilfælde, hvor sorption til samme jord blev bestemt ved flere koncentrationer, blev data endvidere fittet til Freundlich-isotermen

$$C_s = K_F \times C_w^n,$$

hvor  $C_s$  er koncentrationen i jorden,  $C_w$  er koncentrationen i vandet,  $K_F$  er Freundlich-koefficienten og  $n$  er eksponenten, der angiver koncentrationsafhængigheden.

Bentazons sorptionskinetik blev bestemt ved gentagne gange at udtage et lille væskevolumen fra det samme rør og analyse ved LSC. Ved de efterfølgende beregninger af sorptionskinetikken korrigeredes for væskeudtagningen. Bentazons desorption, blev efterfølgende bestemt ved fjernelse af supernatanten og gentilsætning af frisk 10 mM  $\text{CaCl}_2$  opløsning. Herefter roteredes rørene igen, og der blev udtaget nye prøver til LSC.

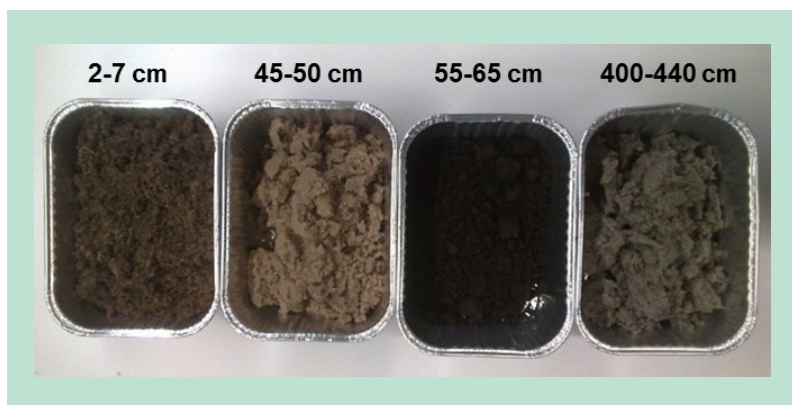


FIGUR 5.7. Bestemmelse af sorption - rotation af sorptionsrør

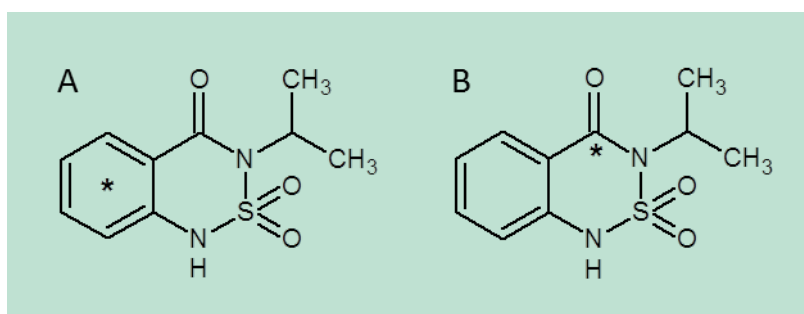
### 5.5.2 Nedbrydning og mineralisering

Bentazons nedbrydning og mineralisering blev bestemt i følgende jorde fra Løkken: A-horizonten (2-7 cm), det mørke lag (55-65 cm) samt en dyb prøve (400-440 cm) udtaget i den lysegrå del af kernen (Figur 5.8, Tabel 5.1). Jordprøverne blev inden brug homogeniseret let med ske, og de største rødder og sten blev fjernet. Til forsøgene blev anvendt to typer  $^{14}\text{C}$ -mærket bentazon med det radioaktive C-atom placeret enten i den aromatiske ring eller i carbonyl-gruppen (Figur 5.9). Afhængig af dybden og de naturlige vandforhold (mættet, umættet) blev der anvendt to forskellige metoder, begge udført i mørke ved 10 °C (Figur 5.10):

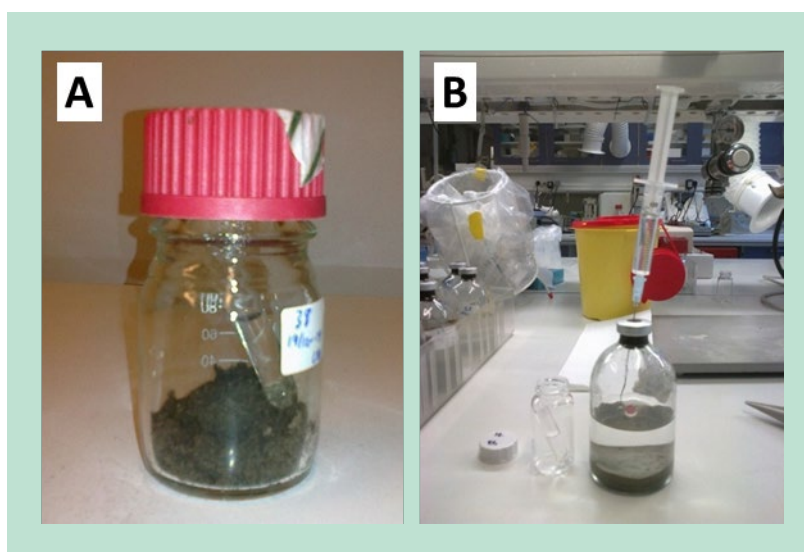




**FIGUR 5.8.** Jorde fra Løkken-lokaliteten: Tre topjorde samt en prøve fra 400-440 cm



**FIGUR 5.9** Ringmærket (A) og carbonylmærket (B)  $^{14}\text{C}$ -bentazon. Placering af  $^{14}\text{C}$  i molekylet er markeret med en stjerne.



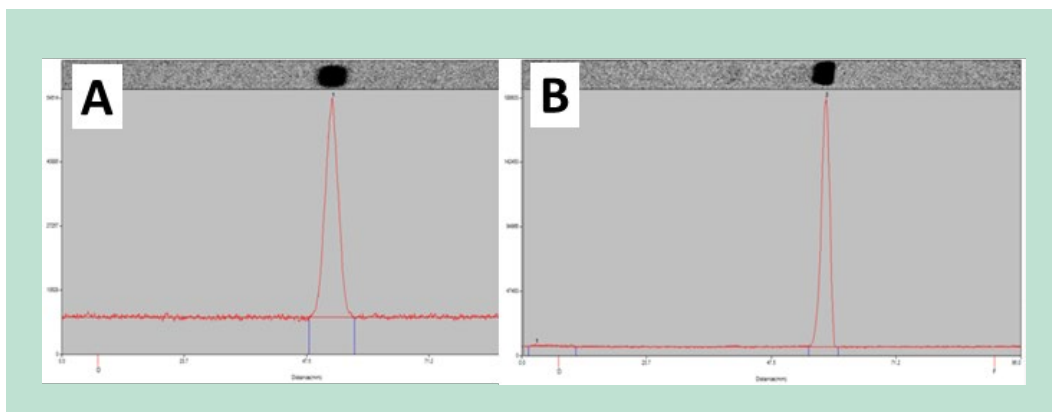
**FIGUR 5.10** Forsøgsopstilling til bestemmelse af nedbrydning og mineralisering af bentazon. A: Aerob mineralisering under umættede vandforhold (metode 1); B: Aerob og anaerob mineralisering under mættede vandforhold (metode 2).

1. *Aerob mineralisering under umættede vandforhold.* Jordene fra A-horisonten (25 g) blev overført til 100 ml flasker og tilsat  $^{14}\text{C}$ -bentazon svarende til en pesticidkoncentration på ca. 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (ca. 5  $\mu\text{g}/\text{l}$  i jordvæsken). Et lille reagensglas med en alkalisk opløsning ( $\text{NaOH}$ ) blev placeret i flaskerne for at opfange den ved mineraliseringen dannede radioaktivt mærkede kuldioxid ( $^{14}\text{CO}_2$ ; figur Figur 5.10A). Til bestemte tidspunkter blev opløsningen udskiftet, og radioaktiviteten bestemt ved LSC. En enkelt jordprøve tilsattes desuden en høj pesticidkoncentration på 7  $\text{mg}/\text{kg}$  for at bestemme pesticidkoncentrationens betydning for mineraliseringsskinetikken.

*Aerob og anaerob mineralisering under mættede vandforhold i lukkede serumflasker* (Figur 5.10B). 25 g jord fra 55-65 cm og 400-440 cm blev overført til 100 ml serumflasker og tilsat 50 ml kunstigt grundvand og  $^{14}\text{C}$ -bentazon til en koncentration på ca. 3  $\mu\text{g/L}$ . Kunstigt grundvand blev fremstillet ud fra en 10 mM natriumcarbonat-buffer indstillet med HCl til pH 7,1 og tilsat 50  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{KNO}_3$ , 240  $\text{mg L}^{-1}$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 50  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 13  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Til 1 L kunstigt grundvand blev tilsat 0,1 mL af en spormetalopløsning indeholdende 2,86  $\text{g L}^{-1}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 1,54  $\text{g L}^{-1}$   $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0,039  $\text{g L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,021  $\text{g L}^{-1}$   $\text{ZnCl}_2$ , 0,041  $\text{g L}^{-1}$   $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0,025  $\text{g L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Efter autoklavering blev 1 mL  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5  $\text{g L}^{-1}$ ) tilsat ved filtrering gennem et 0,2  $\mu\text{m}$  sterilt filter. I de anaerobe inkubationer blev  $\text{KNO}_3$  erstattet med KCl,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  med  $\text{NH}_4\text{Cl}$  og  $\text{MgSO}_4$  med  $\text{MgCl}_2$ , alle tilsat i samme molære koncentration som kationerne. Ved prøvetagningen blev udtaget lidt væske, der blev forsuret for at frigive  $^{14}\text{CO}_2$ , der efterfølgende blev opsamlet og kvantificeret ved LSC. Tilbageværende  $^{14}\text{C}$  i væsken blev ligeledes kvantificeret ved LSC. Afslutningsvis kvantificeredes evt. dannede nedbrydningsprodukter i væsken ved tyndtlagskromatografi (TLC). Forsøget blev opsat som duplikater, og for hver jordtype blev opsat flasker både med ring- og carbonyl mærket bentazon. Aerob nedbrydning blev bestemt ved tilsætning af ilt, mens anaerob nedbrydning blev bestemt ved henholdsvis tilsætning (potentielt sulfatreducerende forhold) og fravær (potentielt methanogene forhold) af sulfat.

#### TLC-metode

Efter afslutning af forsøget (dag 109 for metode 1 og dag 83 for metode 2) blev evt. dannede nedbrydningsprodukter bestemt ved TLC. Jorden ekstraheredes enten med sur metanol (metode 1) eller fastfaseekstraktion (metode 2), og bentazon og evt. dannede nedbrydningsprodukter i ekstraktet blev koncentreret ved inddampning. Det blev også forsøgt at ekstrahere eventuelle nedbrydningsprodukter bundet til jorden først med sur metanol og dernæst acetone. Der blev anvendt to TLC-metoder (normal-fase og omvendt-fase, figur 5.11), for at minimere risikoen for at nedbrydningsprodukter med samme retentionsfaktor som bentazon ikke opdages. Begge metoder viste tydelig eluering af bentazon med skarpe toppe (Figur 5.11).



**FIGUR 5.11** Tyndtlagskromatogrammer af bentazon efter opkoncentrering af vandprøve med fast-fase ekstraktion. A: Omvendt fase TLC-metode; B: Normal fase TLC-metode.

## 5.6 Kemiske analyser

Elektriske ledningsevne, pH og for nogle prøver også opløst  $\text{O}_2$  blev bestemt på lokaliteterne ved brug af flowceller med elektroder. Vandprøver til bestemmelse af anioner og ammonium blev lagt på is i felten og indenfor 12 timer frosset indtil analyse ved henholdsvis ionkromatografi, og flow injection analyse (FIA). Prøver til bestemmelse af kationer blev i felten filtreret før eksponering for atmosfæren og i laboratoriet forsuret med 1 %  $\text{HNO}_3$  inden analyse med ICP-MS. Alkalinitet blev tilsvarende bestemt på vandprøver der var filteret i felten ved Gran titrering med saltsyre direkte i den 20 ml vial prøverne var blevet filtreret ned i. Glødetab blev bestemt som vægttabet ved opvarmning af de tørrede prøver til 550  $^{\circ}\text{C}$ .

Prøver til bentazon-bestemmelse blev udtaget i 1-l glasflasker og opbevaret koldt og mørkt. Bestemmelsen blev udført hos Eurofins Miljø A/S, Vejen ved brug af fastfaseekstraktion efterfulgt af LC-MS-MS-analyse. Eurofins Miljø A/S er akkrediteret til bestemmelse af bentazon-koncentrationer ned til 0,01 µg/l, men vurderer at de kan bestemme koncentrationer helt ned til 0,001 µg/l. Vi har i det efterfølgende valgt at rapportere koncentrationer helt ned til 0,001 µg/l, selvom de helt lave værdier kan være forbundet med en lidt større målesikkerhed.

## 5.7 Tracerdateringer af grundvand

### 5.7.1 Dateringsprogram, prøvetagning og analyse.

Der blev udført aldersdateringer af grundvand fra indvindingsboring 159.1033 og 8.222 fra henholdsvis Bedsted og Løkken. Vandprøverne blev udtaget ved separationspumpning, og der blev samtidigt udtaget prøver til analyse for bentazon og generel vandkemi (se kapitel 7). Ved Løkken blev der også udtaget prøver til datering fra små etablerede rammeboringer og fra fem monitoringsfiltre (63 mm) etableret i en halvcirkel omkring boring 8.222 (Figur 5.2). Boringer og filtre blev renpumpet inden prøvetagningen, og først efter at pH, ledningsevne (EC), ilt ( $O_2$ ) og temperatur havde stabiliseret sig, blev vandprøverne udtaget i følgende rækkefølge: 1) generel kemi, 2) bentazon 3)  $^{85}Kr$  og  $^{39}Ar$  og 4)  $^3H/^3He$ . Prøverne til  $^{85}Kr$ - og  $^{39}Ar$ -datering kræver særligt udstyr og derfor deltog instituttet, der gennemførte analyserne i prøvetagningen (Climate and Environmental Physics, University of Bern, [www.climate.unibe.ch](http://www.climate.unibe.ch)). Prøvetagningen til  $^3H/^3He$ -datering kræver ligeledes specialudstyr i form af særlige diffusionstætte kobber-rør, der lukkes på stedet, og hvori vandprøverne opbevares. Kobberrørene leveres inden prøvetagningen af instituttet, der udfører analyserne (Helium isotope studies (helis), University of Bremen, [www.noblegas.uni-bremen.de](http://www.noblegas.uni-bremen.de)). Figur 5.12 og Figur 5.13 viser prøvetagning til  $^{85}Kr$ ,  $^{39}Ar$  og  $^3H/^3He$ -datering.

### 5.7.2 Antagelser og metoder anvendt ved beregning af grundvandsaldr.

Almindeligvis angives grundvandsaldr som en enkelt middelgrundvandsaldr for den oppumpede vandprøve. Denne aldr beregnes på baggrund af målte tracerkoncentrationer (f.eks.  $^3H/^3He$ ) i grundvandet og under antagelse af stempelstrømning, dvs. strømning hvor vandet følger strømningsslinjer i grundvandet, uden at der tages højde for dispersion og opblanding i grundvandsmagasinet eller boringens filter. I homogene overfladenære grundvandsmagasiner, hvor prøverne f.eks. er udtaget fra monitoringsboringer med korte filtre (< 1m), er denne antagelse ofte rimelig. Dateringerne bliver imidlertid mere upræcise, når prøverne udtages fra længere filtre og på større dybde. Dette skyldes, at grundvandets aldr varierer med dybden, og at vandet fra lange filtre derfor typisk består af blandinger af vand med forskellige aldre (se f.eks. Eberts et al., 2012).



**FIGUR 5.12** Tekniker og PhD studerende fra Climate and Environmental Physics, University of Bern ved opstilling til prøvetagning af de radioaktive ædelgasser  $^{85}\text{Kr}$  og  $^{39}\text{Ar}$  fra boring 8.222 i Løkken. Apparatet afgasser 2-4 m<sup>3</sup> grundvand før der er indsamlet tilstrækkelige mængder gas til måling af  $^{85}\text{Kr}$  og  $^{39}\text{Ar}$ .



**FIGUR 5.13** GEUS-tekniker ved opstilling til prøvetagning af grundvand til  $^3\text{H}/^3\text{He}$  datering fra boring 159.1033 ved Bedsted. Dateringerne blev udført af Helium isotope studies (helis), University of Bremen. Prøverne blev udtaget i lange diffusionstætte kobberrør.

I kapitel 9 estimeres grundvandsaldre for hver af de anvendte tracere under antagelse af stem-pelstrømning og i kapitel 11 bruges tracerdateringerne som input til TracerLPM modellering således at der fås en aldersfordeling af vandprøverne. Disse beregninger blev udført ved brug af programmet TracerLPM, (Jurgens et al., 2012, 2016), udviklet af den Amerikanske Geologiske Undersøgelse (USGS) (se også kapitel 11).

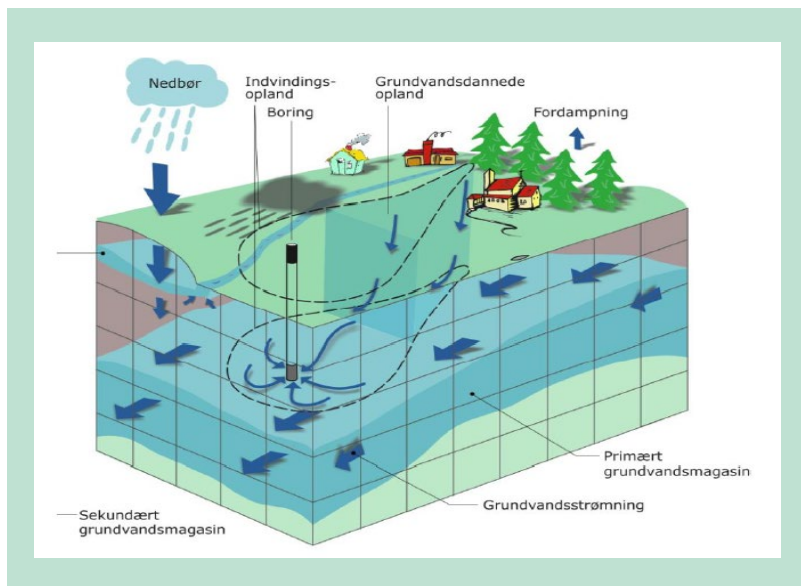
## 5.8 Partikelbanesimuleringer

Partikelbanesimuleringer for Bedsted og Løkken lokaliteterne er udført ved brug af henholdsvis de hydrologiske grundvandsmodeller, MIKE SHE og GMS. Disse modelsystemer beskrives nedenfor for at give en forståelse af modellernes potentiale, således at resultaterne af simuleringerne bedre kan vurderes. For mere udførlige modelbeskrivelser henvises til modeldokumentationen for Bedsted og Løkken udarbejdet af Alectia (2010a, 2010b, 2010c, 2010d) og Hansen & Dam (2011).



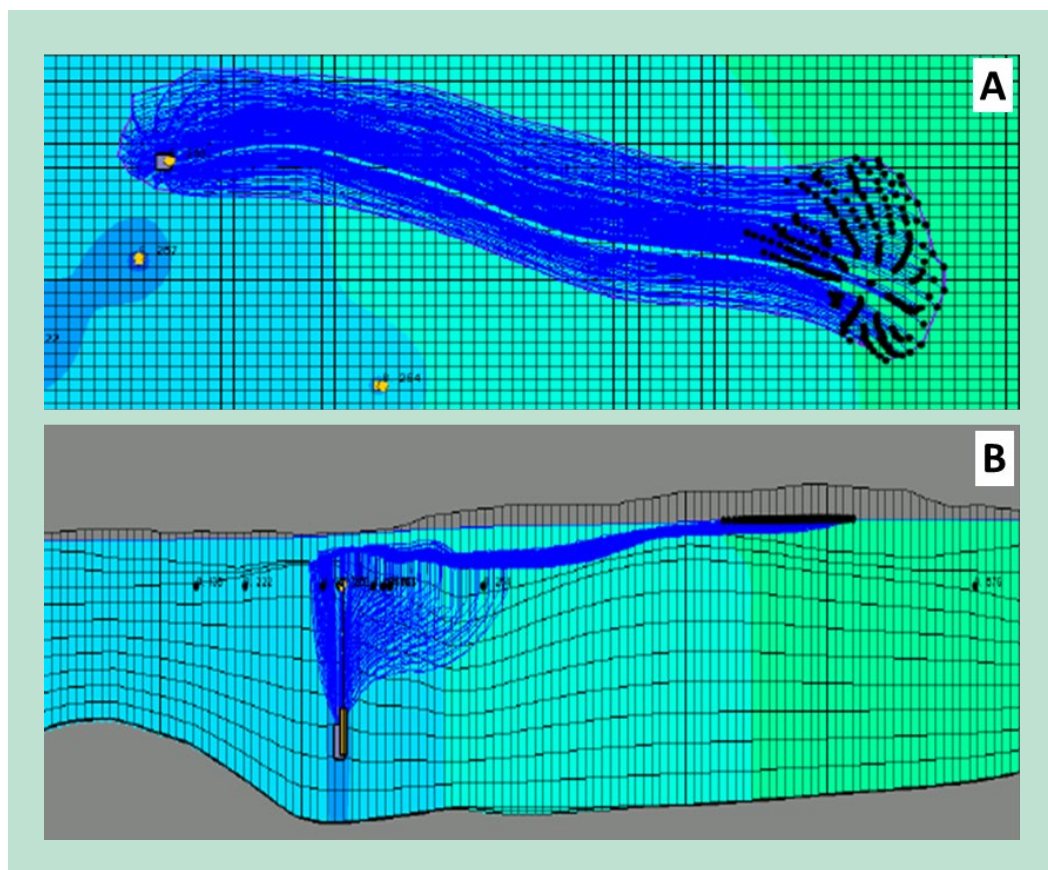
MIKE SHE og GMS er begge fysisk baserede grundvandsmodeller, hvilket vil sige, at de simulerer grundvandsstrømningen baseret på de fysiske processer, der foregår i grundvandszonen, herunder også deres interaktioner med overfladevandet og rodzonen. Modellerne er desuden distribuerede og integrerede, hvilket vil sige at de er rumligt inddelt i celler med forskellige egenskaber der i modellen integreres (Figur 5.14).

Der har tidligere været opstillet hydrologiske modeller for både Bedsted og Løkkenlokaliteterne (Alectia (2010a, 2010b, 2010c, 2010d, Hansen og Dam 2011), og disse modeller er her blevet modificeret, for at kunne beregne bentazons transportveje og opholdstider i grundvandsmagasinerne ved hjælp af partikelbanesimuleringer.



**FIGUR 5.14** Skitse af distribueret grundvandsmodel og grundvandsstrømme fra overfladen mod en indvindingsboring (Hansen og Dam, 2011).

Ved partikelbanesimuleringer beregnes transporten af stoffer (partikler) gennem den mættede zone, og en eventuel transporttid i umættet zone medtages ikke. I tilfælde med en lang transporttid i umættet zone er man derfor nød til at tage højde for denne, når vandets alder skal sammenholdes med tidspunktet for pesticiders anvendelse. Generelt består transporten af en deterministisk del, hvor partiklen følger vandstrømningen og af en stokastisk del, hvor partiklen bevæger sig tilfældigt (randomly) beskrevet ved lokale dispersionskoefficienter (DHI, 2000). Partikelbanesimuleringerne belyser således beliggenheden og udbredelsen af et oprindelsesområde i oplandet, den såkaldte capture zone, og partikelbaner i den mættede zone fra oplandet til indvindingsboringens indtag (Figur 5.15)



**FIGUR 5.15** Eksempel på partikelbanesimulering hvor partikelbaner fra et oprindelsesområde til en indvindingsboring er vist fra oven (A) og i tværsnit (B).

Det ses af Figur 5.15, at partiklerne følger særlige baner bestemt af geologien i området.

Transporttiden fra oplandet til en indvindingsboring vil tilsvarende variere, hvilket betyder, at vandet i en given dybde, kan bestå af vand med forskellige aldre. Det er således muligt via de anvendte modeller og partikelbanesimuleringer at beregne fordeling af vandaldre i en indvindingsboring og dermed få en større forståelse for, i hvor høj grad vandet er en blanding af flere vandtyper.

I projektet er de hydrologiske modeller og partikelbanesimuleringer blevet anvendt til beregning af fordelingen af vandaldre i indvindingsboringerne, og fordelingen er efterfølgende sammenholdt med de vandaldre, der er bestemt ved  $^3\text{H}/^3\text{He}$  metoden.

### 5.8.1 MIKE SHE

MIKE SHE (Abbott et al., 1986) er en hydrologisk model, der anvendes til en bred vifte af opgaver indenfor forvaltning af vandressourcer (Refsgaard og Storm, 1995; Graham og Butts, 2006), f.eks. Danmarks hydrologiske model, DK-modellen. MIKE SHE er et deterministisk og fysisk baseret fuldt distribueret modelsystem, som beskriver de væsentligste strømningsprocesser i det hydrologiske kredsløb f.eks. den overfladiske afstrømning på jordoverfladen og strømning i den umættede og mættede del af grundvandssystemet inklusiv drænvandsafstrømning. Desuden har MIKE SHE et modul til beregning af partikelbaner (Particle Tracking Module, PTM), hvor partikelbaner i grundvandsmagasiner kan simuleres i 3-D. Dette modul er anvendt ved partikelbanesimuleringerne ved Bedsted. Detaljeret modelopsætning for Bedstedlokaliteten findes i bilag 2.

### 5.8.2 Groundwater Modelling System (GMS)

Til simulering ved Løkken er anvendt en modelopsætning i GMS version 10.2 (Aquaveo.com), koblet til et særligt modul til partikelbanesimulering (MODPATH version 6). For yderligere information om MODPATH henvises til Pollock (2012) og Hanson et al. (2013). Detaljeret modelopsætning for Løkkenlokaliteten findes i bilag 2.

## 6. Geologien ved Løkken og Bedsted

**Både Løkken og Bedsted lokaliteterne er domineret af sand, men lagdelingen er forskellig**

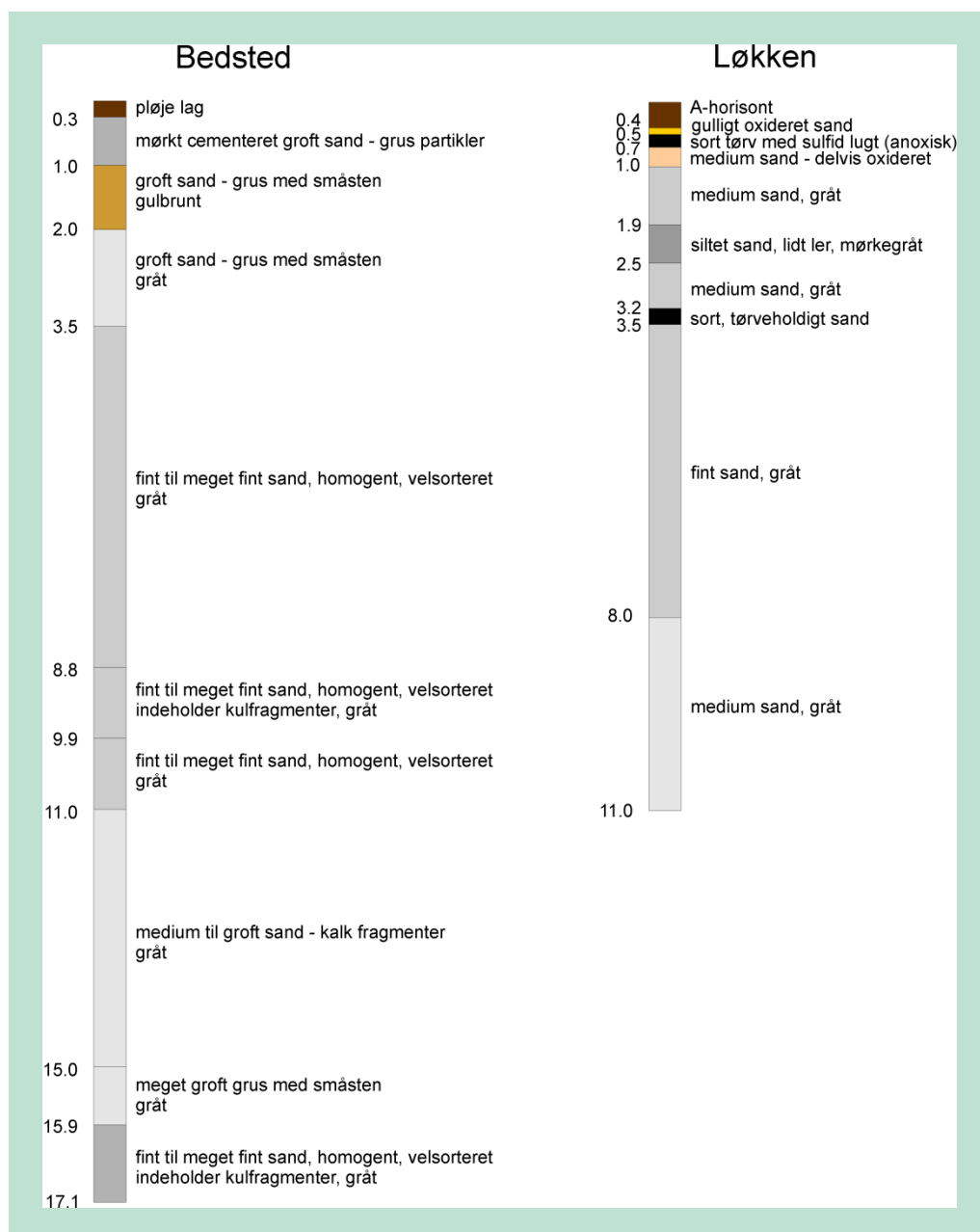
### 6.1 Geologien ved Løkken

Geologien ved Løkken er præget af at området har undergået landhævning siden sidste istid, hvilket betyder, at der findes senglaciale og postglaciale marine aflejringer i den øverste del af lagsøjlen. Under de senglaciale lag findes glacielle sand- og leraflejringer. Beliggenheden nær kysten betyder, at den allerøverste del af lagsøjlen mange steder består af flyvesand fra klitter, der har haft lokale vandfyldte lavninger, hvori der er aflejret sediment rigt på organisk materiale. Ud fra beskrivelsen af boring 8.222 i Jupiter databasen er der postglacialt sand fra 0-5,5 m, mens der i nærliggende borer (indenfor 600 m) er beskrevet senglacialt marint sand eller skalholdigt sand ned til 26 m med et underliggende glacialt lerlag svarende til laget, rapporteret 25 m i boring 8.222. Forskellene i beskrivelserne kan skyldes, at området er heterogent, men også at det kan være svært at skelne mellem anoxisk smeltevandssand og marint sand, og mellem fint marint sand og vindaflejret sand med vindbårne skalstumper. Den kerne, der i projektet er taget ca. 4 m fra boring 8.222 (Figur 5.2), indeholder et ca. 30 cm tykt lag af næsten rent organisk materiale, hvilket kunne tyde på, at der har ligget en lille sø imellem klitterne i flyvesandet (Figur 6.1).

Når området ses på en større skala, svarende til Løkken vandværks opland, fremgår det tydeligt, at der overordnet set er en stor variation i udstrækningen og mængtighed af sand og lerlag i området. Denne heterogenitet må forventes at give anledning til et mere kompliceret grundvandsstrømningsmønster.

### 6.2 Geologien ved Bedsted

Området omkring boring 159.1033 nord for Bedsted er præget af smeltevandsaflejringer, og specifikt omkring boringen er der et øst-vest gående strøg, hvor der udelukkende er fundet sand. Mod nord og syd er der også fundet moræneler og siltede aflejringer. Sandet i den kerne, der blev taget ved boringen (Figur 6.1), er hovedsageligt mellem til groft sand med gruspartikler, men der er også intervaller med fint sand og i nogle lag ses kulpartikler. Under pløjelaget er der en hærdet udfældningshorisont, der bedømt ud fra farven har et højt indhold af Fe- og Mn-oxider. Da sedimentet er meget groft, er hærtningshorisonten formentlig stadig permeabel.



**FIGUR 6.1** Geologisk beskrivelse af kernerne fra Bedsted og Løkken. For placering af kerneboringerne se Figur 5.2 og Figur 5.4

## 7. Grundvandskemi ved Løkken og Bedsted

**Grundvandskemien på de to lokaliteter har bl.a. været brugt til at afgøre, om vandprøver udtaget ved separationspumpning er sammenlignelige med prøver udtaget fra nærtliggende rammeboringer. Målte bentazonkoncentrationer vises også.**

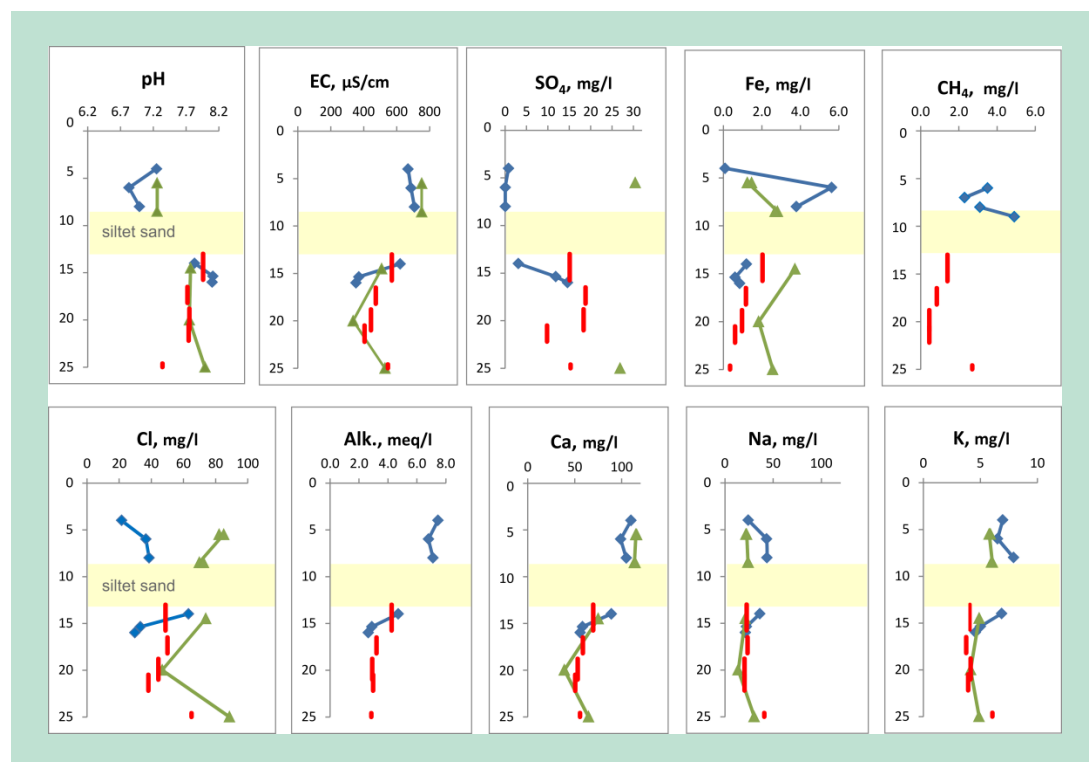
### 7.1 Uorganisk grundvandskemi

Den uorganiske grundvandskemi og specielt redoxforholdene har betydning for nedbrydningen og indirekte for sorptionen af bentazon. Derudover kan den uorganiske grundvandskemi indikere, om der er flere adskilte grundvandsmagasiner i et område. Grundvandskemien har i dette projekt primært været anvendt til at afgøre, om vandprøver udtaget ved separationspumpning i prøveboringerne ved Løkken (DGU 8.222) og Bedsted (DGU 159.1033) er sammenlignelige med prøver udtaget fra korte filtre i de nærtliggende rammeboringer (se Figur 5.2 og Figur 5.4).

Da en del af det organiske stof i de geologiske lag ved Løkken må formodes at være af senglacial og postglacial alder, og dermed ikke er så gammelt, vil det stadig være meget omsætteligt (Jakobsen og Postma, 1994). Ved lokaliteten er der også meget kort afstand til grundvandsspejlet, hvilket betyder, at en del af det reaktive organiske stof, der udvaskes fra rodzonen, først omsættes, når det når grundvandsspejlet. Disse forhold gør, at grundvandet ved Løkken er anaerobt umiddelbart under grundvandsspejlet. Den øverste prøve fra rammeboringen indeholdt hverken ilt eller nitrat, men da prøven blev udtaget 1,5 m under grundvandsspejlet, kan der være en tynd aerob zone tæt på grundvandsspejlet. De mest karakteristiske træk ved grundvandskemien er illustreret i Figur 7.1. I intervallet fra 9 til 14 meter var sedimentet meget finkornet, og det var derfor ikke muligt at udtage vandprøver fra dette lag. Ud fra vandkemien ser det ud til, at dette finkornede lag adskiller to forskellige grundvandsmagasiner. Det øvre magasin har meget reduceret vand med næsten ingen sulfat, høje koncentrationer af metan og opløst jern (Fe) i 6 og 8 mg/l, hvor koncentrationen af sulfat er helt nede på 0,06 mg/l. Grundvandskemien minder således meget om et lignende område ved Rømø med flyvesand og underliggende marint sand (Jakobsen og Postma, 1999). Det underliggende magasin indeholder 10-20 mg/l sulfat, og med så høje sulfatkoncentrationer vil man normalt ikke se metandannelse. Metanprofilens form tyder da også på, at der transporteres metan ind i magasinet både oven- og nedefra. Udover sulfat og metan er der markant forskel i flere af de andre målte parametre (pH, ledningsevne (EC), alkalinitet og calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ )) og en mindre forskel for kalium ( $\text{K}^+$ ), og de ikke reaktive komponenter klorid ( $\text{Cl}^-$ ) og bromid (ikke vist). Dette tyder på, at grundvandsdannelsen for de to magasiner sker forskellige steder.

Beregninger med computerprogrammet PHREEQC (Parkhurst og Appelo, 2013) viste, at vandet er meget tæt på ligevægt med kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ) i begge magasiner og indikerer også, at der er ligevægt med siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) i de øverste meter af det dybeste magasin. Ved Løkken blev der, på grund af vanskelighederne med at ramme 1" rør igennem det finkornede lag, etableret fem nye filtre med separate filtre i en bue fra syd til vest for boring 8.222 (se Figur 5.2). Udover ledningsevne og pH er prøverne herfra kun analyseret med ICP-MS, som ikke kan måle klorid og sulfatkoncentrationer under ca. 30 mg/l og selv da med nogen usikkerhed. Når resultaterne

sammenlignes, adskiller resultaterne, især for opløst Fe, sig lidt fra prøverne fra 1" rammeboringerne og separationspumpningen, hvilket kan skyldes, at der er et lidt andet opland til disse borer.

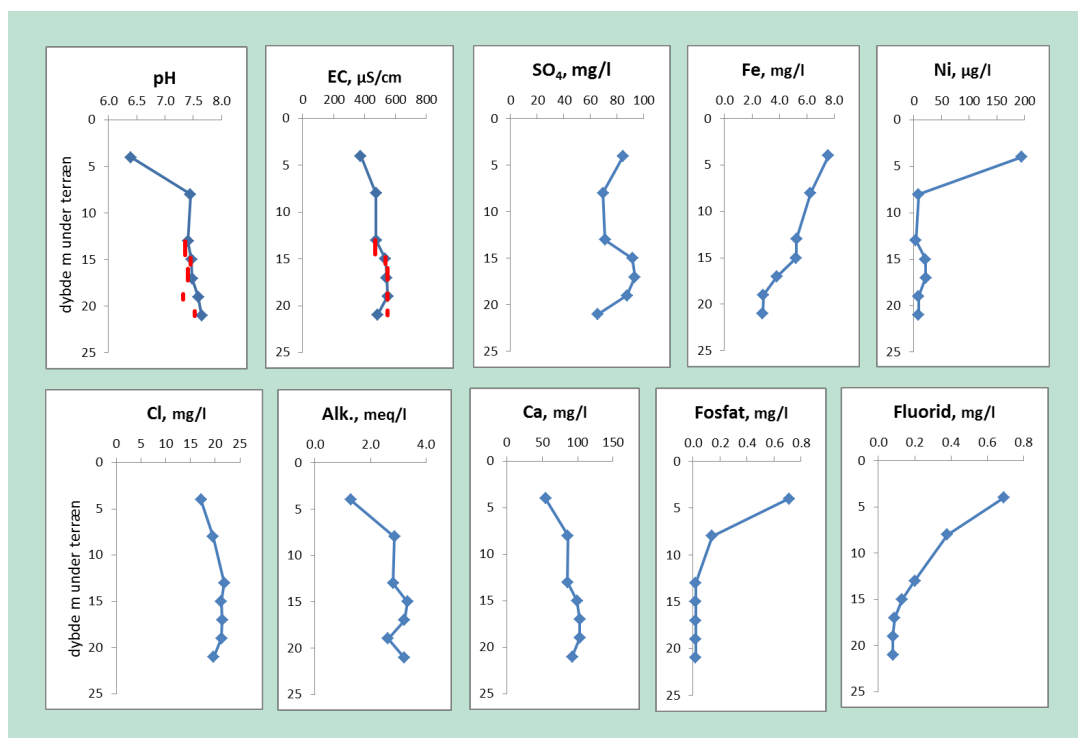


**FIGUR 7.1** Uorganisk grundvandskemi ved Løkken. Røde lodrette linjer: data fra separationspumpning fra boring 8.222, vist som dybdeintervaller hvorfra prøven blev udtaget (se kapitel 5.2). Blå ruder: data fra rammeboringer nordvest for boring 8.222. Grønne trekanter: data fra separate filtre placeret sydvest for boring 8.222 (Figur 5.2). Et

siltlag der umuliggjorde vandprøvetagningen er angivet med gult.

Grundvandet ved boring 159.1033 (Bedsted) er anaerobt fra tæt under vandspejlet, hvor ilt- og nitratindholdet var under detektionsgrænsen, og hvor der desuden blev målt opløst Fe i vandet. De karakteristiske træk i grundvandskemi fremgår af parametrene vist i Figur 7.2. Der er ikke tegn på sulfatreduktion i magasinet, da koncentrationen af sulfat er 70-100 mg/l og ikke viser faldende tendens med dybden. Det høje sulfatindhold og den relativt lave pH-værdi på 6,4 i den øverste prøve, samt indholdet af opløst jern indikerer, at der sker pyritoxidation, formodentlig med nitrat som oxidant, da sulfatindholdet er højere end man ville forvente hvis oxidanten var opløst ilt. At der sker pyritoxidation underbygges af en forhøjet nikkelkoncentration, højest i den øverste prøve hvor der er målt knap 190 μg/l, idet nikkel ofte er indbygget som en urenhed i pyrit. Der er desuden målt 4,5 μg/l arsen i den øverste prøve, mens koncentrationen ligger under detektionsgrænsen i resten af prøverne. Arsen kan også frigives ved pyritoxidationen. Bortset fra prøven 4 mut, som også er karakteriseret ved en lav alkalinitet (hovedsageligt HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), viser PHREEQC beregningerne, at vandet er meget tæt på ligevægt med kalcit og siderit. PHREEQC beregningerne tyder også på ligevægt med mineralet fluorapatit (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F) ned igennem systemet. Det kan betyde, at calcium, fosfat og fluorid er styret af en ligevægt med fluorapatit, så det der kunne se ud som en voldsom tilførsel af fosfat og fluorid ovenfra, snarere skyldes den lavere pH-værdi, som giver en lavere PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ion aktivitet. Den relativt lave klorid koncentration afspejler, at området ligger langt fra havet, og ikke er påvirket af vejsaltning i nærheden, mens den lidt stigende koncentration med dybden måske skyldes varierende tilførsel relateret til arealanvendelsen og/eller vejsaltning fra landevejen vest for.





**FIGUR 7.2** Uorganisk grundvandskemi ved Bedsted. Røde lodrette linjer: data fra separationspumpning fra boring 159.1033, vist som dybdeintervaller hvorfra prøven blev udtaget (se kapitel 5.2), blå rudere: data fra rammeboring etableret 1,5 m nord for boring 159.1033 (Figur 5.4).

## 7.2 Bentazonkoncentrationer

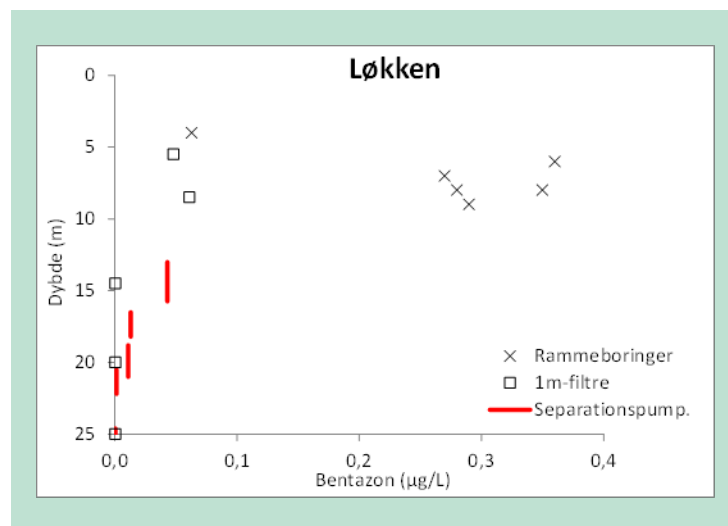
Koncentrationen af bentazon i grundvandet på de to lokaliteter blev analyseret af Eurofins Miljø A/S. Normalt er Eurofins detektionsgrænse for pesticider 0,01 µg/l altså en tiendedel af grænseværdien på 0,1 µg/l for drikkevand (Council of the European Union. 1998). For bentazon er de dog i stand til at kvantificere stoffet helt ned til en koncentration på 0,001 µg/l dog med det forbehold, at de ikke er akkrediterede til at udføre sådanne analyser, og at resultatet kan være forbundet med en lidt større usikkerhed. I det følgende er inkluderet analyser med koncentrationer under 0,01 µg/l.

Ved Løkken blev der udover en indledende screening udtaget vandprøver tre gange til analyse for bentazon fra tre forskellige boringstyper: 1) rammeboringer ved siden af boring 8.222, 2) boring 8.222 ved brug af separationspumpningsteknik og 3) nyindstillede 1m-filtre sat i en halvcirkel rundt om boring 8.222 (Figur 5.2). I rammeboringerne sås meget høje bentazonkoncentrationer (omkring 0,3 µg/l) fra 6 til 9 meters dybde (Figur 7.3). I selve indvindingsboringen målte de højeste koncentrationer i toppen af filteret, aftagende til under detektionsgrænsen på 0,001 µg/l i den allerdybeste prøve. I 1m-filtrene var der bentazon i 5-6 og 8-9 meters dybde, mens bentazon var under detektionsgrænsen i dybder svarende til vandværkets filtersætning. I de øverste filtre var koncentrationerne noget lavere end det sås i rammeboringerne, hvilket kan skyldes, at de øverste filtre og rammeboringerne var placeret på hver sin side af selve indvindingsboringen, og det derfor ikke var den samme type vand, der blev udtaget på trods af den korte indbyrdes afstand mellem boringerne på ca. 7 meter (Figur 5.2). Det kan ikke udelukkes at de høje bentazonkoncentrationer i rammeboringerne nordvest for indvindingsboringen skyldes uhensigtsmæssig brug af stoffet og/eller at der er trukket forurenat vand til rammeboringen som følge af pumpningen fra vandforsyningsboringen.

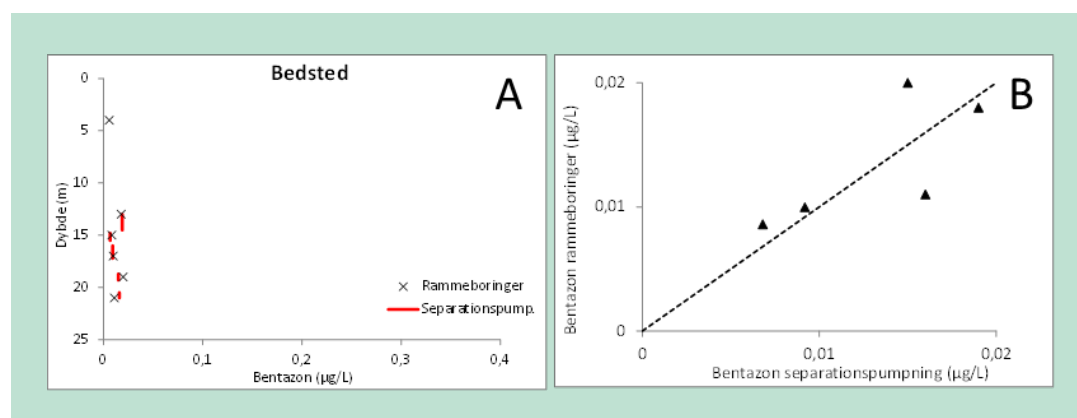
I Bedsted var det muligt at prøvetage med rammeboringer i samme dybde som markvandingsfiltret, og det var derfor ikke nødvendigt at installere 1m-filtre som ved Løkken.



Bentazon-koncentrationerne var generelt lave, i alle tilfælde under grænseværdien for drikkevand på 0,1 µg/l. Fald i koncentrationen, som ved Løkken, sås heller ikke; laveste koncentration (0,006 µg/l) målt i 4 meters dybde og lidt højere koncentrationer målt i 13-21 meters dybde (0,009-0,02 µg/l). Der var generelt en god overensstemmelse mellem prøver fra rammeboringen og prøver fra separationspumpningen (Figur 7.4), hvilket indikerer, at separationspumpningen har fungeret efter hensigten og endvidere, at bentazonanalyserne er præcise også ved de helt lave koncentrationer.



**FIGUR 7.3** Bentazonkoncentration i vandprøver udtaget i og omkring boring 8.222 ved Løkken. Vandprøver, udtaget ved separationspumpning, er angivet som lodrette røde streger, der viser beregnede dybdeintervaller, hvorfra vandet kom fra.



**FIGUR 7.4.** Bentazonkoncentrationer ved Bedsted. A: Bentazonkoncentration i vandprøver udtaget i og omkring boring 159.1033. Vandprøver, udtaget ved separationspumpning, er angivet som lodrette røde streger, der viser beregnede dybdeintervaller, hvorfra vandet kom fra; B: korrelation mellem pesticidkoncentrationer målt i henholdsvis rammeboringer og ved separationspumpning i boring 159.1033.

## 8. Sorption og nedbrydning af bentazon i prøver fra Løkken og Bedsted

Både pesticidernes sorptions- og nedbrydningsegenskaber har betydning for, om pesticiderne udvaskes til grundvandet. Sorptionen bestemmer i hvor høj grad, stofferne tilbageholdes i jorden (retentionen) i forhold til vandbevægelsen, og er dermed en vigtig parameter for tolkningen af sammenhængen mellem et givet pesticidfund og grundvandets alder. Nedbrydning har betydning for udvaskningens størrelse og de koncentrationer, man finder i grundvandet.

### 8.1 Sorption

#### 8.1.1 $\text{CaCl}_2$ og $\text{NaN}_3$ opløsningernes indvirkning på sorptionen

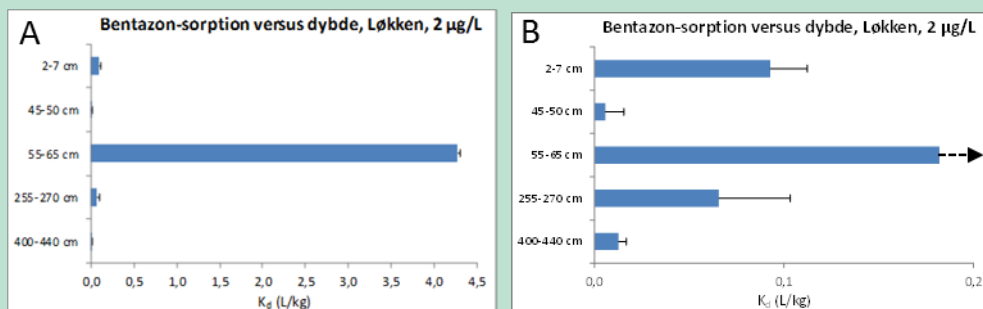
Da visse anioniske pesticider, som f.eks. glyphosat, kan interagere med calcium-ioner blev det indledningsvis undersøgt om  $\text{CaCl}_2$ -opløsningen i sig selv påvirkede sorptionen af bentazon. Sorptionen var dog den samme, hvad enten der blev anvendt rent vand (MilliQ) eller 10 mM  $\text{CaCl}_2$  opløsning. Der blev derfor anvendt en  $\text{CaCl}_2$  opløsning i de efterfølgende forsøg, som OECD TG 106 sorptionsguideline foreskriver.

Effekten af tilsætning af 0,05 %  $\text{NaN}_3$  var også ubetydelig bortset fra, at der i A-horisonten tilsyneladende sås en større sorption ved fravær af  $\text{NaN}_3$  ( $K_d$  0,4 L/kg i stedet for 0,1 L/kg). Dette skyldes dog sandsynligvis, at der har været en mindre mikrobiel nedbrydning af bentazon allerede indenfor de første 24 timer. Dette kan enten have været en fuldstændig mineralisering til  $\text{CO}_2$ , der forsvinder til atmosfæren eller en delvis nedbrydning til et mere sorberende nedbrydningsprodukt. Da  $\text{NaN}_3$  ikke øgede sorptionen, og for at undgå mikrobiel aktivitet, blev der i de efterfølgende forsøg tilsat  $\text{NaN}_3$ .

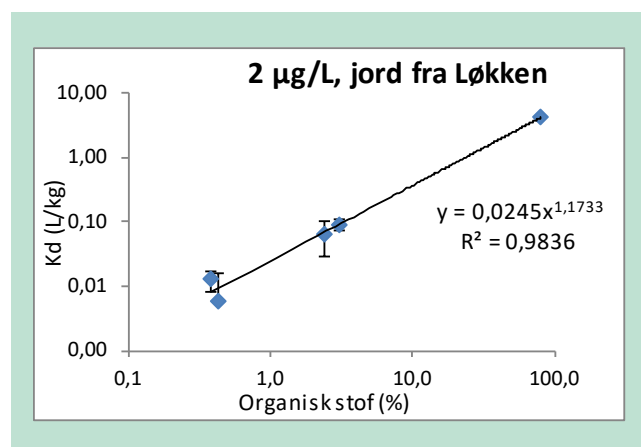
#### 8.1.2 Sorption til jordene fra Løkken

Der viste sig at være meget stor forskel på sorptionen til de forskellige jorde fra Løkken med fordelingskoefficienter under det målbare ( $K_d$  under 0,05 L/kg), lavt men målbare ( $K_d$  0,1-0,2 L/kg) og en enkelt prøve med betydelig sorption ( $K_d$  ca. 4 L/kg) (Figur 8.1).

Der sås en lineær sammenhæng mellem fordelingskoefficienterne og jordenes indhold af organisk stof plottet logaritmisk, hvilket viser, at sorptionen af bentazon styres af jordenes organiske indhold (Figur 8.2). Den relativ høje sorption observeret i 55-65 cm dybde (Figur 8.1) kan således tilskrives det høje organiske indhold i netop denne jord (Tabel 5.1).



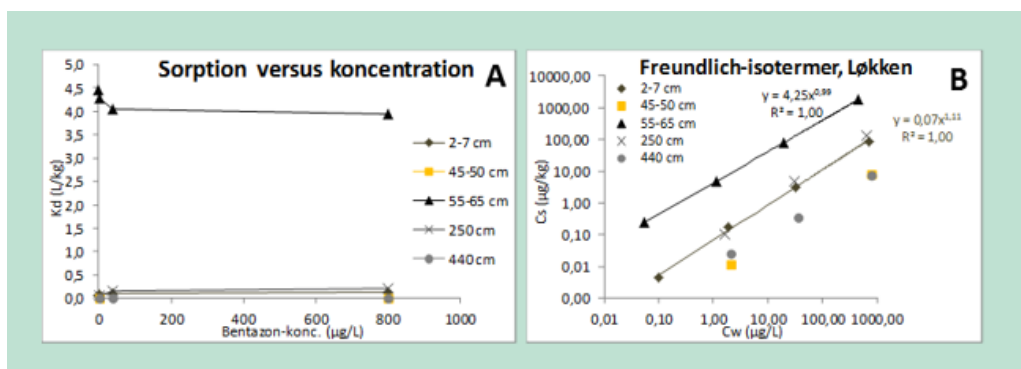
**FIGUR 8.1** Sorption af bentazon i forhold til dybde i jorderne fra Løkken (tabel 5.1). A viser målte  $K_d$ -værdier i intervallet 0-4,5 kg/l, mens B viser et mere snævert interval (0-0,2 kg/l), således at de lave værdier fremstår tydeligere.



**FIGUR 8.2** Organisk stofs betydning for bentazons sorption til jord. Bemærk logaritmiske skaler.

### 8.1.3 Bentazonkoncentrationens indvirkning på sorptionen ved Løkken

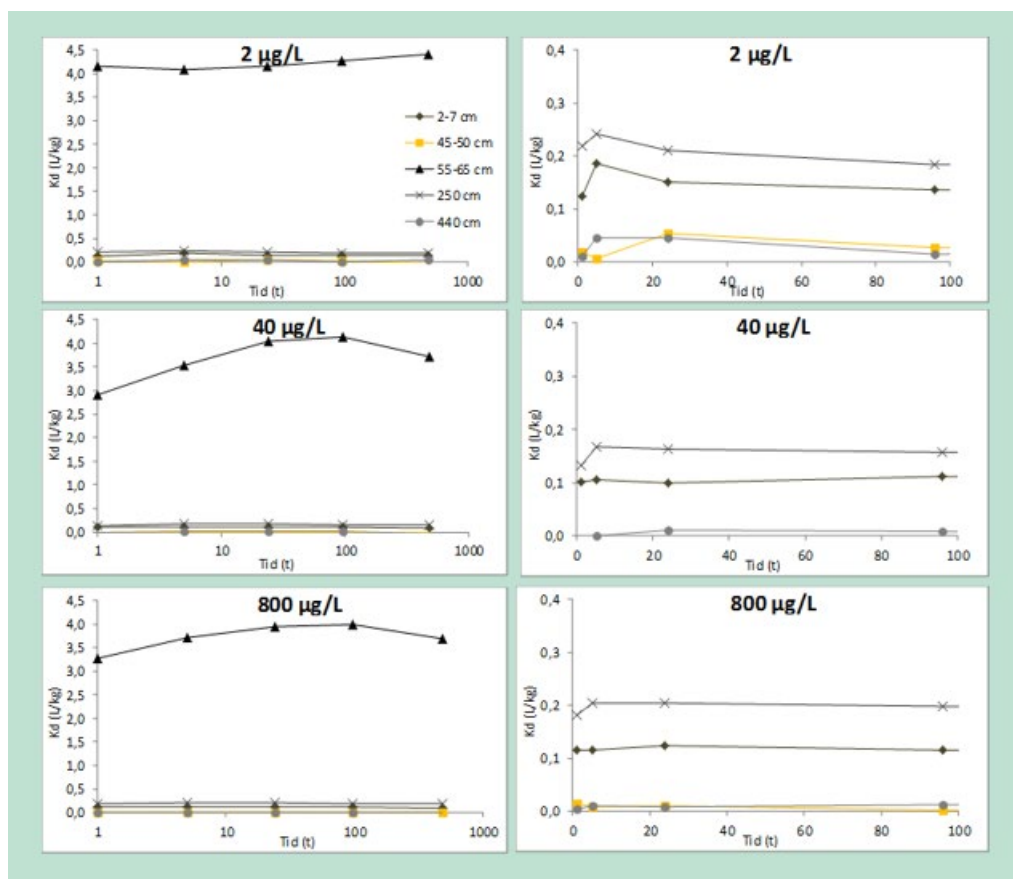
For at afgøre om de målte  $K_d$ -værdier er afhængige af bentazonkoncentrationen, blev sorptionen i jorderne fra Løkken målt ved flere koncentrationer. I jord 1-4 (2-270 cm dybde) målt sorptionen i koncentrationsintervallet fra 0,1-800 µg/l, mens sorptionen i jord 5 (400-440 cm dybde) målt i intervallet fra 2-800 µg/l. Bentazonkoncentrationen viste sig ikke at have nogen større effekt på sorptionen. For eksempel viste jord 3 (55-65 cm dybde) en  $K_d$ -værdi på 4,5 L/kg ved 0,1 µg/l og 3,9 L/kg ved 800 µg/l (Figur 8.3A). I overensstemmelse hermed var Freundlich-isotermernes  $n$ -værdier omkring 1 (Figur 8.3B), hvilket tyder på, at sorptionen alene er styret af en generel ligevægtsfordeling mellem vand og organiske stof, og at der ikke findes specifikke sorptions-sites, der efterhånden mættes ved højere koncentrationer.



**FIGUR 8.3** Indflydelse af koncentration på sorption af bentazon. A:  $K_d$ -værdier ved forskellig koncentration. B: Freundlich isotermer.

Sorptionskinetikken viste endvidere, at sorptionen stort set sker inden for den første time efter sammenblanding af pesticid og jord (Figur 8.4). For højere koncentrationer var kinetikken dog lidt langsommere, især i den organisk rige jord fra 55-65 cm dybde, hvor maksimal sorption sås efter 96 timer. Generelt set var sorption af bentazon dog hurtig, og på denne baggrund vurderedes det, at 24 timers inkubationstid var tilstrækkelig til at opnå ligevægt mellem sorberet og opløst bentazon.

Desorption af bentazon blev kun målt for den organisk rige jord 3, da sorptionen til de øvrige jorde ikke var tilstrækkeligt til, at desorptionen kunne måles. Undersøgelserne viste en hurtig desorption af sorberet bentazon (samme  $K_d$  som i sorptionsforsøgene), hvor det meste af stoffet blev frigivet til væsken indenfor 3 timer, og at ny ligevægt havde indstillet sig indenfor 24 timer (resultater ikke vist).

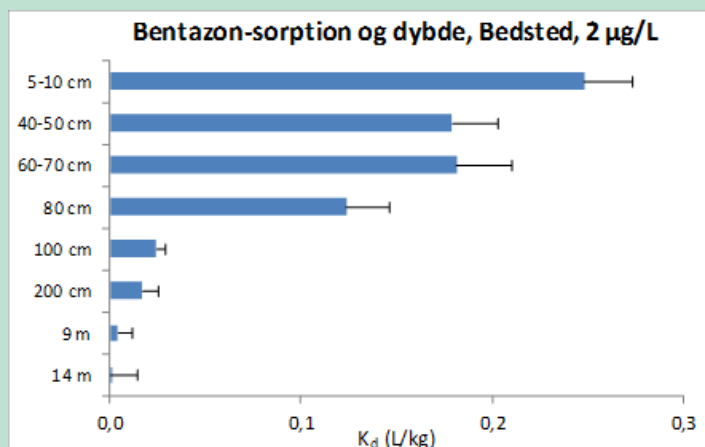


**FIGUR 8.4** Sorptionskinetik ved tre forskellige koncentrationer af bentazon (2, 40 og 800 µg/l). Figureerne til venstre viser alle jorde, mens den mest sorberende jord er udeladt i figurene til højre. Bemærk at der er anvendt logaritmiske tidsskala i figurene til venstre og lineær skala i figurene til højre.

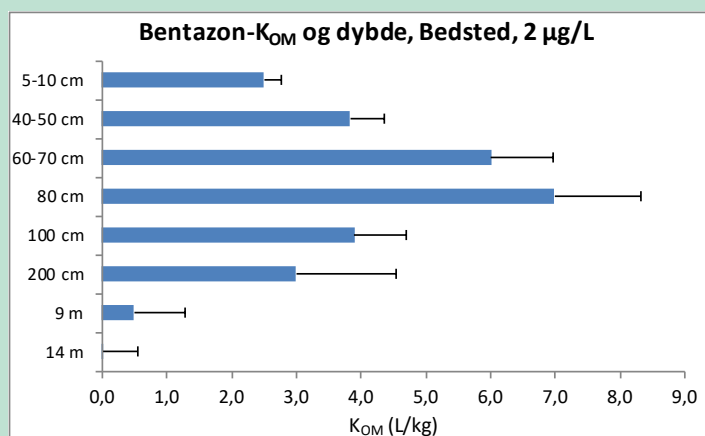
#### 8.1.4 Sorption til jordene fra Bedsted

I jordene fra Bedsted observeredes en lille, men dog målbar sorption, som var aftagende med dybden (Figur 8.5).

Trods et betydeligt indhold af organisk kulstof (glødetab 0,9-2,6 %, Tabel 5.1) sås ingen sorption til jordene fra 9 og 14 m dybde. Der blev observeret rester af brunkul og/eller trækul i disse dybder, og det er muligt, at sorptionen af bentazon til sådant materiale er helt anderledes end til andet organisk materiale som f.eks. humusstoffer. I Figur 8.6 er sorptionen normaliseret til indholdet af organisk stof ( $K_{om}$ ), og det ses tydeligt, at  $K_{om}$  er markant mindre i 9 og 14 m dybde.



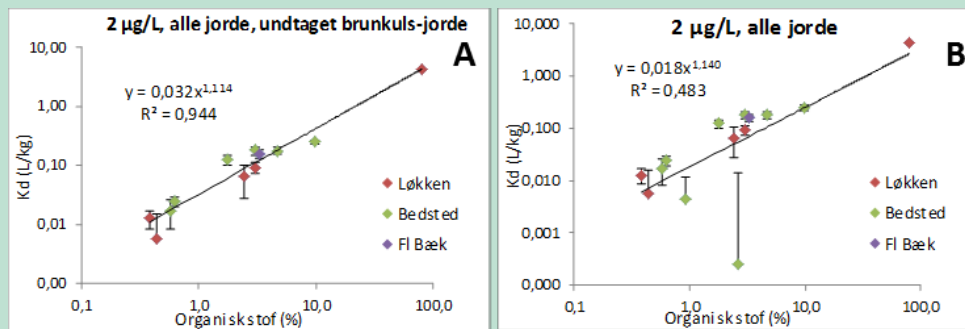
**FIGUR 8.5** Sorption af bentazon i forskellige jorddybder ved Bedsted.



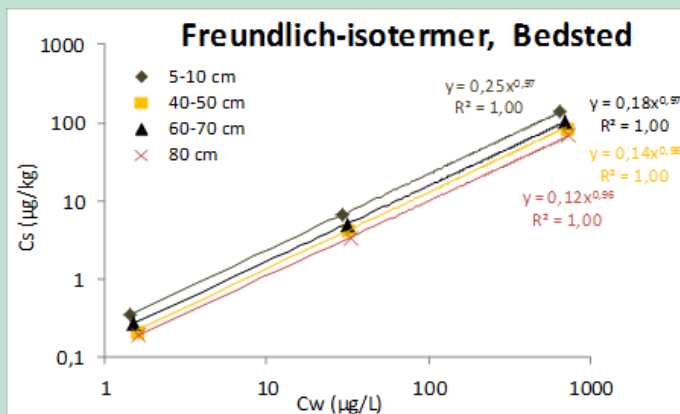
**FIGUR 8.6.** Sorption af bentazon i de forskellige jordlag fra Bedsted normaliseret til organisk indhold.

Hvis der ses bort fra de to dybeste jorde, er der en tydelig sammenhæng mellem organisk stof og sorptionen af bentazon (Figur 8.7A). Inkluderes de to jorde, hvor det organiske indhold sandsynligvis består af brunkul og/eller trækul, er korrelationen imidlertid væsentligt ringere ( $R^2$  0,483; Figur 8.7B). Dette viser, at man skal være varsom med at ekstrapolere sorption af bentazon til andre jorde alene på baggrund af jordenes indhold af organiske stof, da alle typer organisk stof tilsyneladende ikke påvirker sorptionen lige meget. Til sammenligning er sorptionen af bentazon til et sediment fra Fladerne Bæk ved Karup, Jylland inkluderet i Figur 8.7 og det ses, at sorptionen her korrelerer tilsvarende til sedimentets indhold af organisk kulstof.

Som for jorderne fra Løkken havde bentazonkoncentrationen i intervallet fra 2 til 800 µg/l ingen effekt på stoffets sorption (Figur 8.8). Tilsyneladende er sorptionen af bentazon en simpel og reversibel fordeling mellem vand og organisk stof, og data fra forsøg med høje koncentrationer kan ekstrapoleres til lavere koncentrationer (i hvert fald ved koncentrationer op til ca. 1 mg/l).



**FIGUR 8.7** Betydningen af organisk stof for sorption af bentazon. A: relationen mellem organisk kulstof og målte sorptionskoefficienter ( $K_d$ ), hvor de to dybeste jordlag er udeladt; B: Identisk figur men inklusive de to dybeste jordlag fra Bedsted. Bemærk logaritmiske skalaer. Til sammenligning er sorptionen til et sediment fra Fladerne Bæk ved Karup, Jylland inkluderet i figurene.



**FIGUR 8.8** Indflydelse af koncentration på sorption af bentazon, vist som Freundlich isotermier.

## 8.2 Nedbrydning

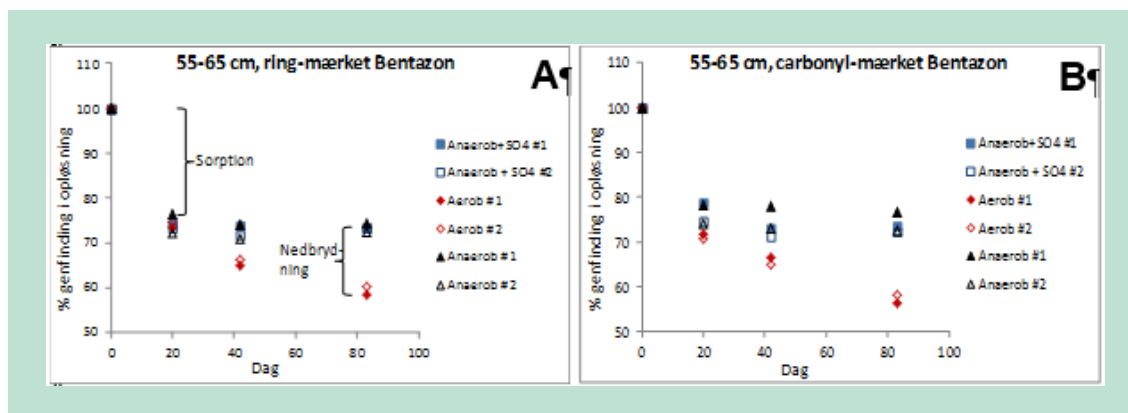
### 8.2.1 Nedbrydning i jordene fra Løkken

Inkubation med jord fra Løkken i serumflasker (metode 2 – jord fra 0,6 og 4 m dybde) viste ingen tegn på mineralisering ved forsøgets afslutning efter tre måneder, hverken under aerobe eller anaerobe forhold. Genfindingen af radioaktivitet i væskefasen var efter 20 timer (første udtag) 100 % i den dybe jord og ca. 75 % i den mørke jord, uanset om stoffet var ring- eller carbonyl-mærket (Figur 8.9). Den lavere genfindning i sidstnævnte skyldes sandsynligvis sorption svarende til en fordelingskoefficient ( $K_d$ ) for bentazon på ca. 4 L/kg, hvilket er i overensstemmelse med  $K_d$ -værdien bestemt i sorptionsforsøget (Figur 8.1). Efter 20 timers inkubation var koncentrationen af bentazon stort set den samme i denne jord både under aerobe og anaerobe forhold, og et yderligere fald i koncentrationen sås derefter kun i flasker tilsat ilt (metode 2). Under forudsætning af at sorptionen er den samme både under aerobe og anaerobe forhold, skyldes dette fald sandsynligvis nedbrydning af stoffet (Figur 8.9). Der observeredes ingen mineralisering af bentazon, men der kan stadig være tale om en delvis nedbrydning af stoffet. TLC-analyse af væsken afslørede dog ingen nedbrydningsprodukter, men det kan ikke udelukkes at sådanne har været dannet, men er blevet bundet til jorden umiddelbart efter, at de er dannet. Det blev forsøgt at ekstrahere sådanne nedbrydningsprodukter fra jorden først med sur metanol, dernæst med acetone. TLC-analyse af disse ekstraktioner viste dog stadig ingen spor af nedbrydningsprodukter, så er der dannet nedbrydningsprodukter må disse være bundet kraftigt



til jorden.

For den dybe jord (400-440 cm) sås hverken sorption eller nedbrydning over tid uanset behandling (Figur 8.10). TLC-analyserne efter forsøgsafslutning viste i overensstemmelse hermed 100 % genfindning af bentazon i væskefasen i alle flasker.



**FIGUR 8.9** Sorption og nedbrydning af bentazon i organisk rig jord (55-65 cm) fra Løkken. Genfindning i væskefasen af  $^{14}\text{C}$ - fra  $^{14}\text{C}$ -bentazon mærket i den aromatiske ring (A) eller carbonylgruppen (B). Bemærk at der kun sås nedbrydning af bentazon ved tilstedeværelse af ilt (røde symboler). TLC analyse viste ingen akkumulering af nedbrydningsprodukter ved forsøgets afslutning.

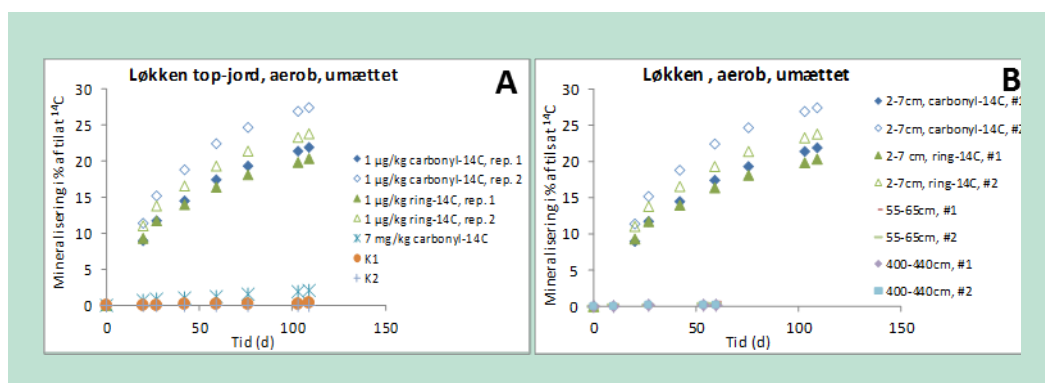


**FIGUR 8.10** Fjernelse af bentazon i jord med lavt organisk indhold (400-440 cm) fra Løkken. Genfindning i væskefasen af  $^{14}\text{C}$ - fra  $^{14}\text{C}$ -bentazon mærket i den aromatiske ring (A) eller carbonylgruppen (B). TLC analyse viste ingen akkumulering af nedbrydningsprodukter ved forsøgets afslutning.

Kun overjorden, der blev inkuberet under vandumættede forhold (metode 1), viste en betydelig mineralisering (fuldstændig nedbrydning til  $\text{CO}_2$ ). Ved lave bentazonkoncentrationer var ca. 10 % mineraliseret efter 20 dage og ca. 25 % efter 109 dage (Figur 8.11). Der var ingen større forskel på, om bentazon var mærket i den aromatiske ring- eller i carbonyl-gruppen, hvilket indikerer, at hele bentazonmolekylet er blevet nedbrudt fuldstændigt. Ved den høje koncentration (7 mg/kg) var nedbrydningen meget langsommere og accelererede ikke over tid. Ved forsøgsafslutning efter 109 dage blev det forsøgt at ekstrahere ikke-mineraliseret  $^{14}\text{C}$  først med sur metanol, dernæst med acetone. For de lave koncentrationer ekstraheredes næsten intet  $^{14}\text{C}$ , mens der ekstraheres noget (40 %) fra den høje koncentration og det meste fra kontrolprøverne. Dette tyder på, at ved lave koncentrationer er al bentazon omsat, men måske mere overraskende tyder det endvidere på, at over halvdelen af bentazonen er forsvundet ved den høje koncentration, selvom stoffet ikke er mineraliseret. Denne forsvinding skyldes sandsynligvis en delvis nedbrydning efterfulgt af kraftig binding af nedbrydningsproduktet til jorden.

Metanol-ekstrakter blev analyseret med TLC for at se spor af evt. nedbrydningsprodukter, men der observeredes udelukkende bentazon.

Det var overraskende at se den høje mineralisering i topjorden, mens der ingen mineralisering sås i nogen af serumflaskerne (metode 2). For at teste, at forskellen ikke skyldes den forskellige metodik, blev der igangsat et kontrolforsøg, hvor dybde-jordene blev inkuberet på samme måde som top-jordene. Ved sidste udtag for dette ekstraforsøg (dag 60) var der ingen mineralisering at spore (Figur 8.11), hvilket understøtter, at det kun er i topjorden, at mineraliseringskapaciteten er til stede.



**FIGUR 8.11** Aerob mineralisering af  $^{14}\text{C}$ -bentazon, mærket radioaktivt to forskellige steder, til  $^{14}\text{CO}_2$ . (A) Topjord tilsat lav koncentration af bentazon (ca. 1 µg/kg) samt en enkelt prøve med høj bentazonkoncentration (7 mg/kg) og kontrolprøver ikke tilsat jord (K1 og K2). (B) Topprøver samt prøver udtaget dybere i profilet, alle med lav koncentration af bentazon.

## 8.2.2 Nedbrydning i jordene fra Bedsted

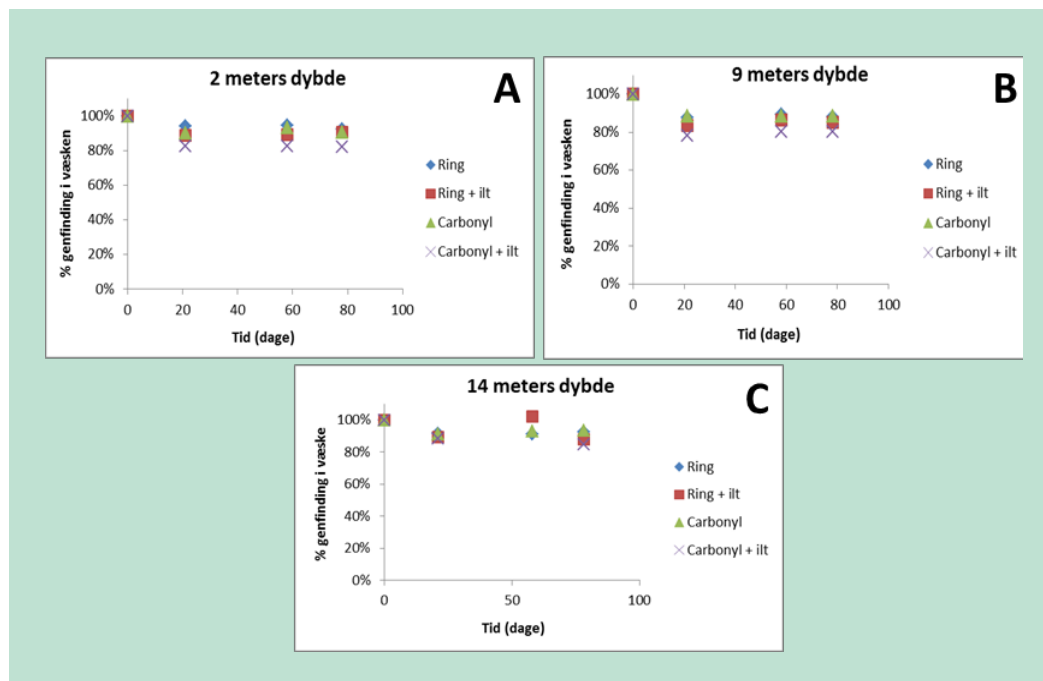
Nedbrydningen af bentazon i prøverne fra Bedsted var meget lig nedbrydningen i prøverne fra Løkken, og kun udvalgte data er derfor vist i det følgende. I april 2015 blev udtaget en jordkerne til ca. 17 m ved boring 159.1033. Til inkubation blev anvendt jord fra fem dybder i den øverste meter samt tre dybder i den mættede zone (Tabel 5.1 og Figur 8.12).



**FIGUR 8.12** Jorde fra Bedsted nær boring 159.1033. Øverst: Øverste 110 cm jordprofil, hvorfra jord 6-10 stammer. Nederst: Jord nr. 6-13 anvendt i nedbrydningsforsøg.

Tilsvarende nedbrydningsforsøgene med jord fra Løkken, blev der anvendt to metoder afhængig af om prøverne var fra den vandumættede eller mættede zone (Tabel 5.1). Alle jorde blev tilsat lave bentazonkoncentrationer (ca. 1 µg/kg i den umættede zone, ca. 3 µg/l i den mættede zone) med to forskellige  $^{14}\text{C}$ -mærkninger og for metode 2 igen ved forskellige redoxforhold.

I lighed med resultaterne fra Løkken, var der ingen tegn på nedbrydning i prøver udtaget under mættede vandforhold i 2, 9 og 14 meters dybde (Figur 8.13).



**FIGUR 8.13** Genfindning af  $^{14}\text{C}$  bentazon (mærket to forskellige steder) i væskefasen i serumflasker med mættet jord. A: 2 m dybde; B: 9 m dybde; C: 14 m dybde. Der var ikke tegn på delvis omdannelse af bentazon i nogen af prøverne efter forsøgsafslutning (TLC-analyse). Resultaterne er vist som middelværdier af duplikatprøver.

**TABEL 8.1** Opsummering af resultater fra afslutning af inkubation med metode 1 (aerob inkubation med topjorde). Inkubationstiden var ca. 80 dage, for jord 3 og 4 dog 60 dage. Middel af duplikate prøver er vist.

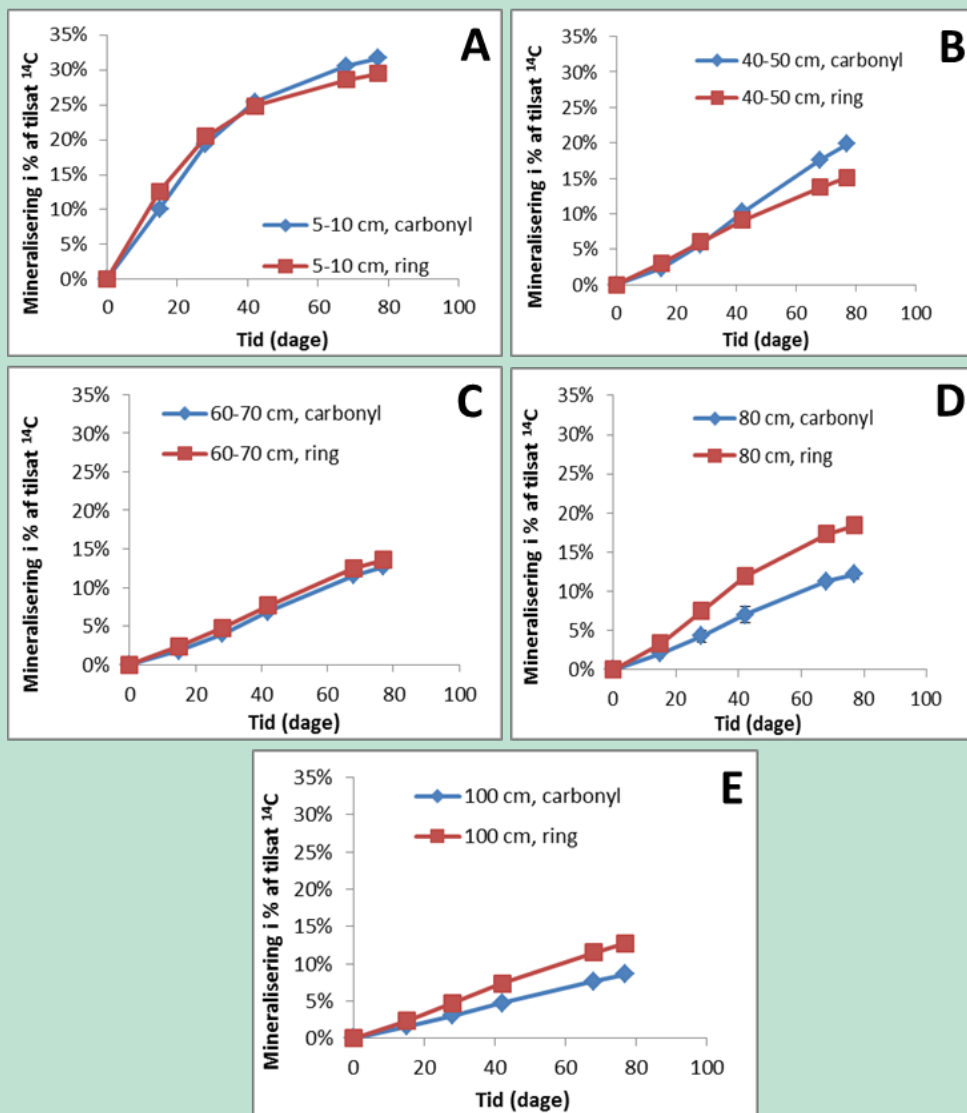
| Jordtype <sup>a</sup> | <sup>14</sup> C-mærkning | Mineraliseret<br>% | Ekstraheret<br>% | Genfinding<br>% |
|-----------------------|--------------------------|--------------------|------------------|-----------------|
| 1                     | Ring-                    | 22                 | 4                | 26              |
|                       | Carbonyl-                | 25                 | 7                | 32              |
| 3                     | Ring-                    | 0,4                | N.A              | -               |
| 4                     | Ring-                    | 0,2                | N.A              | -               |
| 6                     | Ring-                    | 30                 | 11               | 41              |
|                       | Carbonyl-                | 32                 | 33               | 65              |
| 7                     | Ring-                    | 15                 | 33               | 48              |
|                       | Carbonyl-                | 20                 | 28               | 48              |
| 8                     | Ring-                    | 14                 | 31               | 45              |
|                       | Carbonyl-                | 13                 | 31               | 44              |
| 9                     | Ring-                    | 18                 | 23               | 41              |
|                       | Carbonyl-                | 12                 | 32               | 44              |
| 10                    | Ring-                    | 13                 | 49               | 62              |
|                       | Carbonyl-                | 9                  | 50               | 59              |

N.A.: Ikke analyseret. <sup>a</sup>, se tabel 5.1 for oprindelse af jordtypen.

Mineralisering af <sup>14</sup>C-mærket bentazon i de fem øverste umættede jorddybder, målt ved metode 1 (Figur 5.10A), er vist i Figur 8.14. Samlet set, så viser den umættede inkubation en betydelig mineralisering (fuldstændig nedbrydning til CO<sub>2</sub>) ved de lave koncentrationer, ca. 10 % efter 20 dage og ca. 25 - 30 % efter 80 dage – i lighed med forsøgene med prøverne fra Løkken.

Ved forsøgsafslutning blev der ekstraheret og analyseret med TLC på samme måde som med jorderne fra Løkken. Inkubationerne med jord fra den mættede zone viste i alle tilfælde, at der ingen målbar nedbrydning af bentazon var foregået i løbet af de 98 dages inkubation. På den måde lignede alle de inkuberede jorder fra den mættede zone i Bedsted jord nr. 4 fra Løkken (400-440 cm dybde), og den mørke horisont fra ca. 60 cm dybde fra Løkken (jord nr. 3) er dermed den eneste jord, hvor der er observeret delvis nedbrydning (dog kun ved tilstedeværelse af ilt) men ingen mineralisering. Bentazon ser dermed ud til at være meget stabilt i grundvands-sedimenter fra både Løkken og Bedsted, selv ved tilførsel af ilt.

Omvendt sås igen en forholdsvis hurtig mineralisering af bentazon i topjorden (Figur 8.14). Til forskel fra jord nr. 1 (2-7 cm dybde) fra Løkken kunne der ved afslutningen af forsøget ekstraheres en vis mængde radioaktivitet med metanol/syre-ekstraktion (11-50 %, Tabel 8.1). TLC-analyse viste ingen nedbrydningsprodukter, og det ekstraherede <sup>14</sup>C ser ud til hovedsageligt at være ikke-nedbrudt bentazon.



**FIGUR 8.14** Mineralisering af  $^{14}\text{C}$ -bentazon, radioaktivt mærket to forskellige steder (ring- og carbonyl-mærket), til  $^{14}\text{CO}_2$ . Fem forskellige aerobe jorddybder tilsat lav koncentration af bentazon (ca.  $1 \mu\text{g/kg}$ ). Prøverne er opstillet identisk med de tidligere beskrevet for Løkken lokaliteten ovenfor. Resultaterne er vist som middelværdier af duplikatprøver med standard afvigelser (ofte mindre end symbolet).

## 9. Aldersdatering

### Aldersdateringer af grundvandet ved Bedsted og Løkken viste stigende aldre med dybden

#### 9.1 Boring 159.1033 dateringer, Bedsted

##### 9.1.1 $^3\text{H}/^3\text{He}$ dateringer under antagelse af stempelstrømning

Ved Bedsted er der udført  $^3\text{H}/^3\text{He}$  grundvandsdateringer i boring 159.1033 på fem prøver udtaget ved separationspumpning i dybderne 13, 15, 17, 19 og 21 mut. Resultaterne viste som forventet, at alderen steg med dybden (Tabel 9.1 og Figur 9.1). Resultaterne fra  $^3\text{H}/^3\text{He}$  dateringerne indikerede, at de tre øverste dybder (13, 15 og 17 mut) er infiltreret til grundvandet efter sidste regulering af bentazon i 1995, mens de to nederste dybder tilsyneladende er infiltreret før reguleringen (Figur 9.1).

**TABEL 9.1** Grundvandsdateringer – alder og infiltrationsår for vandprøver udtaget i boring 159.1033 ved Bedsted bestemt ved  $^3\text{H}/^3\text{He}$  metoden under antagelse af stempelstrømning i grundvandsmagasinet.

| Dybde<br>m under terræn | Alder<br>(år) | Infiltrationsår |
|-------------------------|---------------|-----------------|
| 13                      | 6             | 2009            |
| 15                      | 14            | 2001            |
| 17                      | 16            | 1999            |
| 19                      | 23            | 1992            |
| 21                      | 28            | 1987            |

De angivne aldre blev beregnet under antagelse af stempelstrømning, det vil sige at hele vandvolumenet, inklusivt opløste stoffer, har bevæget sig med samme hastighed uden dispersion under transporten og uden opblanding med andre vandtyper i boringen. Dette er den klassiske og mest anvendte teknik til beregning af grundvands aldre, og antages generelt at være en rimelig tilnærmelse ved prøvetagning af korte filtre i overfladenære og relativt homogene sandede grundvandsmagasiner med frit vandspejl (f.eks. Jurgens et al., 2012). Antagelsen om stempelstrømning er dog en tilnærmelse, der giver en såkaldt middelalder. Man kan dog få en aldersfordeling ved samtidig anvendelse af flere tracere og dermed også information om dispersion og opblanding af prøven. Tilsvarende kan man med partikelbanesimuleringer (se kapitel 10) opnå en aldersfordeling. I kapitel 12 sammenlignes aldersfordelinger opnået ved simulering af partikelbaner og tracerkoncentrationer.

##### 9.1.2 $^{85}\text{Kr}$ og $^{39}\text{Ar}$ dateringer under antagelse af stempelstrømning

Resultaterne af  $^3\text{H}/^3\text{He}$  og  $^{85}\text{Kr}$  dateringerne viste begge stigende aldre med dybden som forventet. Bortset fra den øverste prøve i 13 meters dybde, hvor begge metoder gav sammenfaldende resultater, gav aldersbestemmelserne ved  $^{85}\text{Kr}$  metoden aldre, der var 6-9 år yngre end  $^3\text{H}/^3\text{He}$  dateringerne (Tabel 9.2 og Figur 9.1).  $^{85}\text{Kr}$  metoden estimerede således, at alle prøverne var yngre end 20 år, og dermed infiltreret efter at bentazon sidst blev reguleret i 1995-97.

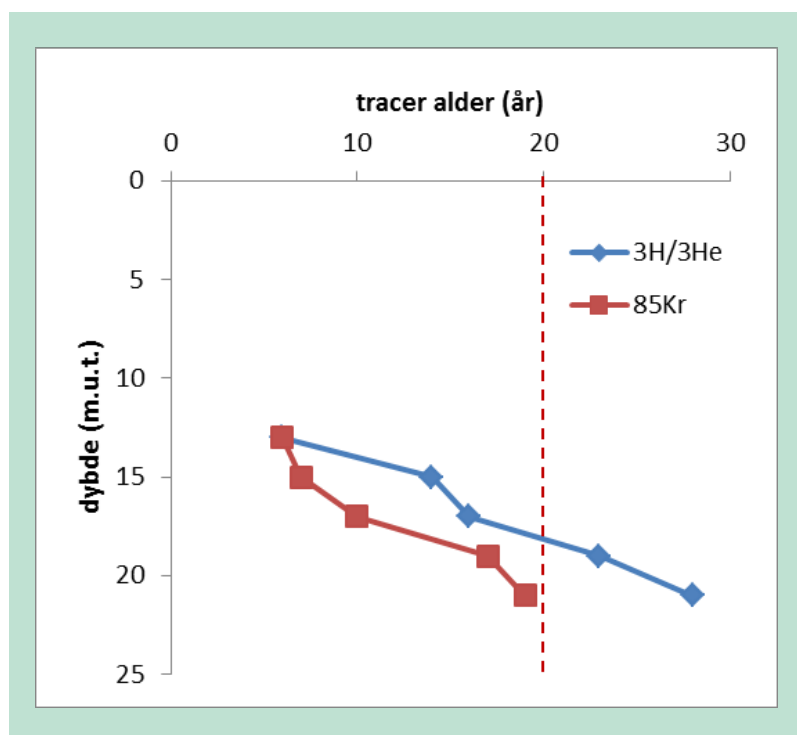
$^{39}\text{Ar}$  målingerne viste i overensstemmelse med de to andre tracere stigende aldre med dybden, idet procentdelen af  $^{39}\text{Ar}$  i vandet i forhold til det nuværende atmosfæreniveau (100 %) faldt fra 98 til 80 %, hvilket svarer til en stigning i alder fra 8 til 87 år. Usikkerheden på  $^{39}\text{Ar}$  metoden

vurderes dog generelt at være for stor til datering af vand, der er infiltreret til grundvandet indenfor de sidste 50-100 år, men det signifikant faldende indhold af  $^{39}\text{Ar}$  indikerer, at der er en stigende opblanding med en ældre vandtype i den nederste del af boringen. Især de tre dybeste prøver viste tegn på opblanding med en betydeligt ældre vandtype. Dette understøttes af resultater fra partikelbanesimuleringerne (kapitel 10) samt estimeringen af aldersfordelinger beregnet på baggrund af koncentrationerne af alle de målte tracere ( $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $^{85}\text{Kr}$  og  $^{39}\text{Ar}$ ) ved brug af såkaldt TracerLPM modellering (Jurgens et al., 2012), som begge viste påvirkning fra ældre vandtyper i bunden af boringen (se kapitel 12).

**TABEL 9.2** Sammenligning af  $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $^{85}\text{Kr}$  og  $^{39}\text{Ar}$  dateringer af grundvand fra boring 159.1033, Bedsted under antagelse af stempelstrømning.

| Dybde<br>m under terræn | $^3\text{H}/^3\text{He}$ alder<br>År | $^{85}\text{Kr}$ alder<br>År | $^{39}\text{Ar}^1$<br>År |
|-------------------------|--------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 13                      | 6                                    | 6                            | (8)                      |
| 15                      | 14                                   | 7                            | (24)                     |
| 17                      | 16                                   | 10                           | (63)                     |
| 19                      | 23                                   | 17                           | (68)                     |
| 21                      | 28                                   | 19                           | (87)                     |

<sup>1</sup> $^{39}\text{Ar}$  aldrene skal tages med forbehold, da datering af ungt grundvand med denne tracer er forbundet med stor usikkerhed.  $^{39}\text{Ar}$  anvendes normalt ikke til datering af grundvand med aldre < 50 år, da halveringstiden for stoffet er for høj (269 år).



**FIGUR 9.1** Sammenligning af grundvands alder ("tracer alder") ved Bedsted (boring 159.1033) estimeret ved hhv.  $^3\text{H}/^3\text{He}$  og  $^{85}\text{Kr}$  metoderne under antagelse af stempelstrømning. Den røde stiplede linje angiver tidspunktet for sidste regulering af bentazon i 1995-97.

## 9.2 Boring 8.222 dateringer, Løkken

Der er gennemført  $^3\text{H}/^3\text{H}$ ,  $^{85}\text{Kr}$  og  $^{39}\text{Ar}$  datering af grundvandet fra Løkken Vandværks indvindingsboring 8.222 udtaget ved separationspumpningsteknik. Herudover er der gennemført  $^3\text{H}/^3\text{He}$  dateringer i små 1" rammeboringer i forskellige dybder ned til knapt 10 m samt fra



fem 63 mm monitoringsboringer placeret i en halvcirkel omkring indvindingsboringen (Figur 5.2).

### 9.2.1 $^3\text{H}/^3\text{He}$ dateringer under antagelse af stempelstrømning

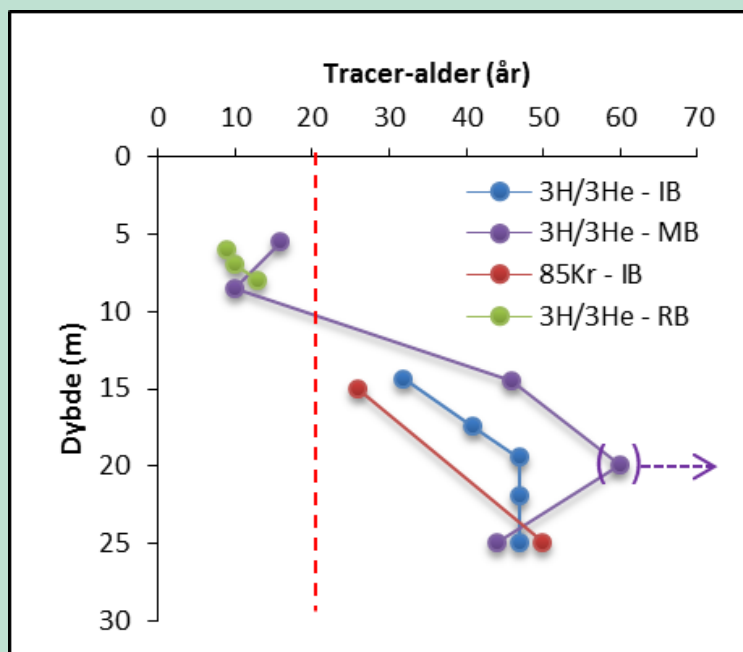
Grundvandsaldre i alle filtre og filterdybder ved Løkken-lokaliteten estimeret ved  $^3\text{H}/^3\text{He}$  metoden er vist i Tabel 9.3 og Figur 9.2. Trods uoverensstemmelser mellem dateringerne fra de enkelte boringstyper, som tolkes primært at være betinget af forskelle i boringernes dimensioner, lokalisering og prøvetagningsteknik, viser resultaterne sammenfaldende, at alle grundvandsprøver udtaget i de øverste 10 m under terræn er infiltreret efter sidste bentazonregulering i 1995-97. Derimod har alle dybere prøver, der er udtaget på dybder over 10 m, umiddelbart grundvandsaldre på mere end 30 år. Dermed er grundvandet i disse dybder tilsyneladende dannet før bentazonreguleringen i 1995-97. Yderligere og mere detaljerede undersøgelser af opblanding og aldersfordelinger i prøverne viser dog et mere nuanceret billede (kapitel 12).

**TABEL 9.3** Grundvandsaldre ved Løkken indvindingsboring, rammeboringer og filtersatte monitoringsboringer estimeret ved  $^3\text{H}/^3\text{He}$  metoden under antagelse af stempelstrømning.

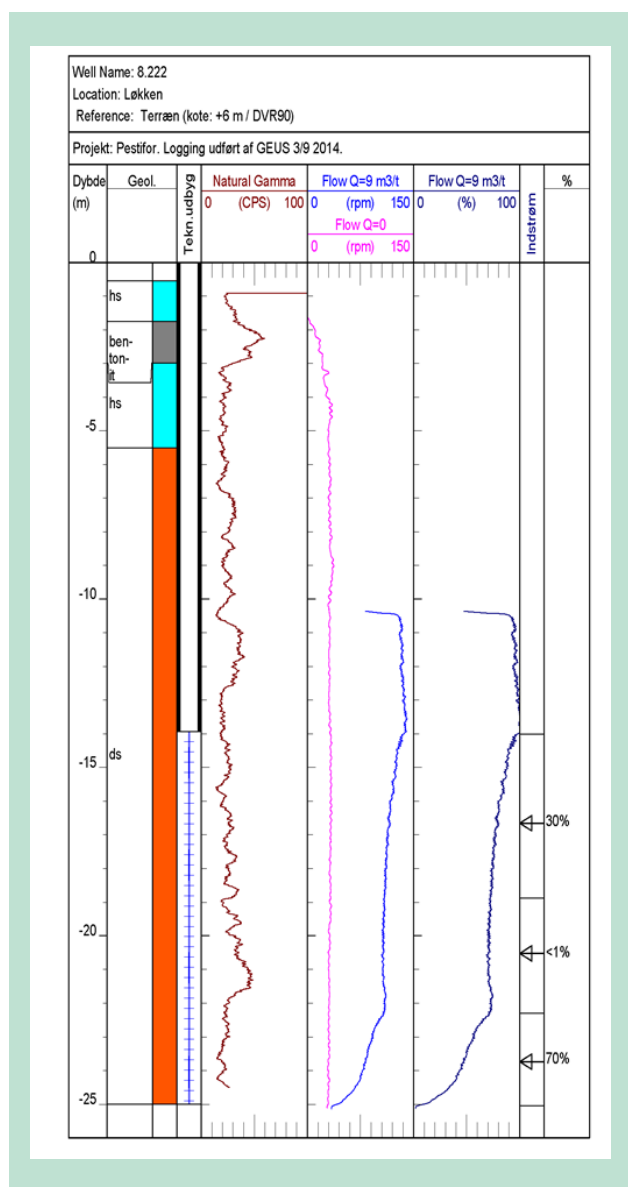
| Boringstype       | Boringsnr. | Filterlængde<br>m | Dybde<br>m.u.t | Alder<br>år |
|-------------------|------------|-------------------|----------------|-------------|
| Indvindingsboring | 8.222      | 10                | 14             | 31          |
| Indvindingsboring | 8.222      | 10                | 18             | 41          |
| Indvindingsboring | 8.222      | 10                | 20             | 47          |
| Indvindingsboring | 8.222      | 10                | 22             | 47          |
| Indvindingsboring | 8.222      | 10                | 25             | 47          |
| Rammeboring       | 8.222-RB1  | 0,1               | 6              | 9           |
| Rammeboring       | 8.222-RB1  | 0,1               | 7              | 10          |
| Rammeboring       | 8.222-RB2  | 0,1               | 8              | 12          |
| Rammeboring       | 8.222-RB2  | 0,1               | 9              | 14          |
| Monitoringsboring | 8.222-5,5  | 1                 | 5,5            | 15          |
| Monitoringsboring | 8.222-8,5  | 1                 | 8,5            | 9           |
| Monitoringsboring | 8.222-14,5 | 1                 | 14,5           | 45          |
| Monitoringsboring | 8.222-20   | 1                 | 20,0           | >60         |
| Monitoringsboring | 8.222-25   | 1                 | 25,0           | 44          |

De identiske dateringer på 47 år i de tre nederste niveauer i indvindingsboringen indikerer, at der har været problemer med at kontrollere den niveaubestemte prøvetagning ved separationspumpning, muligvis på grund af variation i den hydrauliske ledningsevne mellem intervallerne i 19-22,5 og 22,5-25 mut. En flowlog udført i boringen umiddelbart inden prøvetagningen viste, at der var et 3-4 m tykt lavpermeabelt lag (muligvis lerblandet silt) fra ca. 19-22,5 mut, hvori der ikke sker tilstrømning til boringen (Figur 9.3). Den største tilstrømning til boringen foregik i den dybeste del af boringen fra 22,5-25 mut. Den høje alder estimeret for monitoringsboringen med 1 meter filter, som var placeret få meter fra boring 8.222, tolkes netop at være et resultat af, at filteret var placeret i dette lavpermeable lag. Selvom alderen af vandet i de tre prøver fra 20-25 mut alle viser samme alder, behøver vandet ikke nødvendigvis at komme samme sted fra eller at have fulgt samme strømningsveje. Som det ses af figur 7.1 variere de geokemiske parametre betydeligt i 20-25 mut, hvilket viser, at vandtyperne er forskellige, selvom det ikke var muligt at påvise en forskel i alder.

Der sker en mindre tilstrømning til indvindingsboringen i dybden 14 - 19 mut (gradvist faldende med dybden) – aldrene estimeret under antagelse af stempelstrømning på 31 og 41 år i henholdsvis ca. 14 og 18 mut, tyder dog på, at grundvandet også her i gennemsnit er betydeligt ældre end tidspunktet for sidste bentazonregulering i 1995-97.



**FIGUR 9.2**  $^3\text{H}/^3\text{He}$  og  $^{85}\text{Kr}$  aldre i grundvand fra Løkken estimeret under antagelse af stempelstrømning. IB = indvindingsboring (8.222), MB = monitoringsboringer med 1 m filtre, RB = rammeboringer med 0,1 m filtre. Grundvandsprøverne fra indvindingsboringen blev udtaget ved separationspumpling med en MP1 Pumpe. Prøverne fra monitoringsboringerne blev tilsvarende udtaget med MP1 Pumpe, mens prøverne fra rammeboringerne blev udtaget med en peristaltisk Pumpe. Den røde linje angiver tidspunktet for sidste regulering af bentazon i 1995-97. Pilen angiver at alderen 20 m i monitoringsboringen er > 60 år.



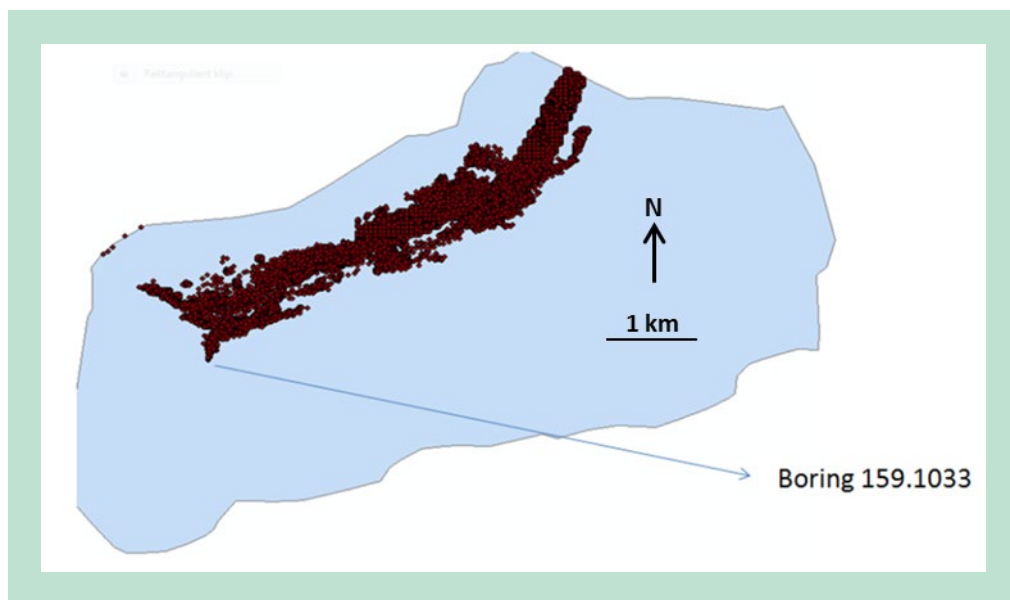
**FIGUR 9.3** Geologisk-, naturlig gamma-, og flow-log for boring 8.222, Løkken. Høje gammalog værdier indikerer områder med et højere lerindhold. De blå linjer angiver den relative tilstrømning til boringen kummulativt nedefra, med angivelse af procentvis tilstrømning til boringen til højre.

# 10. Hydro(geo)logisk modellering

Dette kapitel beskriver hydrologiske modeller og specielt brug af partikelbanesimuleringer til at beregne stoftransport (f.eks. af bentazon eller et vandmolekyle) gennem den mættede zone (grundvandet) til en indvindingsboring. Ved partikelbanesimuleringer repræsenteres stoffet af virtuelle partikler, der i modellen 'slippes løs' og følger vandet, og dermed giver information om f.eks. gennemsnitlige transporttider i grundvandet. Partikelbanesimuleringer er derfor et nyttigt supplement til aldersdatering af grundvand, hvor vandets alder relateres til stoftransport.

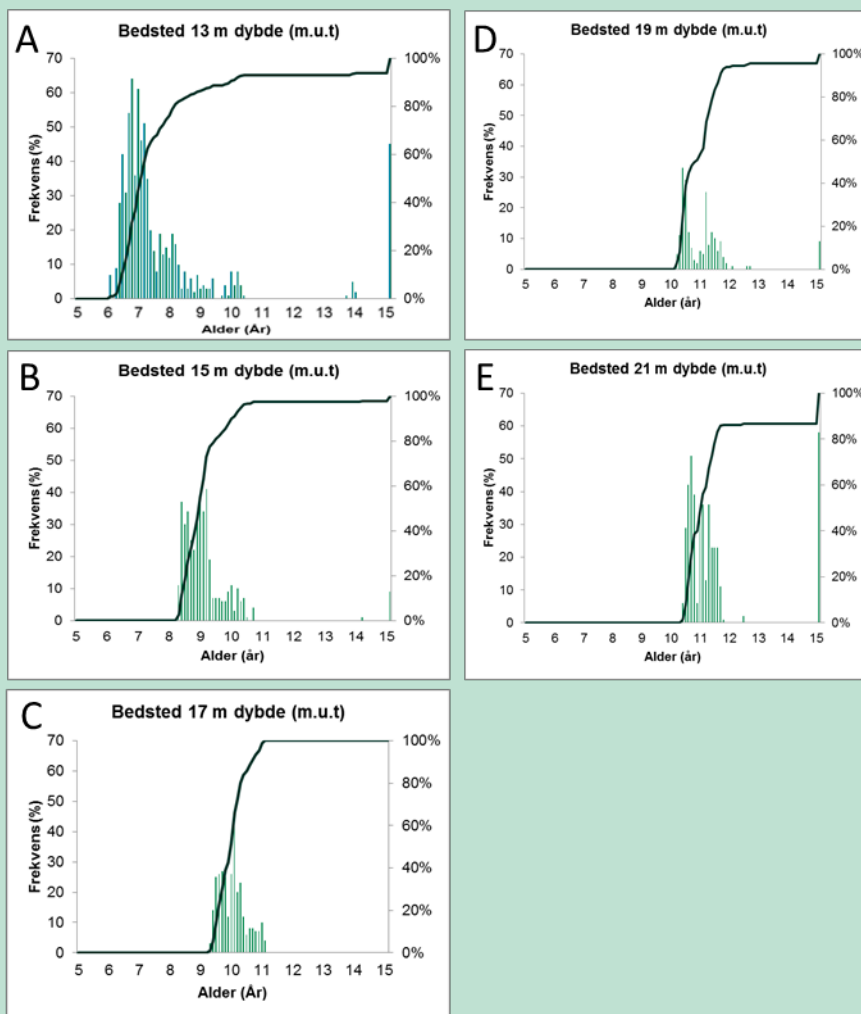
## 10.1 Partikelbanesimuleringer ved Bedsted

Der blev udført partikelbanesimulering for boring DGU 159.1033 ved Bedsted (bilag 2), hvorfra der også blev indhentet vandprøver til aldersdatering. Simuleringerne er udført for vandindtagsdybderne 13 m, 15 m, 17 m, 19 m og 21 m. Partikelbanesimuleringerne har været udført på den måde, at først er oprindelsesområdet blevet identificeret ved at anvende omvendt partikelbanesimulering (backtracking), dvs. hvor partiklerne ved modelleringen er tilført ovennævnte dybder (Figur 10.1). Som resultat er oplandet til boringen blevet indsnævret. Efterfølgende er der tilført 100 partikler for hver beregningscelle (50 m x 50 m) indenfor det reducerede opland, og antal partikler registreret indenfor 1 m intervaller omkring de enkelte filterdybder i boringen er registreret. Det vil f.eks. sige, at antal partikler for udtagningsdybden 13 m er registreret i intervallet mellem 12,5 m og 13,5 m. Opholdstidsfordelingen (aldersfordeling) af de simulerede partikler i grundvandet fra vandindtagsdybderne 13m, 15m, 17m, 19m og 21m er vist i Figur 10.2.



**FIGUR 10.1** Simuleret oprindelsesområde (capture zone) til boring 159.1033 (dybderne: 13, 15, 17, 19 og 21 m). Området er identificeret ved omvendt partikelbanesimulering (backtracking). Det blå markerede område svarer til modelranden (se bilag 2, figur B1.1-3) og hvert brunt punkt repræsenterer en partikel i oprindelsesområdet, der er registreret i boring 159.1033 (alle vandindtagsdybder).

Det ses som forventet, at den gennemsnitlige opholdstid (alder) for partiklerne stiger med dybden fra 7 til 11 år (medianværdier for aldre i 13 m, 15 m, 17 m, 19 m og 21 m var henholdsvis 7,1 år, 9,0 år, 10,0 år, 10,9 år og 11,0 år). Stigningen i alder som funktion af dybden er dog lille, hvilket stemmer overens med, at magasinet er relativt homogent med sedimenter med samme egenskaber. I 19 m dybde sås dog en bimodal partikelfordeling, hvilket tyder på, at vandet fra denne dybde har fulgt to foretrukne partikelbaner, hvilket kan tilskrives lokale heterogeniteter i magasinet.

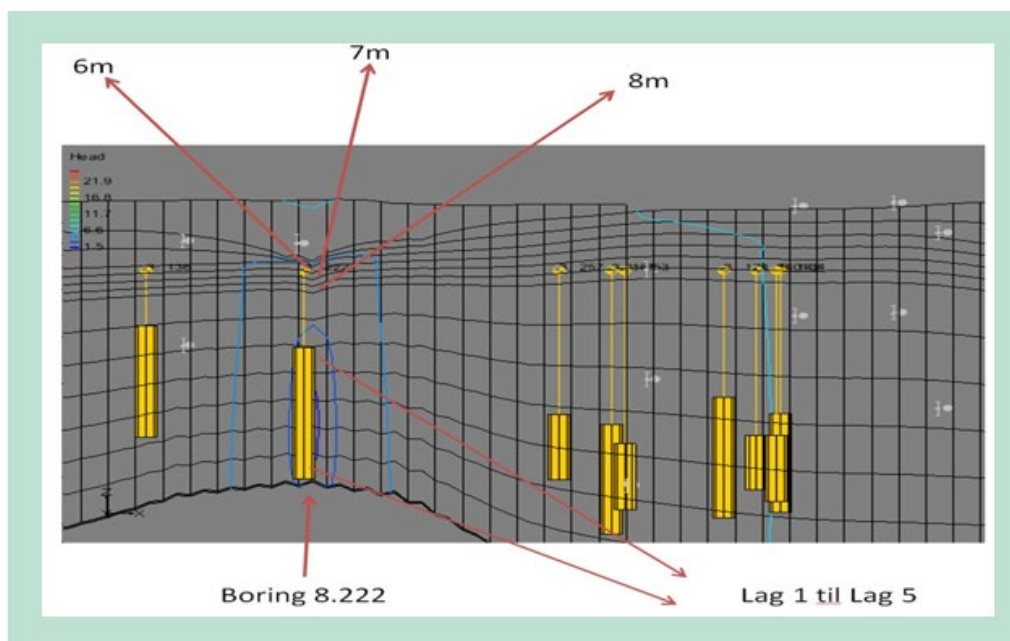


**FIGUR 10.2** Partikelbanesimuleringer ved Bedsted hvor antal fangede partikler (frekvens) er vist på venstre akse, akkumuleret frekvens på højre akse og alder (år) på x-aksen. A, 13 meter under terræn (mut); B 15 mut; C 17 mut; D 19 mut og E 21 mut. Median-værdier for aldre i 13 m, 15 m, 17 m, 19 m og 21 m var henholdsvis 7,1 år, 9,0 år, 10,0 år, 10,9 år og 11,0 år.

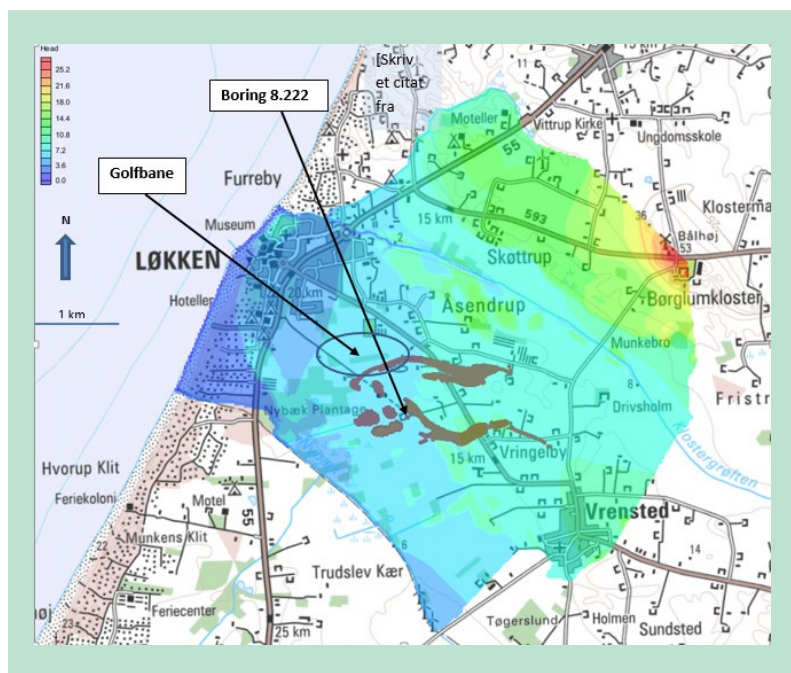
### 10.1.1 Partikelbanesimuleringer ved Løkken

Der er udført partikelbanesimulering for boring DGU 8.222 ved Løkken (bilag 3), hvorfra der også er indhentet vandprøver til aldersdatering. Simuleringen er udført i GMS modelopsætningen, som beskrevet ovenfor i dybderne 6 m, 7 m, 8 m, 14,5 (modellag 1), 17,5 m (modellag 2), 19,5 m (modellag 3), 22 m (modellag 4) og 25 m (modellag 5). Dybderne og GMS model-diskretiseringen, dvs. modellens opdeling i beregningsceller, er skematisk vist i Figur 10.3.

Ved partikelbanesimuleringerne er der valgt at tilføre et relativt stort antal partikler til hver vandindtagsdybde (1000 partikler), både ved simulering af oprindelsesområde (capture zone) med omvendt partikelbanesimulering og ved simulering af aldersfordelingsmønstre. Til at begynde med, forsøgte simuleringer med henholdsvis 48 og 216 partikler per vandindvindingsdybde, men resultaterne viste for meget støj i form af utydelige aldersfordelingsmønstre. Årsagen til dette er, at der kræves et vist antal partikler for at opnå et repræsentativt udfaldsrum for partikelveje fra overfladen til boringsindtaget. Ved at øge antallet af partikler reduceres denne støj, og der opnås tydeligere og mere repræsentative fordelinger. Det er især vigtigt at have et stort antal partikler under mere heterogene forhold, hvor strømningsvejene er mere komplekse. Oprindelsesområdet til boring 8.222 for alle vandindtag fremgår af Figur 10.4.



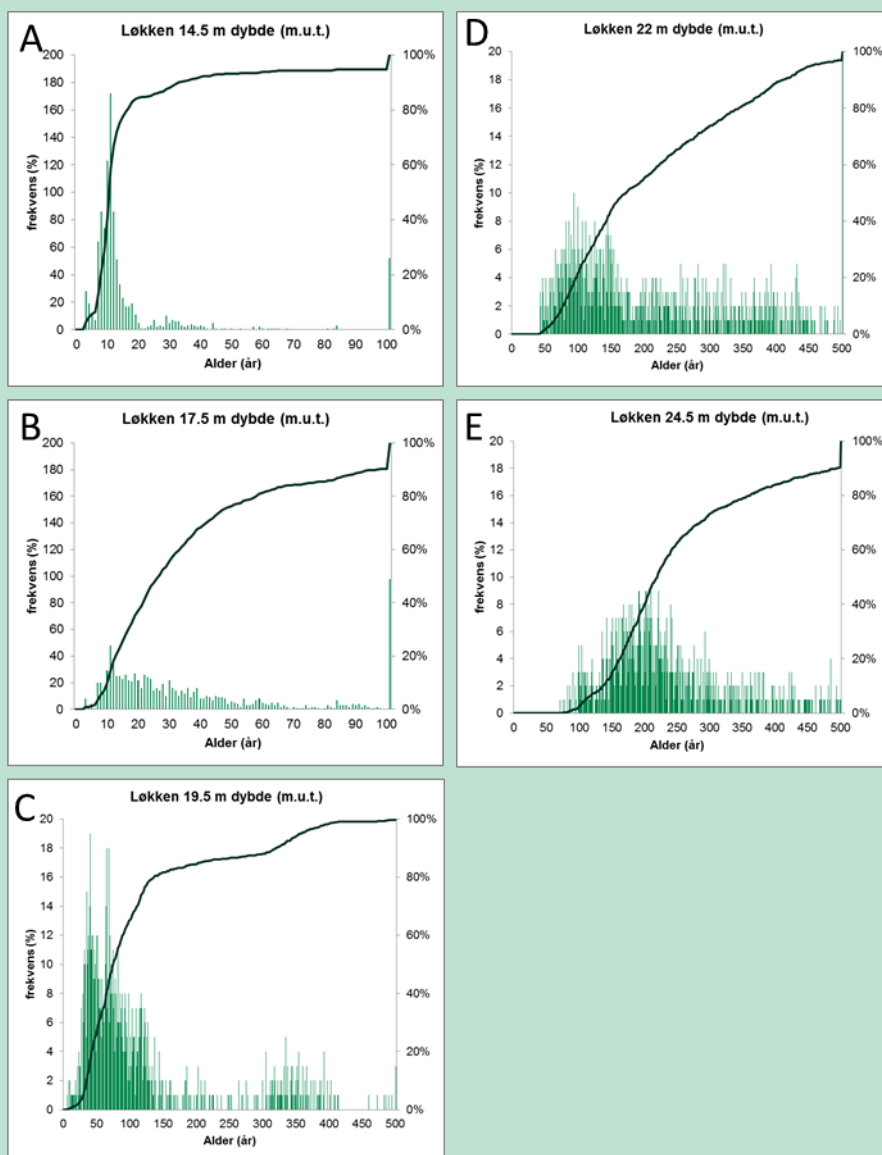
**FIGUR 10.3** GMS modellens inddeling i beregningsceller (model-diskretisering) omkring Løkken boring 8.222. Dybderne for partikelbanesimuleringer er også vist (6 m, 7 m, 8 m, 14,5 (modellag 1), 17,5 m (modellag 2), 19,5 m (modellag 3), 22 m (modellag 4) og 25 m (modellag 5)).



**FIGUR 10.4** Simuleret oprindelsesområde (capture zone) til boring 8.222 (dybder: 14,5 m, 17,5, 19,5 m, 22 m og 24,5 m). Området er identificeret ved omvendt partikelbanesimulering (back-tracking). Partiklernes oprindelsesområde er markeret brunt. Placeringen af den nærliggende golfbane er også vist.

Figur 10.5 viser simulerede partikelopholdstider (aldre) i 14,5 m, 17,5 m, 19,5 m, 22 m og 24,5 m dybde, hvor medianalder er henholdsvis 10,5 år, 26,7 år, 74,9 år, 173 år og 219 år. Det er tydeligt, at gennemsnitsopholdstid og spredningen tiltager betragteligt med dybden. Dette viser at der med dybden optræder flere partikelbaneveje med varierende transporttider, hvilket er et resultat af større dispersion som følge af længere transportveje og tid.





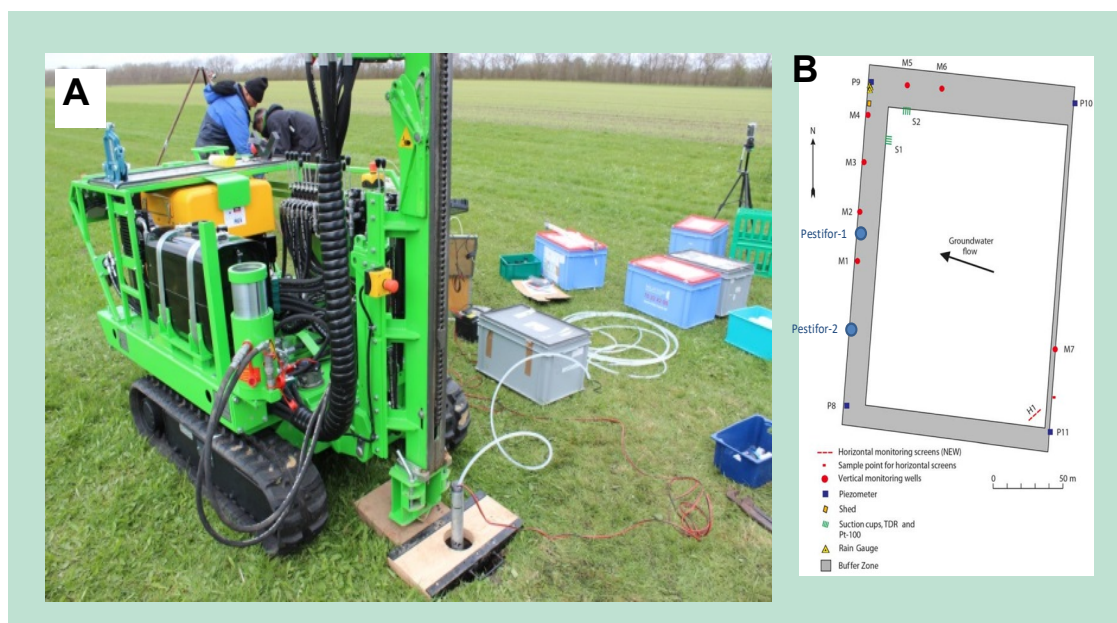
**FIGUR 10.5** Partikelbanesimuleringer ved Løkken hvor antal fangede partikler (frekvens) er vist på venstre akse, akkumuleret frekvens på højre akse og alder (år) på x-aksen. A, 14,5 meter under terræn (mut); B 17,5 mut; C 19,5 mut; D 22 mut og E 24,5 mut Median-værdier for aldre i 14,5 m, 17,5 m, 19,5 m, 22 m og 24,5 m var henholdsvis 10,5 år, 26,7, år, 74,9 år, 174 år og 219 år.

# 11. Afprøvning

Metoden blev afslutningsvis prøvet på en forsøgsmark ved Jynde-  
vad (VAP mark), hvor man har et detaljeret kendskab til, hvornår  
og hvilke pesticider der har været anvendt. Finder man således et  
pesticid under VAP-marken, kender man også tidspunktet for stof-  
fets anvendelse, og dette kan så sammenholdes med vandets al-  
der, som blev målt med  $^3\text{H}/^3\text{He}$  metoden. Som forventet var grund-  
vandet under VAP-marken ungt vand, og metoden kunne derfor  
kun verificeres i forhold til fund af pesticider, der har været an-  
vendt for nyligt. Alderen af vandet blev bestemt og sammenholdt  
med fund af pesticidrester i vandet og deres anvendelse på mar-  
ken.

## 11.1 Prøvetagning

I foråret 2016 (19.-20. april) blev der udtaget vandprøver fra forsøgsmarken ved Jynde-  
vad med henblik på at teste metoden beskrevet i dette projekt under mere kontrollerede omstændighe-  
der. Der blev udført to borer i form af 1½" rammeboringer (Figur 11.1)



**FIGUR 11.1** Prøvetagning ved Jynde- vad forsøgsmark. A: Foto af prøvetagning ved boring 2 på marken. Bemærk afstanden hen til det dyrkede areal, bag den mørkegrønne græsbeklædte bufferzone. B: skitse af Jynde- vad forsøgsmark. De to rammeboringer (Pestifor 1 og 2) er angivet med blå cirkler.

Vandprøver til  $^3\text{H}/^3\text{He}$  aldersdatering blev udtaget med en dykpumpe, mens prøver til analyse for pesticider, nedbrydningsprodukter og forskellige anioner blev udtaget med en peristaltisk pumpe (Tabel 11.1).

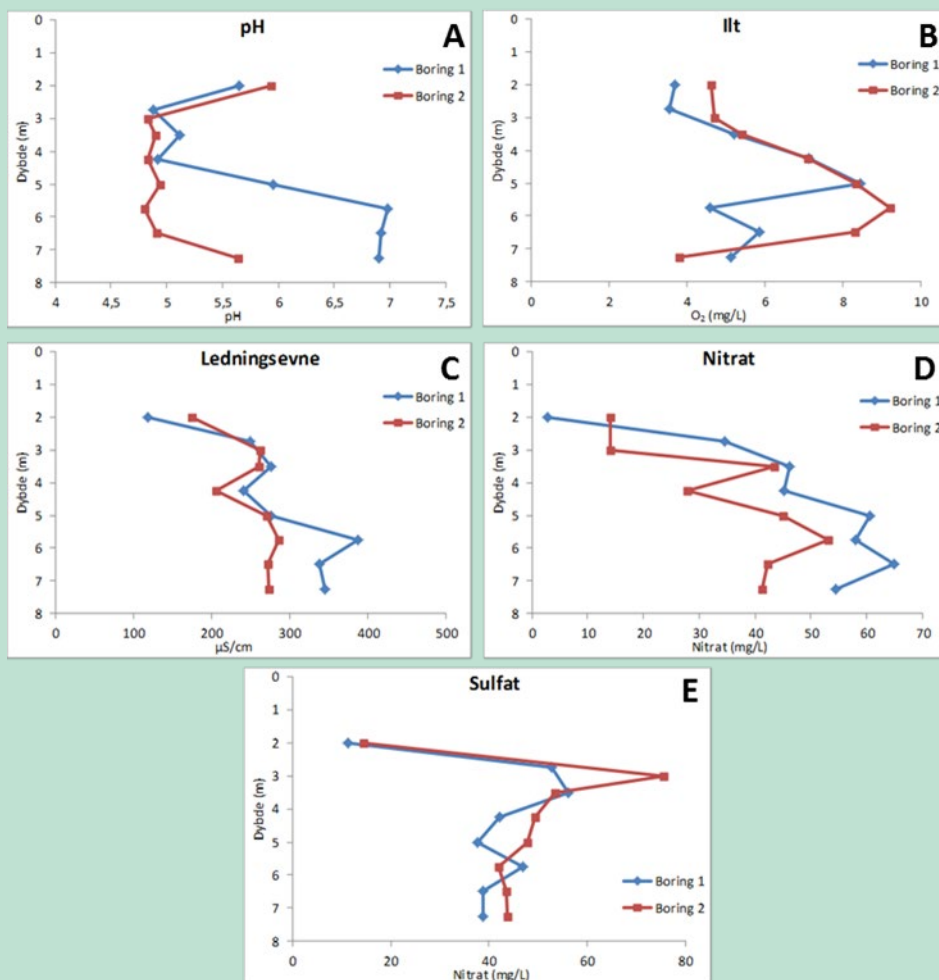
**TABEL 11.1** Vandprøver udtaget ved Jyndeved forsøgsmark

| Boring     | Dybde (m) | Prøve<br>pesticidanalyse | Prøve<br>tritium/helium |
|------------|-----------|--------------------------|-------------------------|
| Pestifor-1 | 2,0       | X                        |                         |
| Pestifor-1 | 2,75      | X                        | X                       |
| Pestifor-1 | 3,5       | X                        | X                       |
| Pestifor-1 | 4,25      | X                        | X                       |
| Pestifor-1 | 5,0       | X                        |                         |
| Pestifor-1 | 5,75      | X                        | X                       |
| Pestifor-1 | 6,5       | X                        |                         |
| Pestifor-1 | 7,25      | X                        | X                       |
| Pestifor-2 | 2,0       | X                        | X                       |
| Pestifor-2 | 3,0       | X                        | X                       |
| Pestifor-2 | 3,5       | X                        | X                       |
| Pestifor-2 | 4,25      | X                        | X                       |
| Pestifor-2 | 5,0       | X                        | X                       |
| Pestifor-2 | 5,75      | X                        | X                       |
| Pestifor-2 | 6,5       | X                        |                         |
| Pestifor-2 | 7,25      | X                        | X                       |

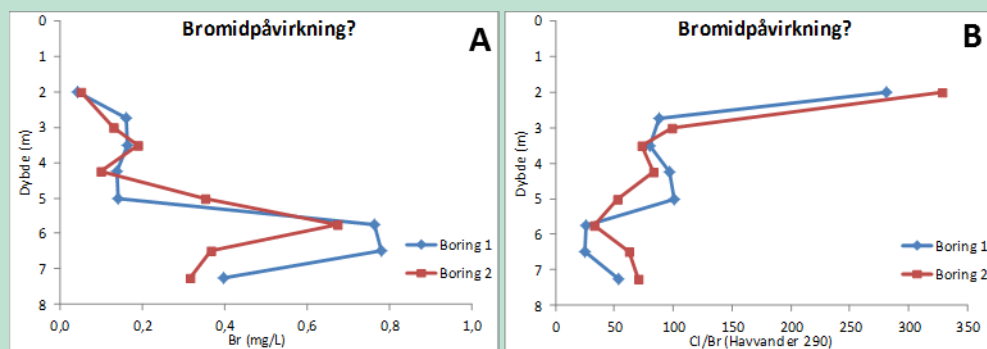
## 11.2 Grundvandskemi ved Jyndeved

På prøvetagningstidspunktet stod grundvandet højt, ca. 80 cm under terræn. Første prøve blev udtaget godt en meter under grundvandsspejlet. Profilerne for pH, ilt, ledningsevne, nitrat og sulfat er vist i Figur 11.2 og giver et samlet billede af påvirkning fra den græsbeklædte bufferzone ned til ca. 2,5-3 meters dybde. Herunder ser vandet mere landbrugspåvirket ud med bl.a. høje nitrat- og sulfatkoncentrationer. Det er muligt, at vandet i de nederste 1-3 dybder stammer fra arealet på den anden side af VAP-marken, da vandkemien her igen ser anderledes ud.

Der har tidligere, den 7. maj 2012, altså ca. 4 år før vores prøvetagning været udført et tracerforsøg i form af udspreddning af et bromidsalt på marken. Koncentrationer op til 1-2 mg/l blev i den forbindelse målt i grundvand under marken. Som det ses af Figur 11.3A, målt den højeste bromidkoncentration (0,8 mg/l) i de nye rammeboringer i 6-7 meters dybde, hvilket indikerer, at vandet i denne dybde har en alder på ca. 4 år. Sætter man bromidkoncentrationen i forhold til kloridkoncentrationen (Figur 11.3B), fås en endnu mere følsom indikation af, hvorvidt vandet er påvirket af den tidligere bromidudbringning. Igen ses den største bromidpåvirkning i ca. 6 meters dybde, og det fremgår også tydeligt, at prøverne fra 2 meters dybde ikke har forhøjet bromidindhold, understøttende at vand fra denne dybde næppe stammer fra selve marken, men mere sandsynligt fra græsarealet mellem marken og boringen. Den nederste prøve er til gengæld påvirket af bromid fra VAP-marken, og er altså ikke udelukkende vand fra bagvedliggende arealer.



**FIGUR 11.2** Uorganisk grundvandskemi i grundvandet fra rammeboringer ved Jydevad. A:pH; B: ilt; C:Ledningsevne; D:Nitrat; E: Sulfat.



**Figur 11.3** Bromid i grundvandet fra rammeboringerne ved Jydevad. A: Koncentrationen af bromid i de to borer. B: Forholdet mellem chlorid og bromid i de to borer. Normalt forventes et forhold i regnvand, som minder om det der ses i havvand (290).

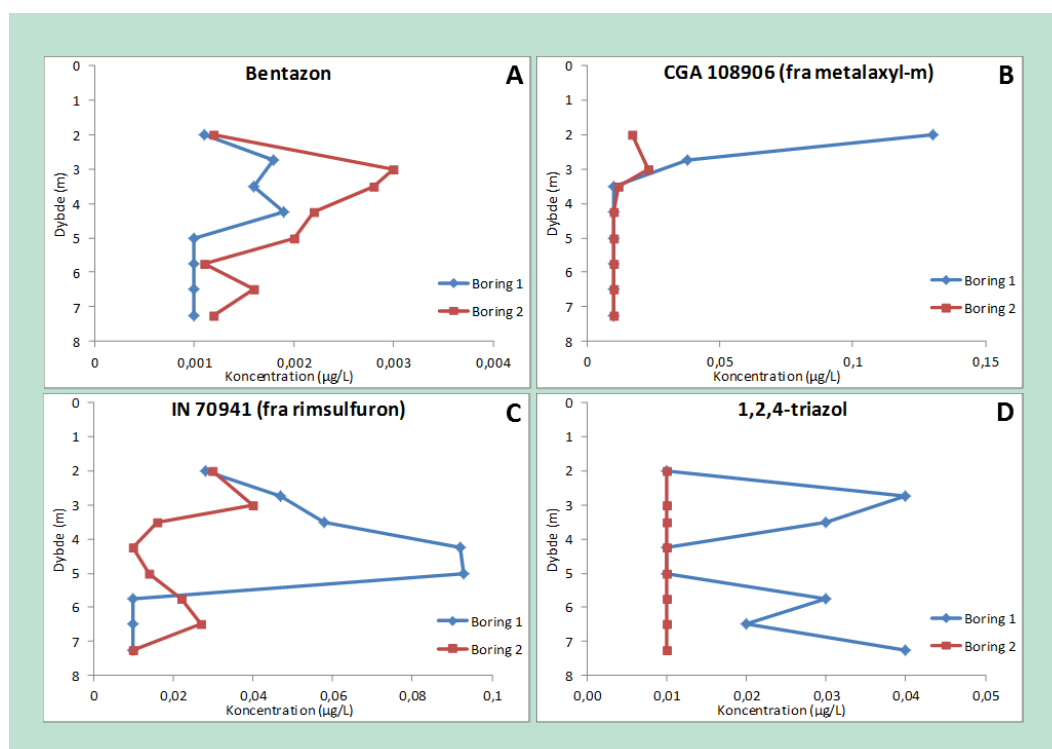
### 11.3 Pesticider i grundvandet ved Jyndeved

Grundvandet fra rammeboringerne blev analyseret for følgende pesticider og nedbrydningsprodukter, hvoraf alle moderstoffer har været anvendt på marken indenfor de seneste 9 år fra prøvetagningstidspunktet:

- Bentazon
- AIBA (2-amino-N-isopropylbenzamide, nedbrydningsprodukt af bentazon)
- Metalaxyl-M
- CGA 108906 (N-(2-carboxy-6-methylphenyl)-N-(methoxyacetyl)alanine, nedbrydningsprodukt af Metalaxyl-M)
- CGA 62826 (N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(methoxyacetyl)alanine, nedbrydningsprodukt af Metalaxyl-M)
- Rimsulfuron
- IN70941 (PPU, (N-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-N-((3-ethylsulfonyl)-2-pyridinyl)urea), nedbrydningsprodukt af Rimsulfuron)
- IN70942 (PPU-desamino, nedbrydningsprodukt af Rimsulfuron)
- Bifenox
- Bifenox acid,
- 1,2,4-triazol
- Tebuconazol
- Epoxiconazol
- Mesotrion
- 4-methylsulfonyl-2-nitrobenzoesyre (MNBA, nedbrydningsprodukt af Mesotrion)
- 2-amino-4-methylsulfonylbenzoesyre (AMBA, nedbrydningsprodukt af Mesotrion)

Prøverne blev analyseret hos Eurofins A/S, der er akkrediteret til at kvantificere pesticider ned til 0,01 µg/l. Eurofins kan dog kvantificere bentazon ned til 0,001 µg/l, men uden akkreditering, og der må derfor forventes, at der er større usikkerhed på data mellem 0,001 og 0,01 µg/l.

Pesticidanalyserne viste indhold af ét pesticid (bentazon) og tre nedbrydningsprodukter (hvh. fra metalaxyl-M, fra rimsulfuron og fra tebuconazol/epoxyconazol) (Figur 11.4). For bentazon ses en tydelig top i koncentration omkring 3-4 meters dybde i begge boringer og for metalaxyl-M-nedbrydningsproduktet i toppen af profilerne. For de to øvrige nedbrydningsprodukter er der mindre god overensstemmelse mellem de to boringer.



**FIGUR 11.4** Pesticider og nedbrydningsprodukter i grundvandet ved Jyndeved. A: bentazon; B: CGA 108906 et nedbrydningsprodukt fra metalaxyl-m); C: IN 70941 et nedbrydningsprodukt fra rimsulfuron; D: 1,2,4-triazol et nedbrydningsprodukt fra tebuconazol og epoxyconazol.

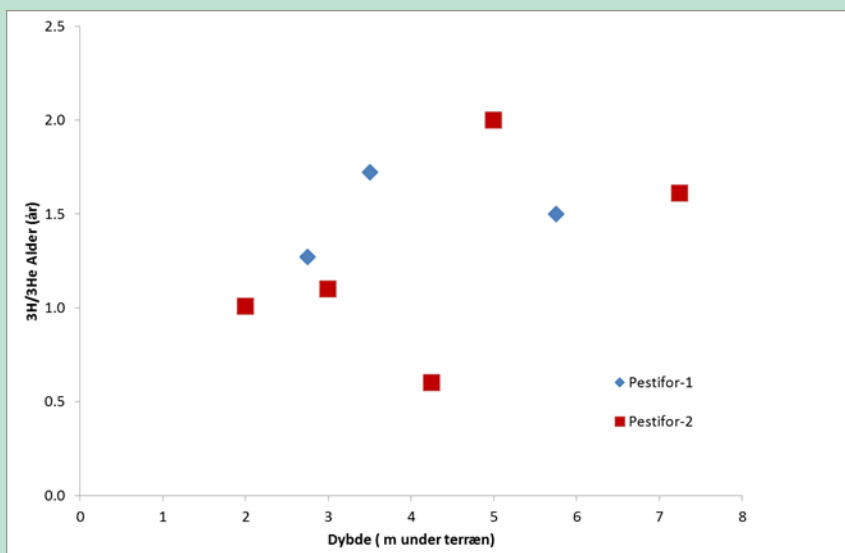
## 11.4 Aldersdatering af grundvand med tritium/helium ( $^3\text{H}/^3\text{He}$ )

Der blev udtaget vandprøver fra rammeboringerne til datering af vandets alder ved hjælp af  $^3\text{H}/^3\text{He}$  metoden (Tabel 11.2 og Figur 11.5). Tabellen viser, at der er målt en negativ produktion (det vil sige et tab) af  $^3\text{He}$  ( $^3\text{He}$  produceres ved henfald af  $^3\text{H}$ ) i 4 af de analyserede grundvandsprøver ved Jyndeved. Disse prøver blev derfor ikke tildelt en alder og er udeladt i den videre analyse af resultaterne, idet prøverne vurderes at have afgasset  $^3\text{He}$  under prøvetagningen, og dermed ikke kan anvendes til datering.

**TABEL 11.2** Resultater fra  $^3\text{H}/^3\text{He}$  datering i de to rammeboringer ved Jyndeved

| Boring     | Dybde (m) | $^3\text{H}$ | $^3\text{He}$ (TU) | Alder (år)     | Infiltrationsår |
|------------|-----------|--------------|--------------------|----------------|-----------------|
| Pestifor-1 | 2,75      | 8,19         | 0,6                | 1,3            | 2015            |
| Pestifor-1 | 3,5       | 8,89         | 0,9                | 1,7            | 2015            |
| Pestifor-1 | 4,25      | 7,00         | -0,2               | - <sup>a</sup> | - <sup>a</sup>  |
| Pestifor-1 | 5,75      | 7,61         | 0,7                | 1,5            | 2015            |
| Pestifor-1 | 7,25      | 7,42         | -0,2               | - <sup>a</sup> | - <sup>a</sup>  |
| Pestifor-2 | 2,0       | 9,63         | 0,6                | 1,0            | 2015            |
| Pestifor-2 | 3,0       | 7,71         | 0,5                | 1,1            | 2015            |
| Pestifor-2 | 3,5       | 8,74         | -0,2               | - <sup>a</sup> | - <sup>a</sup>  |
| Pestifor-2 | 4,25      | 8,43         | 0,3                | 0,6            | 2016            |
| Pestifor-2 | 5,0       | 7,86         | 0,9                | 2,0            | 2014            |
| Pestifor-2 | 5,75      | 7,88         | -0,1               | - <sup>a</sup> | - <sup>a</sup>  |
| Pestifor-2 | 7,25      | 7,79         | 0,7                | 1,6            | 2015            |

<sup>a</sup>Prøver hvori der målttes tab af  $^3\text{He}$ , og som derfor ikke kunne dateres



**FIGUR 11.5** Grundvandsalder ved Jyndeved estimeret ved  $^3\text{H}/^3\text{He}$ -metoden

Som forventet viste aldersdateringen, at grundvandet under forsøgsmarken er meget ungt med målte aldre fra 0-2 år. Dette er lidt lavere end alderen i 6 meters dybde estimeret til 4 år ud fra bromidtoppen i denne dybde (Figur 11.3). Udelades prøverne, hvor der blev målt negative  $^3\text{H}/^3\text{He}$  aldre, er der en svag tendens til at, vandet bliver ældre med dybden, som forventet. Noget tyder dog på at metoden ikke er præcis nok til at skelne aldre på meget ungt grundvand med aldre < 5 år, som må forventes at være alderen i nederste prøvetagningsfilter. Der er dog ingen tvivl om, at de observerede fund af bentazon vist i Figur 11.4, er et resultat af pesticidudbringningen på forsøgsmarken efter regulering af bentazon i 1995-97. Bentazon er kun blevet anvendt på VAP-marken i 2004, 2009, 2012 og 2013, altså sidste gang 3 år før aldersdateringen. Bentazon blev genfundet i vand, der ud fra bromidtraceren ser ud til at være 2-4 år gammelt med højeste koncentration i ca. 3 meters dybde, hvor alderen antages at være højest 2 år. Det må derfor antages, at bentazon i denne dybde stammer fra den sidste anvendelse på marken hvilket er rimeligt i betragtning af, at der kan være en lille tilbageholdelse (retentionen) af stoffet i især de øverste organisk rige lag (Figur 8.1; Figur 8.5). Det skal dog bemærkes, at koncentrationen af bentazon var betydeligt under grænseværdien for pesticider i drikkevand på 0,1 µg/l (Council of the European Union. 1998).

CGA 108906 (N-(2-carboxy-6-methylphenyl)-N-(methoxyacetyl)alanine, et nedbrydningsprodukt af Metalaxyl-M, blev som den eneste pesticidrest fundet i koncentrationer over grænseværdien for pesticider i drikkevand på 0,1 µg/l og kun i det øverste filter, hvor vandet formodes at stamme fra græsarealet mellem marken og boringen. Det er derfor uklart, hvordan dette fund er relateret til den seneste anvendelse af Metalaxyl-M, der var i juli 2010, 6 år før aldersdateringen. Enten tilbageholdes stoffet i jorden eller også frigøres stoffet fra en pulje af Metalaxyl-M i de øverste jordlag. Så vidt vides, kendes sorptionsegenskaberne for CGA 108906 ikke, men stoffets kemiske struktur indikerer en lav sorption og dermed lille tilbageholdelse i jord. Dette understøttes af, at stoffets [enantiomer](#), der betegnes [SYN 546520](#), har  $K_F$ -værdier på 0,1-0,4 og derfor [stort set ikke sorberer til jord](#) (EFSA, 2015b)

IN70941 (PPU, (N-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-N-((3-ethylsulfonyl)-2-pyridinyl)urea), et nedbrydningsprodukt af rimsulfuron, havde i den ene boring en tydelig top omkring 4-5 meters dybde (Figur 11.4C). Alderen på vandet i denne dybde må ud fra tracerforsøget formodes at være omkring 3 år. Da rimsulfuron senest har været anvendt 6 år før aldersdateringen, tyder det på, at der enten er en vis tilbageholdelse af nedbrydningsproduktet, eller at det frigøres fra en pulje af rimsulfuron i den øverste jord. IN70941 er rapporteret til at have en svag sorption til



jord med et  $K_F$ -interval på 0,27-1,85 og en  $K_{OC}$  på 34-116 L/kg. En forsinkelse på 3 år gennem den øverste organiske horisont er derfor måske lidt høj, men ikke urealistisk. Da stoffet er et nedbrydningsprodukt, kan det dog ikke endeligt afgøres, om der er tale om tilbageholdelse eller frigivelse fra en pulje af moderstoffet.

1,2,4-triazol, der er et nedbrydningsprodukt fra flere triazol-fungicider, blev registreret, men kun i den ene boring og dér med stor variation med dybden. Den store variation skyldes sandsynligvis udbringningshistorikken, da triazol-fungicider, der potentielt kan ende som 1,2,4-triazol, er blevet udbragt flere gang på VAP-marken de forudgående 10 år: Tebuconazol 2008 og 2014; epoxiconazol 2006, 2007, 2009 og 2015; prothioconazol 2015; propiconazol 2005 og 2016. Det er tidligere vist, at flere af disse fungicider er persistente i jord (Hvězdová et al. 2018) og derfor kan der potentielt gennem længere tid udvaskes 1,2,4-triazol.

## 12. Diskussion og perspektivering

I nærværende kapitel sammenlignes aldersfordelinger opnået ved simulering af målte tracerkoncentrationer ( $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ) og partikelbanesimuleringer. Aldersfordelingerne sammenholdes med forekomsten af bentazon i grundvandet og tidspunktet for stoffets seneste regulering i 1995-97. Desuden diskuteres betydningen af bentazons sorptions- og nedbrydningsegenskaber for koblingen af grundvandets alder til fund af pesticider i vandet.

### 12.1 Sorption og nedbrydning

#### 12.1.1 Sorption

Bentazons sorptionen til sedimenterne blev undersøgt for at bestemme, hvorvidt stoffet tilbageholdes i forhold til vandbevægelsen. Tilbageholdelsen (retentionen) er vigtig i forhold til at vurdere sammenhængen mellem vandets alder og tidspunktet for et pesticidfunds historiske anvendelse. For sorberende pesticider kan der være en betydelig retention, hvilket betyder at de bevæger sig væsentligt langsommere end vandet. For at få et tidspunkt for pesticidets anvendelse er man derfor nødt til at gange vandets alder med en retardationsfaktor, der er pesticidspecifik. Undersøgelsen her har vist, at bentazon kun sorberer meget lidt med sorptionskoefficienter ( $K_d$  eller  $K_F$ ) mindre end 0,3 L/kg, bortset fra sorptionen til et organisk rigt lag ved Løkken, hvor  $K_d$  værdien var ca. 4 L/Kg. Lav sorption er i overensstemmelse med tidligere studier, der har vist, at sorptionen af bentazon til jord er meget begrænset, med publicerede  $K_d$ - eller  $K_F$ -værdier mellem 0,1-0,8 L/kg (Gaston et al., 1996; Li et al., 2003; Larsbo et al., 2009; Ghafoor et al., 2013). Disse undersøgelser er dog udført ved høje koncentrationer (mg/L), dog med en enkelt undtagelse hvor koncentrationen var 52 µg/L (Larsbo et al., 2009). Tilsvarende har Den Europæiske Fødevarsesikkerhedsautoritet (EFSA) rapporteret  $K_F$ -værdier for 25 jorde fra 0,02-3,06 L/kg med et gennemsnit på 0,97 L/Kg (EFSA. 2015a). Generelt set betød bentazonkoncentrationen kun lidt for sorptionen, sådan som det også er set i denne undersøgelse, med  $n$ -værdier fra Freundlich isotermer mellem 0,9-1,1.

Det organisk rige lag i 55-65 cm under marken ved Løkken viste en bentazon sorption, der var 45 gange højere end i pløjelaget i 2-7 cm. Dette skyldes sandsynligvis det høje indhold af organisk kulstof i dette lag, eftersom vi så en klar korrelation mellem bentazons sorption og jordenes indhold af organisk kulstof. Overraskende observeredes stort set ingen sorption til de to dybeste jorde ved Bedsted, selvom disse havde et relativt stort indhold af organisk stof (glødetab 0,9-2,6 %). Der blev observeret rester af brunkul og trækul i disse prøver, og det kan ikke udelukkes, at sorptionen til sådant materiale er anderledes end til andet organisk stof som f.eks. humusstoffer.

Generelt set kan det dog konkluderes, at sorptionen af bentazon er lille, men dog ikke ubetydelig, både i den umættede zone og de underliggende grundvandssedimenter. Fordelingskoefficienten,  $K_d$  er vist at være uafhængig af bentazonkoncentrationen og der kan derfor beregnes en retardationsfaktor ( $R = 1 + K_D$ ) hvor  $K_D$  er den dimensionsløse fordelingskoefficient:

$$K_D = K_d * \rho_b / \epsilon_s$$

Hvor  $\rho_b$  er sedimentets våde bulk densitet,  $\epsilon_s$  er sedimentets porøsitet og  $K_d$  er fordelingskoefficienten (Appelo og Postma 2007). For sand finder man typisk en bulk densitet på 1,8 kg/L og en porøsitet på 0,3 og dermed er  $K_D = 6 \cdot K_d$ . Sorptionen af bentazon til grundvandssedimenterne var generelt meget lille med gennemsnitlige  $K_d$ -værdier på 0,007 kg/L og 0,038 kg/L for henholdsvis Bedsted og Løkken, hvilket giver R-værdier på 1,04 og 1,23. Dette betyder, at vandets alder skal ganges med denne faktor for at få bentazons transporttid til målepunktet (boringen). Måles der f.eks. bentazon ved Løkken, i vand med en alder på 10 år, vil bentazonen have været ca. 12 år om at nå boringen, mens den tilsvarende forsinkelse ved Bedsted vil have været  $< \frac{1}{2}$  år.

### 12.1.2 Nedbrydning

Nedbrydningen af bentazon blev undersøgt med det formål at få en større forståelse af stoffet omsætning i sedimenterne, og om der eventuelt dannes nedbrydningsprodukter. I sig selv har nedbrydningen dog ingen betydning for koblingen mellem et pesticidfund og grundvandets alder. Et pesticidfund udgør den mængde, der ikke er nedbrudt under passagen fra pløjelaget til en boring, og det er denne tilbageværende pesticidmængdes historik der søges kortlagt, dvs. tiden fra stoffet blev anvendt på marken til det genfindes i boringen. Det er også hensigtsmæssigt, at identificere mulige nedbrydningsprodukter, da fund af disse tilsvarende vil kunne dateres, under forudsætning af, at de har samme sorptionsegenskaber som bentazon.

Generelt set var mineraliseringen af bentazon i overjorden langsom, med kun ca. 25 – 30 % mineraliseret indenfor 80-110 dage. EFSA rapporterer dog en endnu langsommere mineralisering på 8,2-10,6 % efter 91-120 dage i forsøg med phenyl mærket bentazon (EFSA. 2015a). Til sammenligning blev 40 % mechlorprop, der er et phenoxysyreherbicid, mineraliseret indenfor kun 22 dage i en jysk overjord (Larsen et al., 2000). Bentazon er tidligere vist, at kunne mineraliseres i overjord (Wagner et al., 1996; Piutti et al., 2002; Boivin et al., 2004; Nørgaard et al., 2015), men typisk i mindre udstrækning end set her ved Bedsted og Løkken. Boivin *et al.* (2004) så f.eks., at kun 2,7-14 % bentazon blev mineraliseret indenfor 160 dage i forskellige landbrugsjorde ved 20 °C, og tilsvarende så Nørgaard *et al.* (2015) 3-7 % bentazonmineralisering indenfor 148 dage ved 10 °C. En mulig forklaring på disse forskelle kan være, at der i ovennævnte studier har været anvendt væsentligt højere koncentrationer, typisk i mg/L størrelsesorden. Selvom mineraliseringen er langsom kan primærnedbrydningen (bentazonfjernelsen) være væsentligt hurtigere. Således rapporterer EFSA halveringstider ( $DT_{50}$ ) for bentazon i 12 jorde på 8,8 – 35 dage bestemt ved laboratorieforsøg ved 20 °C. Endnu hurtigere nedbrydning sås ved feltstudier i fire forskellige lande, hvor der målt  $DT_{50}$ -værdier på 3,9 – 26,4 dage (EFSA, 2015a).

Der observeredes ingen mineralisering af bentazon i grundvandssedimenterne fra Løkken og Bedsted, hverken under aerobe eller anaerobe forhold. Ved forsøgets afslutning blev det forsøgt at ekstrahere eventuelt dannede nedbrydningsprodukter fra jordene, men det var ikke muligt at identificere sådanne ved TLC. Genfindingen af bentazon var imidlertid relativt lav, og det kan derfor ikke udelukkes, at der alligevel har været dannet nedbrydningsprodukter. Tidligere undersøgelser har nemlig vist, at der under iltrige forhold kan dannes produkter fra bentazon, der binder så kraftigt til jord, at de ikke efterfølgende kan ekstraheres (Otto et al. 1978; Gaston et al. 1996; Knauber et al. 1998; Knauber et al. 2000).

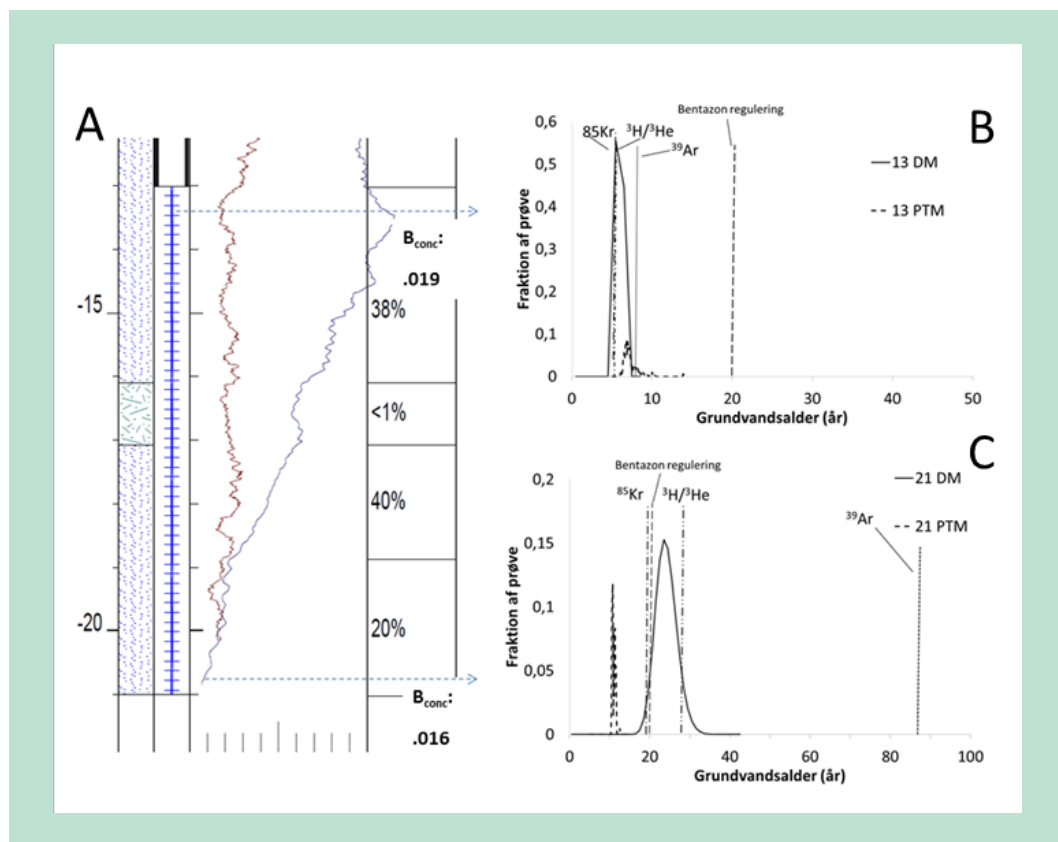
## 12.2 Sammenligning af tracerbestemte og modellerede aldersfordelinger

I det følgende sammenholdes aldersfordelinger estimeret på baggrund af målte tracerkoncentrationer (kapitel 9) og aldersfordelinger modelleret ved hjælp af partikelbanesimuleringer (kapitel 10). For at kunne sammenligne disse to tilgange, er de målte tracerkoncentrationer modelleret ved hjælp af en såkaldt "lumped parameter model" (TracerLPM), hvorved der opnås et aldersfordelingsmønster ligesom ved partikelbanesimuleringerne. TracerLPM er en model udviklet af den Amerikanske Geologiske Undersøgelse (USGS) til brug til bestemmelse af aldersfor-

delinger ud fra målte dateringstracere f.eks.  $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , og  $^{39}\text{Ar}$ . Modellen har tidligere været anvendt til at belyse forekomsten af forureninger i vandindvindings- og monitoringsboringer i den amerikanske grundvandsovervågning (Jurgens et al., 2012). TracerLPM-beregnete aldersfordelinger har desuden været anvendt til at forudsige udviklingen i MTBE-forureninger i nordøst amerikansk grundvand (Lindsey et al., 2017).

### 12.2.1 Aldersfordelinger i grundvandet ved Bedsted

Aldersfordelingerne estimeret ved hjælp af partikelbanesimuleringer gennemført med den eksisterende grundvandsmodel for Bedsted området (opsat i MikeSHE), og de målte dateringstracere ( $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ) i boring 159.1033 er vist i Figur 12.1. Flowloggen fra boringen viser, at der er en relativ homogen tilstrømning til boringen i hele filterets længde bortset fra en begrænset tilstrømning i et lille interval omkring 17 mut. Det blev derfor ved TracerLPM modeleringen antaget, at der ikke sker opblanding mellem vandtyper med markant forskellige grundvandsaldr i boringen. Det ses også af Figur 12.1, at 38 % af tilstrømningen til boringen foregår i de øverste tre meter af filteret.



**FIGUR 12.1** Sammenligning af aldersfordelinger opnået ved hjælp af partikelbanesimuleringer (PTM) og TracerLPM modellering (DM) af målte dateringstracere i vandprøver udtaget fra top og bund af filteret i boring 159.1033, Bedsted. A) viser flowlog for boringen, hvor den blå linje angiver den relative tilstrømning til boringen med angivelse af procentvis tilstrømning til højre; B) viser aldersfordelinger 13 mut og C) viser aldersfordelinger 21 mut. Vertikale linjer angiver gennemsnitsaldrer for vandprøven bestemt ved henholdsvis  $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , og  $^{39}\text{Ar}$  tracere under antagelse af stempelstrømning. PTM analysen er i B og C vist ved registrering af 744 partikler (stiplet kurve). Desuden er tidspunktet for bentazons seneste regulering i 1995-97 vist.

Det ses, at der i toppen af Bedsted-filteret (13 mut) er en god overensstemmelse mellem partikelbanesimulerede og tracermodellerede aldersfordelinger. Partikelbanesimuleringskurven fremviste to tætliggende toppe, en større efterfulgt af en mindre, hvilket kan indikere en mindre opblanding af forskellige unge grundvandstyper. Toppene falder dog begge indenfor den tracermodellerede kurve, ligesom også gennemsnitsaldrerne for de enkelte tracere ligger snævert

indenfor et interval af grundvandsalder på 5-10 år. Der er således god grund til at antage, at grundvandet øverst i boringen ved Bedsted er ungt med aldre fra 5-10 år, og at de lave koncentrationer af bentazon, der blev målt i vandet (Figur 7.4), hænger sammen med anvendelse af stoffet efter reguleringen i 1995-97. Dette gælder også, når man tager hensyn til at transporten af bentazon er forsinket i forhold til vandstrømmen som følge af stoffets sorption.

Anderledes forhold observeredes i den nederste del af filteret (21 mut), hvor den partikelbanesimulerede kurve indikerer relativt ungt vand med en gennemsnitlig alder på 11 år, mens den tracermodellerede kurve indikerer, at vandet gennemsnitligt er ældre end 20 år. Bentazon blev sidst reguleret i 1995-97, og eftersom de partikelbanesimulerede aldre indikerer, at der kan være en fraktion af meget ungt vand, kan det ikke entydigt afgøres, om de målte koncentrationer af bentazon i denne dybde (Figur 7.4) skyldes brugen af stoffet før eller efter reguleringen. Partikelbanesimuleringerne indikerer, at stoffet er anvendt efter reguleringen, mens tracermodelleringen indikerer en anvendelse omkring tidspunktet for reguleringen i 1995-97. Den meget lille spredning på de partikelbanesimulerede aldre kunne tyde på, at den geologiske model der har dannet baggrund for disse, har været for simpel til modellering af transport i denne dybde. Det skal i denne sammenhæng nævnes, at den <sup>39</sup>Ar-baserede alder var 84 år, hvilket kunne tyde på, at, vandet er tilført gammelt vand, der sandsynligvis ikke har indeholdt pesticider (Figur 12.1). <sup>39</sup>Ar har en halveringstid på 269 år, og anvendes almindeligvis til datering af grundvand, der er ældre end 100 år (kapitel 9).

### 12.2.2 Aldersfordelinger i grundvandet ved Løkken

Aldersfordelingerne estimeret ved hjælp af partikelbanesimuleringer gennemført med den eksisterende grundvandsmodel for Løkkenområdet (opsat i GMS), og de målte dateringstracere (<sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He, <sup>85</sup>Kr, <sup>39</sup>Ar) i boring 8.222 er vist i Figur 12.2.

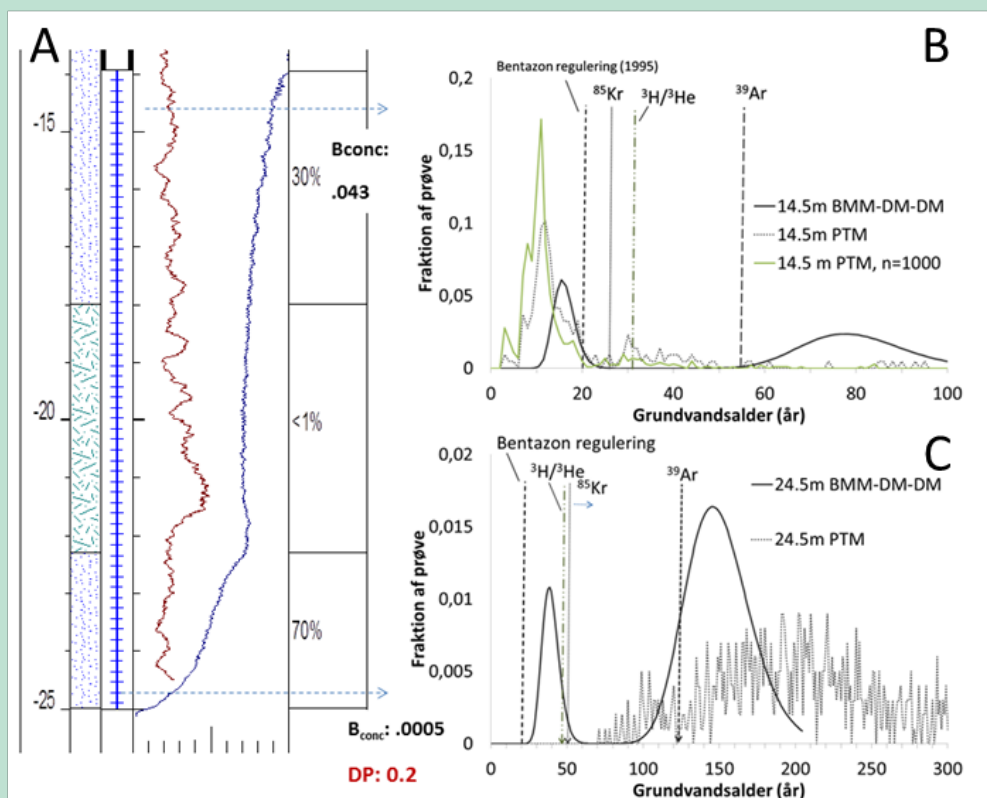
Flowloggen fra boringen viser, at der er to magasiner adskilt af et lavpermeabelt lag. Desuden er der også et lavpermeabelt lag over filteret, formentlig omkring 10-13 mut (ikke vist). I de øverste 25 mut, er der derfor tilsyneladende tre separate grundvandsmagasiner, der også har forskellig geokemi (Figur 7.1). De tracerestimerede aldre indikerer desuden, at en lille del (< 15 %) af grundvandet udtaget fra den nederste del af filteret har aldre lig aldrene i det øverste og midterste grundvandsmagasin. De målte tracerkoncentrationer bekræfter opblanding af vandtyper med forskellige aldre i boringen, og det blev derfor antaget ved TracerLPM modelleringen, at der forekommer opblanding af to markant forskellige vandtyper, der begge er påvirket af dispersion. Modelleringen blev derfor udført som en kombineret binær blandings (Binary Mixing Model; BMM)- og dispersionsmodel (Dispersion Model; DM). Flowloggen viser også, at 70 % af vandtilstrømningen foregår i de nederste tre meter af filteret, mens der stort set ikke er nogen tilstrømning i de midterste ca. 5 m af filteret. TracerLPM modelleringen er derfor alene udført med tracerdata fra toppen og bunden af filteret (Figur 12.2B-C).

I toppen af filteret viser aldersfordelingerne, bestemt ved både partikelbanesimulering og TracerLPM modellering, at vandet i denne del af indvindingsboringen er en blanding af vandtyper, der er ældre og yngre end 20 år. Partikelbanesimuleringerne viser dominans af yngre vand med en gennemsnitsalder på 7 år, mens tracermodelleringerne viser to toppe og dermed en blanding af relativt ungt vand (10-20 år) og ældre vand (> 60 år), sandsynligvis uden pesticider (Figur 12.2B). <sup>39</sup>Ar-indholdet i vandet, der indgår i TracerLPM modelleringen, viser tilsvarende også, at en del af vandet er betydeligt ældre end 20 år. Under antagelse af, at det ældre vand ikke har indeholdt pesticider, viser resultaterne således, at de fundne bentazonkoncentrationer (Figur 7.3) hidrøre fra anvendelse af bentazon, efter at det blev reguleret i 1995-97.

I bunden af filteret viser den tracermodellerede aldersfordeling tilsvarende et bimodalt forløb med to toppe med aldre på henholdsvis 25-50 år og >100år (Figur 12.2C). Igen afslørede <sup>39</sup>Ar-målingerne, at der er tale om blandinger af vand med forskellige aldre. Til sammenligning viser partikelbanesimuleringerne, at vandet i denne dybde har en gennemsnitsalder på 219 år. Da

der er overensstemmelse mellem partikelbanesimuleringerne og tracermodelleringerne, og de begge viser, at vandet er ældre end 25 år, må det antages, at de fundne koncentrationer af bentazon (Figur 7.3) skyldes tidlig anvendelse af stoffet, før det blev reguleret i 1995-97.

For begge lokaliteten blev det yngste grundvand målt i de øvre filtre, og det var også her, der observeredes mindst infiltration af ældre grundvand, selvom tracermodelleringerne viste en vis indtrængning af gammelt vand ved Løkken. I modsætning hertil var vandet væsentligt ældre dybere i filtrene, og samtidig viste dateringerne, at vandet i langt højere grad bestod af blandingsvand med forskellige aldre. Det kan derfor konkluderes, at det vil være mest hensigtsmæssigt, at aldersdatere overfladenære grundvandsprøver, hvis man ønsker, at afgøre om et givent pesticid udvaskes til grundvandet efter en regulering af stoffet. Samtidig viser resultaterne, at man ikke vil kunne bestemme en entydig alder på vand, udtaget fra hele filterets længde i en indvindingsboring, idet vandet i en sådan prøve vil være opblandet i betydelig grad. Enten skal vandprøven udtages med en dybdespecifik prøvetagningsteknik som her ved separationspumpning, eller der skal udføres selvstændige boringer, hvorfra der kan udtages overfladenært grundvand.



**FIGUR 12.2** Sammenligning af aldersfordelinger opnået ved hjælp af partikelbanesimuleringer (PTM) og TracerLPM modellering (BMM-DM-DM) af målte dateringstracerer i vandprøver udtaget fra top og bund af filteret i boring 8.222, Løkken. A) viser flowlog for boringen, hvor den blå linje angiver den relative tilstrømning til boringen med angivelse af procentvis tilstrømning til højre; B) viser aldersfordelinger 14,5 mut og C) viser aldersfordelinger 24,5 mut. Vertikale linjer angiver gennemsnitsaldrer for vandprøven bestemt ved henholdsvis  $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , og  $^{39}\text{Ar}$  tracerer under antagelse af stempelstrømning. PTM analysen er i B vist ved tilførsel af henholdsvis 100 (stiplet kurve) og 1000 partikler (grøn kurve), men i C kun ved tilførsel af 1000 partikler. Pilen på  $^{85}\text{Kr}$  kurven i C angiver, at der ikke blev målt  $^{85}\text{Kr}$  i prøven og at den største del heraf er ældre end 50 år. Desuden er tidspunktet for bentazons regulering i 1995-97 vist.

Hvorvidt man skal anvende partikelbanesimuleringer eller tracerdateringer afhænger af formålet. Generelt anbefales det, at anvende tracerdateringer i overfladenære monitoringsboringer med korte filtre (< 1m) og små pumpeydeler for at minimere opblanding af forskellige vandtyper, hvis formålet er at undersøge specifikke stoffers historiske udvikling og nedsivning til grundvandet. Hvis formålet derimod er at lokalisere kildeområder og estimere nedsivningstidspunkter for forureninger observeret i indvindingsboringer med lange filtre, vil den mest hensigtsmæssige metode være at kombinere partikelbanesimuleringer og aldersfordelinger fra målte tracere. For lange filtre vil det være nødvendigt at tage dybdespecifikke prøver ved f.eks. separationspumpling, og det vil være en fordel at anvende flere uafhængige dateringstracere, for at afdække om prøven indeholder vand med forskellige aldre.

### Usikkerheder og begrænsninger

Som det fremgår af ovenstående, er tracerbestemte grundvandsaldre gennemsnit af vandtyper med forskellige aldre. I dette projekt blev valgt to meget homogene og sandede grundvandsmagasiner, hvor vandtransporten tilnærmelsesvis formodedes, at foregå ved stempelstrømning. Det viste sig imidlertid, at der var heterogeniteter i magasinerne, som kan have betydning for både sorption, nedbrydning og vandtransport. Ved Løkken observeredes der f.eks. et organisk rigt lag med høj sorption og muligvis også en vis bentazonnedbrydning. Det er for nylig blevet vist numerisk, at netop variationer i de geologiske lags gennemtrængelighed er en hovedårsag til spredning i vandets aldersfordeling (Chapuis, 2017).

Både de partikelbanesimulerede og de TracerLPM modellerede aldersfordelinger viste, at vandet især i de dybe prøver bestod af vandtyper med meget forskellige aldre, hvilket gør det nærmest umuligt at koble en tracerbestemt gennemsnitsalder til et givent pesticidfund. Man er nød til også at kende vandtypernes fordeling. Det skal bemærkes, at ældre vand ofte kan afskrives som kilde til pesticidforurening, simpelthen fordi det er dannet på tidspunkt, før et givent pesticid blev taget i anvendelse.

I modsætning til de TracerLPM modellerede aldersfordelinger bygger partikelbanesimuleringerne på opstillede geologisk-hydrogeologiske modeller for områderne og den usikkerhed, der er på disse. For eksempel blev der observeret forskellige organisk rige lag ved Løkken, som ikke var inkluderet i modellen for området. En mere detaljeret model må formodes at give en større spredning i aldersfordelingen, da flere heterogeniteter medfører flere modellerede transportveje.

Det er vigtigt også at nævne, at både partikelbanesimuleringerne og de tracerbestemte aldersfordelinger kun beskriver transporten fra grundvandsspejlet til en boringen, og derfor ikke tager hensyn til en eventuel transport i umættet zone. Transporttiden i umættet zone skal derfor lægges til ved vurdering af tiden fra et pesticids anvendelse til det optræder som et fund i grundvandet. Ofte er der en større sorption til topjorden, sådan som det også er vist for bentazon. Grundvandsspejlet ligger meget højt på de to lokaliteter ( $\frac{1}{2}$ - $1\frac{1}{2}$  m) og vandets opholdstid i umættet zone er formentlig kun 1-2 år. Antages den gennemsnitlige sorption at være 0,15 kg/L er retardationen 1,9 og bentazons opholdstid i den umættede zone således 1,9 – 3,8 år.

Er formålet at koble et givent pesticidfund til tidspunktet for stoffets anvendelse i landbruget, er det vigtigt også at tage højde for, om der forekommer punktkilder i området f.eks. lossepladser eller ulovligt nedgravede pesticidrester og emballage. Fra sådanne kilder kan udvaskes pesticider, der kan forurene også det unge grundvand, og dermed fejlagtigt tolkes som en forurening som følge af regelret anvendelse. Der var ingen kendte punktkilder i oplandene til indvindingsboringerne på det to lokaliteter. Disse var overvejende domineret af majsdyrkning, hvor bentazon typisk anvendes til bekæmpelse af tokimbladede ukrudtsplanter (Miljøstyrelsen 2013). Ved Løkken var der en golfbane nær boringen, hvorfra det frygtedes, at der kunne udvaskes bentazon. Partikelbanesimuleringerne viste imidlertid, at golfbanen ikke var opland til indvindingsboringen ved Løkken (Figur 10.4)

## 12.3 Konklusion

Nærværende undersøgelse har vist, at det er muligt at koble et givent pesticidfund til grundvandets alder for på den måde retrospektivt at bestemme tidspunktet for stoffets anvendelse på marken. Der er dog store usikkerheder forbundet med en sådan analyse, især i vand fra større dybder hvor grundvandet typisk består af flere vandtyper med forskellige aldre. Det kan derfor konkluderes, at hvis man ønsker, at afgøre om et givent pesticid er udvasket til grundvandet efter en regulering af stoffet, så vil det være mest hensigtsmæssigt, at aldersdatere overfladenære grundvandsprøver, der typisk er yngre og har en mindre aldersmæssig spredning.

Både Løkken og Bedsted er sandede grundvandsmagasiner, der formodedes at være hydrogeologisk homogene. Det viste sig imidlertid, især ved Løkken, at der var mindre variationer i hydrogeologien med stor betydning for aldersfordelingen af grundvandet. På denne baggrund vurderes det, at metoden ikke vil kunne anvendes på vand fra mere heterogene magasiner, f.eks. under ler, hvor præferentiel vandstrømning må formodes i meget stor udstrækning, at medføre opblanding af vandtyper med forskellige aldre.

Bentazon sorberede kun lidt til sedimenterne, og tilbageholdelsen (retardationen) i forhold til vandstrømmen vurderedes derfor at være begrænset. Retardationen vil være større for mere sorberende pesticider, og vil i sådanne tilfælde skulle inddrages ved koblingen af et givent pesticidfund til grundvandets alder. Det samme gælder pesticidtransporten gennem umættet zone, der hverken inddrages ved tracerdateringer eller partikelbanesimuleringer.

Hvorvidt grundvandets alder skal bestemmes ved partikelbanesimuleringer, tracerdateringer eller begge dele afhænger af formålet. Hvis formålet er at undersøge specifikke stoffers historiske udvikling og nedsivning til grundvandet, anbefales det at anvende tracerdateringer helst i overfladenære monitoringsboringer med korte filtre (< 1m) og små pumpeydeler for at minimere opblanding af forskellige vandtyper. Hvis formålet derimod er at lokalisere kildeområder og estimere nedsivningstidspunkter for forureninger observeret i indvindingsboringer med lange filtre, vil den mest hensigtsmæssige metode være at kombinere partikelbanesimuleringer og aldersfordelinger fra målte tracere. For lange filtre vil det være nødvendigt at tage dybdespecifikke prøver ved f.eks. separationspumpe, og det vil være en fordel at anvende flere uafhængige dateringstracere, for at afdække om prøven indeholder vand med forskellige aldre.

Det er vist, at aldersdateringer kan være et vigtigt værktøj til belysning af pesticidfunds historie, når de kombineres med TracerLPM og partikelbanesimuleringer, der giver en aldersmæssig fordeling af vandet. Ved koblingen af aldersfordeling med pesticidfund kan ældre vandtyper ofte udelades fra tolkningen fordi de har en alder fra før pesticidet blev taget i anvendelse, hvilket for bentazon var i 1974. I den danske grundvandsovervågning er der foretaget adskillige aldersdateringer udført hovedsageligt med CFC, men også  $^3\text{H}/^3\text{He}$ . Det anbefales, at disse inddrages ved vurderinger af tidligere pesticidreguleringers effekt på grundvandskvaliteten, og at dateringer af overfladenært grundvand i denne sammenhæng tillægges størst vægt.



# 13. Referencer

- Abbott MB, JC Bathrust, JA Cunge, PE O'Connell, and J Rasmussen (1986) An introduction to European hydrological system - système hydrologique Européen (SHE) Part 2. Structure of a physically based distributed modeling system. *Journal of Hydrology*, 87:61–77
- Aisopou AP, PJ Binning, H-J. Albrechtsen and PL Bjerg (2015) Modeling the factors impacting pesticide concentrations in groundwater wells. *Groundwater* 53: 722–736
- Alectia (2010a). Fase 0 Landovervågning, LOOP 6, Datagrundlag, juli 2010
- Alectia (2010b). Fase 1 Opstilling af geologisk model Landovervågningsopland 6. Delrapport, april 2010
- Alectia (2010c). Fase 2 - Opstilling og kalibrering af model Oplandsmodel for landovervågningsopland 6. Delrapport, 14. juli 2010
- Alectia (2010d). Fase 3 – Nitrattransport. Oplandsmodel for landovervågningsopland 6, juli 2010
- Alvarado, JA, R Purtschert, K. Hinsby, L Trolborg, M Hofer, R Kipfer, W Aeschbach-Hertig and H. Arno-Synal (2005)  $^{36}\text{Cl}$  in modern groundwater dated by a multi-tracer approach ( $^3\text{H}/^3\text{He}$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CFC-12}$  and  $^{85}\text{Kr}$ ): A case study in quaternary sand aquifers in the Odense Pilot River Basin, Denmark, *Applied Geochemistry* 20: 599-609
- Alvarado JAC, R Purtschert, F Barbecot, C Chabault, J Rueedi, V Schneider, W Aeschbach-Hertig, R Kipfer and HH Loosli (2007) Constraining the age distribution of highly mixed groundwater using  $^{39}\text{Ar}$ : A multiple environmental tracer ( $\text{H-3}/\text{He-3}$ ,  $\text{Kr-85}$ ,  $\text{Ar-39}$ , and  $\text{C-14}$ ) study in the semiconfined Fontainebleau Sands Aquifer (France). *Water Resource Research* 43:1-16
- Appelo, CAJ and D Postma (2007), geochemistry, groundwater and pollution. A.A. Balkema Publishers 2<sup>nd</sup> ed.
- Boivin, A, R Cherrier, C Perrin-Ganier, and M Schiavon (2004). Time effect on bentazone sorption and degradation in soil. *Pest Management Science* 60, 809-814
- Buckley, D, K Hinsby and M Manzano (2001) Application of geophysical borehole logging techniques to examine coastal aquifer palaeohydrogeology, *Geological Soc Lond Special Publ*, 189(1), 251–270, doi:10.1144/GSL.SP.2001.189.01.15, 2001
- Busenberg, E and LN Plummer (1992) Use of chlorofluorocarbons ( $\text{CCl}_3\text{F}$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) as hydrologic tracers and age-dating tools: The alluvium and terrace system of Central Oklahoma. *Water Res. Res.* 28: 2257-2283
- Böhlke, JK and JM Denver (1995) Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. *Water Res. Res.* 31: 2319–2339
- Chapuis RP (2017) A simple reason explains why it is so difficult to assess groundwater ages and contamination ages. *Sci Tot. Environ.* 593-594: 109-115
- DHI (2000). MIKE SHE WQ – User Manual, Particle Tracking Module
- Council of the European Union. 1998. Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, p 32–54. *Official Journal of the European Union*, L330. 12 May. Council of the European Union, Brussels, Belgium
- Eberts, SM, JK Böhlke, LJ. Kauffman and BC Jurgens. (2012) Comparison of particle-tracking and lumped-parameter age-distribution models for evaluating vulnerability of production wells to contamination, *Hydrogeology Journal* 20 263-282
- EFSA (2015a) Conclusion on pesticide peer review - Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance bentazone. European Food Safety Authority. *EFSA Journal* 2015;13(4):4077
- EFSA (2015b) Conclusion on pesticide peer review - Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance metalaxyl-M. European Food Safety Authority. *EFSA Journal* 2015;13(3):3999

- Ekwurzel, BP, WM Schlosser, Jr., LN Smethie, E Plummer, RL Busenberg, MR Weppernig and M Stute (1994) Dating of shallow groundwater: Comparison of the transient tracers  $^3\text{H}/^3\text{He}$ , chlorofluorocarbons, and  $^{85}\text{Kr}$ . *Water Res. Res.* 30: 1693-1708
- Gaston, LA, MA Locke, SC Wagner, RM Zablotowicz, and KN Reddy (1996). Sorption of bentazon and degradation products in two Mississippi soils. *Weed Science* 44, 678-682
- Ghafoor, A, NJ Jarvis, and J Stenström (2013). Modelling pesticide sorption in the surface and subsurface soils of an agroclimatic catchment. *Pest Management Science* 69, 919-929
- Graham, DN and MB Butts (2005) Flexible, integrated watershed modelling with MIKE SHE. In *Watershed Models*, Eds. VP Singh and DK Frevert, pp 245-272, CRC Press.
- Hansen, PH (2011). Grundvandsmodel Løkken. Notat No. 1. Rambøll
- Hansen, PH, og D Dam. D. (2011). Grundvandsmodel Løkken Vandværks Kildepladser. 1059609\F00021-1-DED. Rambøll
- Hanson, RT, LK Kauffman, MC Hill, JE Dickinson and SW Mehl (2013) Advective transport observations with MODPATH-OBS—Documentation of the MODPATH Observation Process. Chapter 42 of Section A, Groundwater Book 6, Modeling Techniques Prepared in cooperation with the U.S. Department of Energy
- Hinsby, K, R Purthert and WM Edmunds (2007a) Groundwater age and quality. In: P Quevauviller (ed.), *Groundwater Science and Policy – An International Overview*. RSC publishing, Cambridge, p. 217-239
- Hinsby, K, AL Højberg, P Engesgaard, KH Jensen, F Larsen, LN Plummer and E Busenberg (2007b) (CFCs) in the pyritic Rabis Creek aquifer, Denmark, *Water Res. Res.*, vol. 43, W10423
- Hinsby, K, WM Edmunds, HH Loosli and E Barbecot (2001) The modern water interface: recognition, protection and development — advance of modern waters in European aquifer systems. Geological Society, London, Special Publications 189: 271–288
- Hjørring Kommune og Hjørring Vandselskab A/S (2011a). Hydrostratigrafisk model for Hjørring kommune. Rambøll
- Hjørring Kommune og Hjørring Vandselskab A/S (2011b). Grundvandsmodel for Hjørring Kommune. Rambøll
- Hvězdová M, P Kosubová, M Košíková, KE Scherr Z Šimek, L Brodský, M Šudoma L Škulcová, M Sáňka, M Svobodová, L Krkošková, J Vašíčková, N Neuwirthová, L Bielská and J Hofman (2018) Currently and recently used pesticides in Central European arable soils. *Science of the Total Environment* 613-614:361-370.
- Jakobsen R, and D Postma (1994) In situ rates of sulfate reduction in an aquifer (Rømø, Denmark) and implications for the reactivity of organic matter. *Geology*, 22, p. 1103-1106
- Jakobsen R, and D Postma (1999) Redox zoning, rates of sulfate reduction and interactions with Fe reduction and methanogenesis in a shallow anoxic aquifer Rømø, Denmark. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63:137-151
- Jasechko S (2016) Partitioning young and old groundwater with geochemical tracers. *Chemical Geology* 427: 35–42
- Jurgens B, JK. Böhlke, L Kauffman, K Belitz, BK Esser (2016) A partial exponential lumped parameter model to evaluate groundwater age distributions and nitrate trends in long-screened wells. *Journal of Hydrology* 543: 109–126
- Jurgens, BC, JK Bohlke and SM Eberts (2012). TracerLPM (Version 1): An Excel® Workbook for Interpreting Groundwater Age Distributions from Environmental Tracer Data. U.S. Geological Survey Techniques and Methods Report 4-F3
- Knauber, W-R, AJ Krotzky, and B Schink (1998) Gradient gel electrophoretic characterization of humic substances and of bound residues of the herbicide bentazon. *Soil Biol. Biochem.* 30: 969–973
- Knauber, W-R, AJ Krotzky, and B Schink (2000). Microbial metabolism and further fate of bentazon in soil. *Environmental Science and Technology* 34, 598-603
- Larsbo M, J Stenström, A Etana, E Borjesson and NJ Jarvis (2009) Herbicide sorption, degradation and leaching in three Swedish soils under long-term conventional and reduced tillage. *Soil and Tillage Res.* 105:200-208

- Larsen, L, SR Sørensen and J Aamand (2000): Mecoprop, isoproturon, and atrazine in a sandy aquifer: Vertical distribution of mineralization potential. *Environ. Sci. Technol.* 34:2426-2430
- Lindsay BD, JD Ayotte, BC Jurgens and LA Desimone (2017) Using groundwater age distributions to understand changes in methyl tert-butyl ether (MtBE) concentrations in ambient groundwater, northeastern United States. *Sci. tot. Environ.* 579:579-587
- Li K, WP Liu, DM. Xu, and SJ Lee (2003) Influence of organic matter and pH on bentazone sorption in soils. *J. Agricultural. Food. Chem.* 51: 5362-5366
- Loosli, HH (1983) A dating method with argon-39 earth Planet. Sci. Lett. 63, 51-63.
- Manning AK, DK Solomon, and S. Thiros (2005)  $^3\text{H}/^3\text{He}$  age data in assessing the susceptibility of wells to contamination. *Groundwater* 43: 353–367
- Miljøstyrelsen (2013) Bentazon - Anvendelse, regulering og fund i danske monitoringsundersøgelser (<http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2013/03/978-87-93026-06-3.pdf>)
- Milosevic, N, S Qiu, M Elsner, F Einsiedl, M Maier, HKV Bensch, H-J Albrechtsen and PL Bjerg (2013). Combined isotope and enantiomer analysis to assess the fate of phenoxy acids in a heterogeneous geologic setting at an old landfill. *Water Research*, 47, 637-649
- Newman, BD, K Osenbrück, W Aeschbach-Hertig, DK Solomon, P Cook, K Rózański and R Kipfer (2010) Dating of “young” groundwaters using environmental tracers: advantages, applications, and research needs. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 46:259–278
- Nilsson, B, R. Jakobsen and LJ Andersen (1995) Development and testing of active groundwater samplers. *Journal of Hydrology* 171: 223-238
- Nordjyllands Amt (2003). Regional kortlægning af infiltration og sårbarhed på grundlag af vandbalance for den umættede zone. Hedeselskabet 2003
- Nørgaard T, LW de Jonge, P Moldrup, P Olsen and AR Johnsen (2015). Can simple soil parameters explain field-scale variations in glyphosate-, bromoxyniloctanoate-, diflufenican-, and bentazone mineralization?. *Water Air and Soil Pollution* 226, 1-13
- Otto, S, P Beutel, N Drescher, and R Huber (1978) Investigations into the degradation of bentazon in plant and soil. in *IUPAC Adv. Pest. Sci.* 551-556
- Parkhurst, DL, and CAJ Appelo (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43
- Piutti, S, AL Marchand, B Lagacherie, F Martin-Laurent, and G Soulas (2002) Effect of cropping cycles and repeated herbicide applications on the degradation of diclofop-methyl, bentazone, diuron, isoproturon and pendimethalin in soil. *Pest Management Science* 58, 303-312
- Pollock, DW (2012) User Guide for MODPATH Version 6—A Particle-Tracking Model for MODFLOW. Chapter 41 of Section A, *Groundwater Book 6, Modeling Techniques*
- Refsgaard, JC and B Storm (1995) MIKE SHE. In: VP Singh (Ed.), *Computer Models of Watershed Hydrology*. Water Resource Publications, CO, USA, 806-846
- Rosenbom, AE, P Olsen, F Plauborg, R Grant, RK Juhler, W Brüsch and J Kjær (2015) Pesticide leaching through sandy and loamy fields - Long-term lessons learnt from the Danish Pesticide Leaching Assessment Programme. *Environmental Pollution* 201:75-90
- Sebol, LA, WD Robertson, E Busenberg, LN Plummer, MC Ryan and SL Schiff (2007) Evidence of CFC degradation in groundwater under pyrite-oxidizing conditions. *Journal of Hydrology*, 347:1–12
- Solomon, DK, RJ Poreda, PG Cook and A Hunt (1995) Site Characterization Using  $^3\text{H}/^3\text{He}$  Ground Water Ages, Cape Cod, MA. *Groundwater*, 33: 988–996
- Solomon, DK and E Sudicky (1991) Tritium and helium 3 isotope ratios for direct estimation of spatial variations in groundwater recharge. *Water Res. Res.* 27: 2309–2319
- Sueltensfüß, J, R Purtschert and JF Führböter (2011) Age structure and recharge conditions of a coastal aquifer (northern Germany) investigated with ( $^{39}\text{Ar}$ ), ( $^{14}\text{C}$ ), ( $^3\text{H}$ ), He isotopes and Ne, *Hydrogeol. J.*, 19:221-236
- Thorling, L, B Hansen, AR Johnsen, CL Larsen, F Larsen, S Mielby og L Trolborg (2016) Grundvandsovervågning 2016. Grundvand. Status og udvikling 1989-2015. De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland. Energi-, Forsynings og Klimaministeriet

riet

- Troldborg, L, KH Jensen, P Engesgaard, JC Refsgaard and K Hinsby (2008) Using environmental tracers in modeling flow in a complex shallow aquifer system. *J. Hydrol. Eng.* 13:1037-1048
- Tuxen, N, S. Roost, JLL Kofoed, A Aisopou, PJ Binning, JCC Chambon, PL Bjerg, L Thorling, W Brusch og K Esbensen, (2013), Skelnen mellem pesticidkilder: Miljøprojekt nr. 1502, 2013. Miljøstyrelsen, København
- Visser A, H Broers, R. Purtschert, J. Sültenfuß, and M de Jonge (2013) Groundwater age distributions at a public drinking water supply well field derived from multiple age tracers ( $^{85}\text{Kr}$ ,  $^3\text{H}/^3\text{He}$ , and  $^{39}\text{Ar}$ ). *Water Res. Res.* 49: 7778–7796
- Wagner, SC, RM Zablotowicz, LA Gaston, MA Locke and J Kinsella (1996). Bentazon degradation in soil: influence of tillage and history of bentazon application. *Journal of agricultural and Food Chemistry* 44:1593-1598
- Åkesson M, A Suckow, A Visser, J Sültenfuß, T Laier, R Purtschert, and CJ Sparrenbom (2015) Constraining age distributions of groundwater from public supply wells in diverse hydrogeological settings in Scania, Sweden. *Journal of Hydrology* 528: 217–229

# Bilag 1.      Udvælgelse af lokaliteter

Notat udarbejdet til Miljøstyrelsen december 2014

## Datagrundlag

Der er lavet et udtræk fra Jupiter-databasen af vandboringer hvor der er blevet analyseret for forekomst af bentazon. I alt er der oplysninger om 57.316 vandprøver, der alle har været analyseret for bentazon. Af disse er der fundet bentazon i 1.534 prøver og i 343 prøver var koncentrationer mere end 0,1 µg/l. De analyserede prøver kommer fra 15.258 forskellige boringer, hvoraf der blev fundet bentazon i 648 boringer, i 163 boringer i koncentrationer over 0,1 µg/l.

Fordelingen af de 1.534 vandprøver med fund af bentazon i boringskategorier fremgår af tabel B1.1.

Tabel B1.1: Vandprøver med fund af bentazon fordelt på boringskategorier (Jupiter-databasen)

| Kategorier*   | Antal prøver med fund |
|---------------|-----------------------|
| ANDRE         | 12                    |
| <b>BK</b>     | <b>878</b>            |
| DEPMC         | 8                     |
| DEPREG        | 18                    |
| GEBKOR        | 80                    |
| <b>GRUMO</b>  | <b>397</b>            |
| GRUUDE        | 1                     |
| JORDFO        | 13                    |
| LOOP          | 73                    |
| <b>PESTSV</b> | <b>54</b>             |

\*BK – BoringsKontrol, GRUMO – grundvandsovervågning, LOOP - landovervågning, PESTSV – særlig undersøgelse af 620 små private vandværker, GEBKOR - gebyrkortlægning, JORDFO – jordforurening, GRUUDE – GRUMO indtag nedlagte, DEPMC – depotundersøgelse miljøcentre, DEPREG- Depotundersøgelse regioner, Andre – andre boringer.

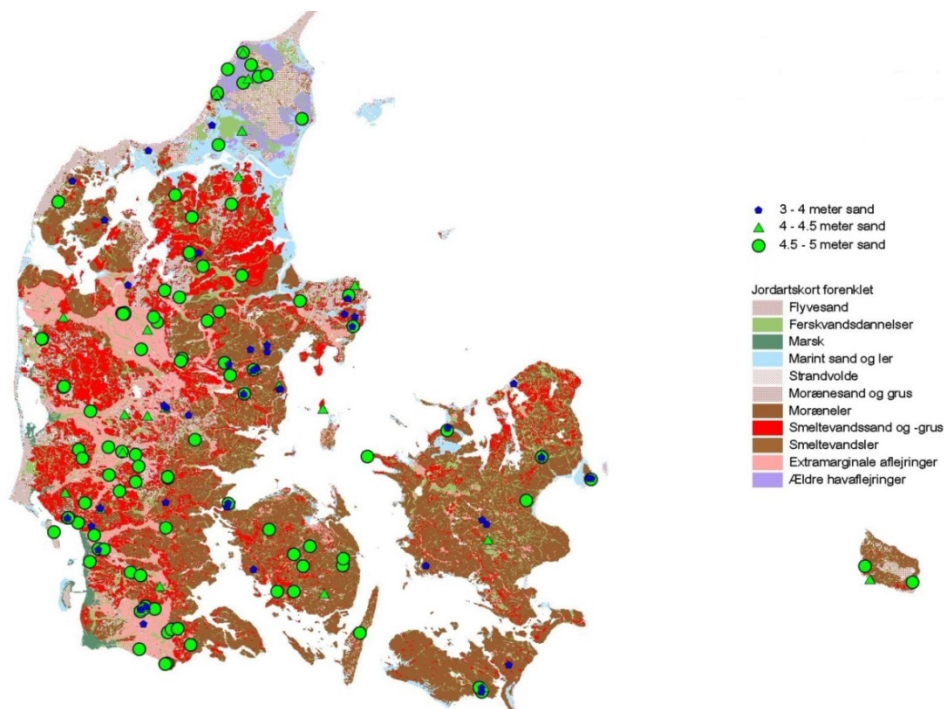
Ved at sammenholde ovennævnte datasæt med et særligt datasæt der indeholder oplysninger om antal sand- og lerlag, dybde til sand/ler lag, mægtighed af sand/ler i dybder fra 0 til 5 meter under terræn, fremkommer der 609 boringer hvor der både er oplysninger om en eller flere af disse parametre og bentazon. Da der i alt var 648 boringer med bentazon, er der altså 39 boringer, hvor der ikke er oplysninger om områdets geologi.

## Bentazon i boringer domineret af sand

Tabel B2.2 viser hvor mange boringer med fund der opfylder følgende kriterier: tykkelse af sandlag, bentazon koncentration, antal analyser og sidste fund år. Udvælges boringer med mindst 3 meter sand i de øverste fem meter af boringerne fremkommer 179 boringer med bentazonfund, mens der fremkommer 152 boringer, når der udvælges boringer med 4 meter sand i de øverste fem meter (tabel B2.2). I den videre udvælgelse af egnede lokaliteter er anvendt datasættet på 179 boringer fratrasket boringer placeret i allerede eksisterende gravede brøndene, da der ikke er angivet sedimenttype for disse. Ud af de 179 boringer indeholder 85 boringer mindre end 1 meter ler i hele boringslængden.

*Tabel B2.2: Sortering af boringer i forhold til tykkelse af sandlag, bentazon-fund, antal bentazonanalyser, samt sidste år med fund.*

| Parametre                                                                                              | Antal boringer | Bemærkning                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| ≥ 3 meter sand i øverste 5 meter                                                                       | 179            |                                                                                       |
| ≥ 4 meter sand i de øverste 5 meter                                                                    | 152            |                                                                                       |
| ≥ 5 meter sand i de øverste 5 meter                                                                    | 74             | 74 uden brønd                                                                         |
| ≥ 4 meter, <0,2 µg/l bentazon                                                                          | 130            |                                                                                       |
| ≥ 4 meter, <0,2 µg/l bentazon, mindst 4 analyser med fund                                              | 21             |                                                                                       |
| ≥ 3 meter, <0,2 µg/l bentazon, mindst 4 analyser med fund                                              | 25             |                                                                                       |
| ≥ 3 meter, <0,5 µg/l bentazon, mindst 4 analyser med fund, sidste fund år >2008                        | 21             |                                                                                       |
| ≥ 3 meter, <0,2 µg/l bentazon, mindst 4 analyser med fund<br>sidste fund år >2008                      | 19             | 4 filtre ≤1 m; 1 filter er 3,2 m. Alle BoringsKontrol (BK) boringer med filtre >10 m. |
| ≥ 3 meter sand, <0,2 µg/l bentazon, mindst 4 analyser med fund, sidste fund år >2008, filter ≥ 5 meter | 14             |                                                                                       |



*Figur B1.1: Boringer med fund af bentazon og ≥ 3 meter sand i de øverste 5 meter (N=179), vist på et kort med jordartssymboler.*

Figur B1.1 viser den geografiske placering af de 179 boringer med mere end 3 meter sand i de øverste 5 meter af boringerne. Som forventet ses, at langt de fleste boringer findes på de sandede arealer i Jylland.

Figur B.1.2 viser hvordan de udvalgte BK og GRUMO boringer er fordelt på landsplan og det fremgår at særligt grundvandsovervågningsboringerne ligger på de sandede vestjyske hedesletter. Ud af de 21 boringer med bentazonfund er 13 grundvandsmoniteringsboringer

(GRUMO), mens 8 boringer er registreret som BK boringer, hvor der er gennemført analyser for bentazon i forbindelse med vandværkernes kontrol af indvindingsboringer.

**Figur B.1.2: Udvalgte lokaliteter med fund af bentazon og  $\geq 3$  meter sand i de øverste 5 meter. BK-boringer (røde cirkler) og GRUMO-boringer (blå cirkler)**

Tabel B3.3 viser de 21 boringer der er udtrukket efter kriterierne:

- Mindst tre meter sand i de øverste fem meter af boringerne
- Mindre end 0,2 µg/l (19 boringer), eller mindre end 0,5µg/l bentazon (21 boringer)
- Mindst 4 analyser med fund
- Sidste fund år >2008.

**Tabel B2.3. Boringer med fund af bentazon udvalgt ud fra kriterierne:  $\geq 3$  meter sand i de øverste 5 meter af boringen, fra 0 til 0,2 µg/l bentazon, mindst 4 analyser med fund, sidste fund år >2008.**

| DGUNr     | Lokalitet (kommenteret)                                                          | Ana. m. fund | Maks. Konc. (µg/l) | Sandlag (m) | Dybde til sand (m) | Top Indtag (m) | Bund Indtag (m) | Filter (m) | Dybde (m) | Kategori | Anv. | Sidste fund år | År m. fund |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------------|-------------|--------------------|----------------|-----------------|------------|-----------|----------|------|----------------|------------|
| 8.222     | Løkken vandværk                                                                  | 4            | 0,016              | 4,5         | 0,5                | 4              | 25              | 21         | 40        | BK       | VV   | 2013           | 2          |
| 9.486     | Hjørring Vandværk                                                                | 4            | 0,031              | 4,5         | 0                  | 23,9           | 38,9            | 15         | 42        |          | VV   | 2012           | 1          |
| 88.876    | Harlev                                                                           | 5            | 0,019              | 4,5         | 0,5                | 64             | 78              | 14         | 83        |          | V    | 2010           | 2          |
| 88.970    |                                                                                  | 6            | 0,016              | 4           | 1                  | 55             | 67              | 12         | 68        |          | V    | 2009           | 2          |
| 200.3766  | Kbh. VV                                                                          | 4            | 0,018              | 4,7         | 0,3                | 16,5           | 28,5            | 12         | 28,5      |          | VV   | 2012           | 12         |
| 211.277   | Ringsted VV 4 m sand over ler (uegnet)                                           | 4            | 0,059              | 4           | 0                  | 70             | 100             | 30         | 100       |          | V    | 2011           | 10         |
| 220.367   | 4m sand over 20 meter ler (uegnet)                                               | 5            | 0,064              | 4           | 0                  |                | 46              | 46         | 46        |          | VV   | 2012           | 8          |
| 241.124   | Nysted VV (punktkilde, forekomst af andre stoffer)                               | 5            | 0,045              | 4           | 0                  | 32             | 44              | 12         | 50        |          | VV   | 2011           | 7          |
| 65.1515   | Haderup, 65.12                                                                   | 9            | 0,11               | 4,8         | 0,2                | 4,6            | 5,6             | 1          | 6,6       |          | M    | 2013           | 8          |
| 65.1522   |                                                                                  | 5            | 0,053              | 5           | 0                  | 3,7            | 4,7             | 1          | 5,7       |          | M    | 2012           | 5          |
| 71.296    | Indtag i kalk                                                                    | 12           | 0,17               | 3,6         | 0                  | 15             | 50              | 35         | 50        | GRUMO    | V    | 2011           | 14         |
| 93.609    | Finderup, 65.14 få fund                                                          | 6            | 0,056              | 4,7         | 0,3                | 8              | 27,7            | 19,7       | 28,3      |          | M    | 2012           | 6          |
| 96.1974   | Ejstrupholm 60.14 (indtag ligger under ML)                                       | 14           | 0,2                | 3,6         | 1,4                | 14,5           | 30,65           | 16,15      | 31        |          | M    | 2008           | 13         |
| 113.899   | Ølgod 55.12 (kun en boring med flere fund - mulig punktkilde)                    | 4            | 0,08               | 5           | 0                  | 18             | 24              | 6          | 24        |          | VM   | 2010           | 3          |
| 121.959   | Forumlund 55.13, fund i et indtag                                                | 4            | 0,036              | 4,5         | 0,5                | 11             | 11,5            | 0,5        | 11,5      |          | M    | 2013           | 3          |
| 140.946   | Gebyr/BK (Markvanding, puls er klinget af)                                       | 5            | 0,11               | 4,8         | 0,2                | 10             | 16              | 6          | 16        |          | VM   | 2010           | 6          |
| 114.1736* | Grindsted 55.01, 26 indtag i boring heraf 7 med fund                             | 7 indt       | 0,21               | 4,7         | 0,3                | 23,4           | 24              | 0,6        | 40,5      |          | M    | 2012           | 1          |
| 159.981   | Bedsted                                                                          | 6            | 0,02               | 5           | 0                  | 1,8            | 5               | 3,2        | 6,5       |          | M    | 2010           | 5          |
| 159.1249  | 50.11                                                                            | 9            | 0,15               | 4,2         | 0,3                | 2,5            | 3,5             | 1          | 4,5       |          | M    | 2012           | 7          |
| 159.984*  |                                                                                  | 32           | 0,39               | 4,6         | 0,45               | 2,2            | 15              | 12,8       | 15,3      |          | M    | 2009           | 15         |
| 190.274   | Jyderup skov 30.15. Mange stoffer, små konc. Vand strømmer mod borineng under ML | 16           | 0,058              | 4,7         | 0,3                | 17             | 29              | 12         | 30,5      |          | M    | 2012           | 11         |

GRUMO - grundvandsmonitoring; BK - boringskontrol; VV - vandværksboring, V - vandforsyningsboring/sænkning, VM - monitoringsboring i GRUMO som samtidig er en vandværksboring svarende til volumen monitorerende boring. Talkode og navn under lokalitet i GRUMO refererer til grundvandsovervågningsoplandets nummer og navn. Gebyr - gebyrkortlægning. ML - moræneler.

\* boringer fremkommet ved at udvide kriteriet for koncentrationen af bentazon fra <0,2 µg/l bentazon til <0,5 µg/l bentazon

## Udvælgelse af lokaliteter

Efter en gennemgang af de udvalgte lokaliteter og boringer blev der valgt 7 boringer på tre forskellige lokaliteter med henblik på en nærmere undersøgelse af deres anvendelighed. Der blev blandt andet indsamlet nye vandprøver, der blev analyseret for bentazon (tabel B2.4). Boringerne fordelte sig på følgende tre områder:

- Bedsted. Da Bedsted er et GRUMO område, blev der her udvalgt tre markvandingsboringer med lange filterindtag i sand, hvorfra der blev planlagt udtagning af vandprøver til bentazonanalyse (både top og bund af filterindtaget).
- Grindsted. Også et GRUMO område, med mange fund af bentazon, hvor der blev planlagt udtaget vandprøver fra en pejleboring med langt filterindtag i sand, tilhørende Grindsted Vandværk.

- Løkken. Her blev udvalgt tre aktive boringer med filterindtag i sand tilhørende Løkken vandværk.

## Bentazon i vandprøver fra de syv udvalgte boringer

Der blev udtaget 10 vandprøver fra seks boringer, mens en boring (159. 1046) i Bedsted var i så dårlig stand, at prøvetagning var umulig. Tabel B2.4 viser analyseresultater af de 10 vandprøver.

**Tabel B2.4: Bentazon i vandprøver udtaget d.25. -26. marts 2014**

| Lokalitet                                        | Bentazon<br>(µg/l)          | Prøve<br>(m.u.t.) | Filter top<br>(m.u.t.) | Filter bund<br>(m.u.t.) | Dybde<br>(m.u.t.) | Vsp<br>(m.u.t.) | Type                           |
|--------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------|------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------|--------------------------------|
| Bedsted DGUnr 159.1034 Top                       | 0,012                       | 10                | 8                      | 18                      | 18                | 1,55            | Markvanding                    |
| Bedsted DGUnr 159.1034 Bund                      | < 0,01                      | 17                | 8                      | 18                      | 18                | 1,55            | Markvanding                    |
| Bedsted DGUnr 159.1033 Top                       | 0,019                       | 14                | 13                     | 21                      | 24                | 1,76            | Markvanding                    |
| Bedsted DGUnr 159.1033 Bund                      | 0,02                        | 20                | 13                     | 21                      | 24                | 1,76            | Markvanding                    |
| Grindsted vandværk DGUnr 114.1327 Top            | < 0,01                      | 24                | 23                     | 35                      | 35                | 2,30            | pejleboring VV                 |
| Grindsted vandværk DGUnr 114.1327 Bund           | < 0,01                      | 33                | 23                     | 35                      | 35                | 2,31            | pejleboring VV                 |
| Løkken vandværk DGUnr 8.253                      | < 0,01                      | Blandings vand    | 23                     | 29                      | 31                | ÷ studs         | afværges VV                    |
| Løkken vandværk DGUnr 8.257                      | 0,012                       | Blandings vand    | 20                     | 26                      | 28                | ÷ studs         | afværges VV                    |
| Løkken vandværk DGUnr 8.222                      | 0,07                        | 4                 | 4                      | 6                       | 6,32              | 1,06            | blanding fra lille indtag, VVM |
| Løkken vandværk DGUnr 8.222 blandingsvand indtag | 0,011                       | Blandings vand    | 13                     | 25                      | 26                | ÷ studs         | Aktiv boring VV                |
| Bedsted DGUnr 159. 1046                          | Ikke muligt at udtage prøve |                   | 12                     | 24                      | 24                |                 | markvanding                    |

Vsp - vandspejl; ÷ studs – det er ikke muligt at udtage vandprøver fra top og bund af filter ved hjælp af ampelpumpe, og der er derfor udtaget en blandingsprøve fra hele filtret. VV – Vandværksboring. VVM vandværkets monitoringsboring.

## Grindsted

Der blev ikke fundet bentazon i Grindsted vandforsynings pejleboring (114.1327), selvom der er fundet bentazon i mange GRUMO boringer i nærheden. I oplandet er der mange majsmarker, også i området opstrøms boringen, hvor bentazon anvendes ved sprøjtning af majs. Det manglende fund af bentazon kan måske skyldes, at boringen har et meget dybt placeret filterindtag, og det kan derfor ikke afvises, at der vil kunne findes bentazon i vandet mellem toppen og bunden af indtaget, selvom dette ikke er sandsynligt. Det blev besluttet ikke at anvende denne boring i det videre projektførløb.

I en GRUMO-boring (114.1736) nogle få hundrede meter fra pejleboringen (tabel B2.5), er der installeret 23 grundvandsindtag, der alle er analyseret for bentazon i 2012. Disse indtag er CFC dateret i 2005. I boring (114.1736) er der fundet et niveau i grundvandsmagasinet med bentazon i dybden 22,6 til ca. 27 m.u.t. Grundvandet i boringen er i dette interval dannet før 1990, og da grundvandsintervallet med fund er ca. 10 meter tykt, er det sandsynligt at grundvandet med bentazon stammer fra en fladepåvirkning. CFC dateringen viser at grundvandet stammer fra en periode før bentazon blev reguleret i 1995. Oplysningerne fra denne boring vil blive indarbejdet i den endelige rapport som et eksempel på aldersdatering i flere grundvandsniveauer.



Tabel B2.5: Udvalgte parametre i vand fra boring 114.1736 (pH, ilt, nitrat og methan er kun vist for udvalgte dybder

| Indtag nr. | Dybde<br>top indtag<br>(m.u.t) | CFC-alder<br>(bestemt 2005)<br>(år) | Bentazon<br>(analyseret 2012)<br>(µg/l) | pH  | Ilt<br>(mg/l) | Nitrat<br>(mg/l) | CH <sub>4</sub><br>(mg/l) |
|------------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|-----|---------------|------------------|---------------------------|
| 23         | 13,0                           | 6                                   | <0.01                                   | 4.6 | 8             | Ca. 50           | <0.005                    |
| 22         | 14,5                           | 8                                   | <0.01*                                  |     |               |                  |                           |
| 21         | 16,0                           | 10                                  | <0.01                                   |     |               |                  |                           |
| 20         | 17,0                           | 8                                   | <0.01                                   | 4.5 | 7             | Ca. 70           | <0.005                    |
| 19         | 17,7                           | 5                                   | <0.01                                   |     |               |                  |                           |
| 18         | 18,4                           | 10                                  | <0.01                                   |     |               |                  |                           |
| 17         | 19,1                           | 14                                  | <0.01                                   | 4.6 | Ca. 1         | Ca. 30           | <0.005                    |
| 16         | 19,8                           | 22                                  | <0.01                                   |     |               |                  |                           |
| 15         | 20,5                           | 21                                  | <0.01                                   |     |               |                  |                           |
| 14         | 21,2                           | 19                                  | <0.01                                   | 4.4 | Ca. 2         | Ca. 60           | <0.005                    |
| 13         | 21,9                           | 19                                  | <0.01                                   |     |               |                  |                           |
| 12         | 22,6                           | 25                                  | 0.025                                   |     |               |                  |                           |
| 11         | 23,0                           | 27                                  | 0.21                                    | 4.7 | Ca. 0.5       | Ca. 50           | 0.006                     |
| 10         | 23,3                           | 28                                  | 0.083                                   |     |               |                  |                           |
| 9          | 24,7                           | 29                                  | 0.075                                   |     |               |                  |                           |
| 8          | 25,4                           | 31                                  | 0.024                                   | 5.1 | <0.5          | Ca. 20           | 0.008                     |
| 7          | 26,1                           | 31                                  | 0.012                                   |     |               | Ca. 5            | 0.03                      |
| 6          | 27,1                           | 35                                  | 0.016                                   |     |               | Ca. 2            | 0.02                      |
| 5          | 29,5                           | 33                                  | <0.01                                   | 5.6 | <0.5          | <0.5             | 0.03                      |
| 4          | 32,0                           | 40                                  | <0.01                                   |     |               |                  |                           |
| 3          | 34,5                           | 38                                  | <0.01                                   |     |               |                  |                           |
| 2          | 38,0                           | 33                                  | <0.01                                   |     |               |                  |                           |
| 1          | 39,5                           | 55                                  | <0.01                                   | 5.4 | <0.5          | <0.5             | Ca. 0.2                   |

m.u.t., meter under terræn. \*Mange analyser, men alle under detektionsgrænsen.

## Bedsted

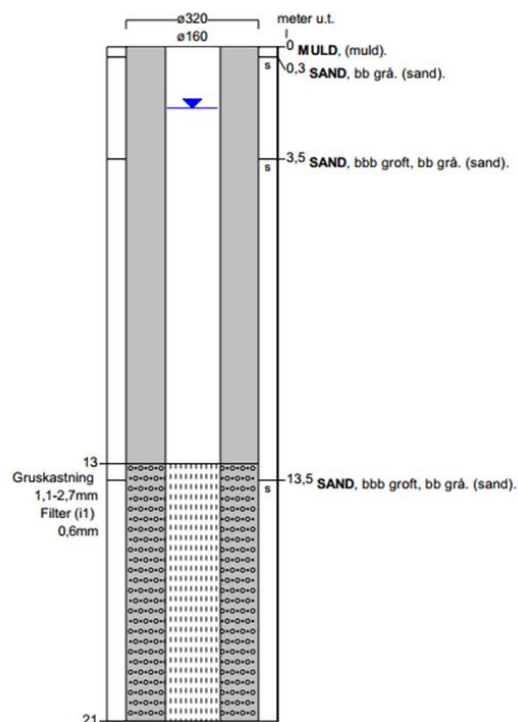
I Bedsted blev der fundet bentazon i ret små koncentrationer i de to markvandingsboringer. Begge boringerne er let tilgængelige. I boring 159.1034 blev der fundet små koncentrationer bentazon i topvandet, mens bentazon ikke blev målt i bundvandet fra boringen. Boringen ligger i et område med bl.a. juletræsdyrkning og anden landbrugsdrift, og der foreligger ikke nærmere oplysninger om brug af bentazon i boringens umiddelbare omgivelser og boringen skønnes derfor ikke at være egnet til videre undersøgelser.

Boring, 159.1033, ligger placeret midt i et stort område, hvor alle marker dyrkes med majs og hvor der anvendes bentazon (figur B1.3). I følge den nuværende ejer, der for nyligt har købt marken, har der været dyrket fodermajs i områder og på marken i mange år. Ejeren oplyste, at der også skulle dyrkes majs på marken i 2014, og at marken ville blive behandlet med bentazon. Boringen, der er en markvandingsboring, er placeret omtrent midt mellem to vandløb nord og syd for boringen, og afstrømningen i begge vandløb er mod vest. Da boringen ligger midt mellem vandløbene i et homogent sandområde vurderes det derfor, at strømningsretningen i grundvandet omkring boringen er nedadrettet, og at grundvandet i større dybder strømmer mod nordvest til sydvest. Der er ingen bebyggelse opstrøms boringen og der er derfor ingen risiko for punktkilder fra gårde. Cirka 500 meter syd for boringen ligger nogle småsøer ved det sydlige vandløb. Her kan der være gravet tørv, og søerne kan efterfølgende være delvist opfyldt. Da småsøerne ligger direkte i forbindelse med det sydlige vandløb, vil muligt henkastet affald, (f.eks. pesticid emballage mm) ikke kunne påvirke boringen, da denne ligger opstrøms denne mulige punktkilde.



Figur B1.3 Placeringen af boring DGUnr 159. 1033. Boringen ligger i den markerede oval.

Figur B1.4 og B1.5 viser at boringen er 21 meter dyb og at der under et muldlag på 0,3 meter udelukkende forekommer gråt sand med en kornstørrelse der ifølge brøndborerbeskrivelsen er groft fra 3,5 meter under terræn.



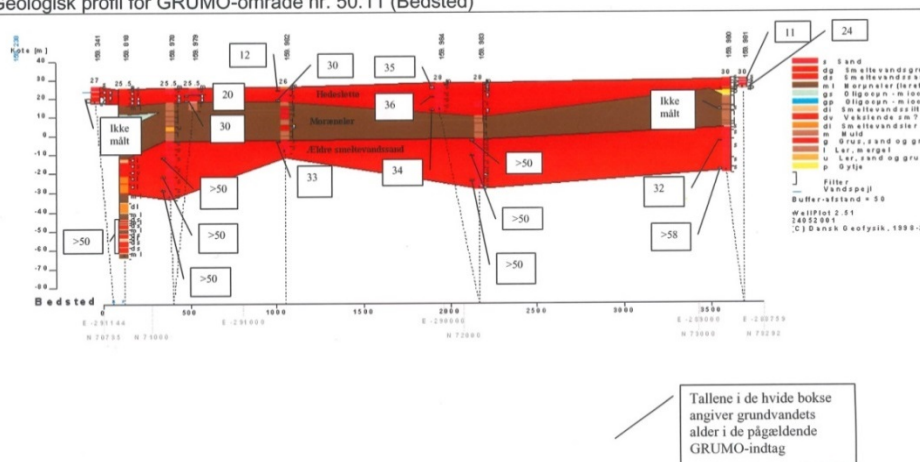
Figur B1.4. Boring DGU nr 159.1033. Figuren viser diameter af boring og af forerør samt placering af indtag og den anvendte gruskastning. Vandspejlet var da boringen blev udført i 1989 ca. 1,9 meter under terræn. Bb/bbb: brøndborerbeskrivelse.

| Top  | Bund | DGU-symbol | Beskrivelse                      |
|------|------|------------|----------------------------------|
| 0    | 0,3  | muld - m   | MULD, (muld).                    |
| 0,3  | 3,5  | sand - s   | SAND, bb grå. (sand).            |
| 3,5  | 13,5 | sand - s   | SAND, bbb grøft, bb grå. (sand). |
| 13,5 | 21   | sand - s   | SAND, bbb grøft, bb grå. (sand). |

Figur B1.5. Brøndborebeskrivelse af DGUnr 159.1033. Bb/bbb: brøndborebeskrivelse

I Bedsted er der i forbindelse med GRUMO og LOOP udarbejdet en geologisk/hydrostratigrafisk model. Se figur B1.6. Denne model viser at geologien i området er simpel. Et øvre sandlag overlejrer et 5-15 meter tykt morænelerlag, der igen underlejres af et tykt sandlag. Det mellemligrede lerlag stammer fra sidste istid mens det overliggende sandlag er hedeslette (sandur) sedimenter aflejret under sidste afsmeltning. Det nedre sandlag er et tilsvarende, men ældre smeltevandssandlag.

Geologisk profil for GRUMO-område nr. 50.11 (Bedsted)



Figur B1.6 Geologisk/hydrostratigrafisk model udarbejdet i forbindelse med GRUMO og LOOP oplandene. Tallene i de hvide blokke henviser til CFC aldre i GRUMO indtag. Rød farve – smeltevandssand, brun farve – moræneler.

## Løkken

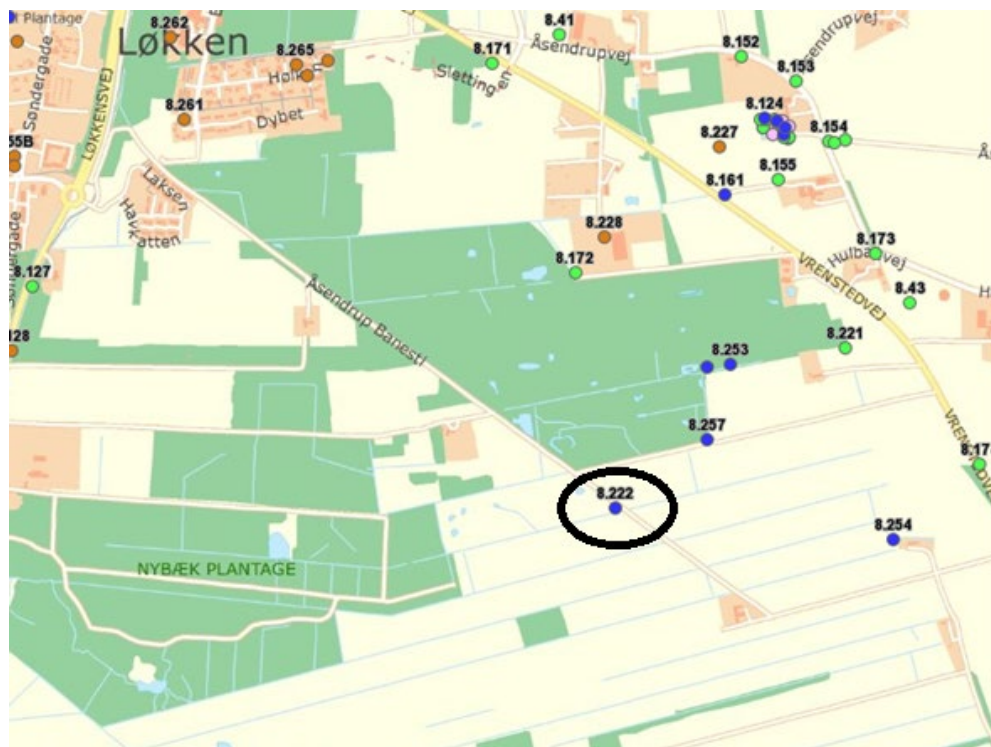
I de udvalgte tre borer fra Løkken Vandværk blev der fundet bentazon i grundvandet udtaget fra to ud af tre undersøgte borer. To af borerne er afværgeboringer, mens den tredje er en indvindingsboring. Vandværket har gennem en periode analyseret de tre borer for bl.a. bentazon.

I den ene afværgeboring blev der ikke fundet bentazon, mens der blev fundet små mængder bentazon i blandingsvandet fra den anden afværgeboring. Disse to borer er efterfølgende ikke medtaget i projektet.

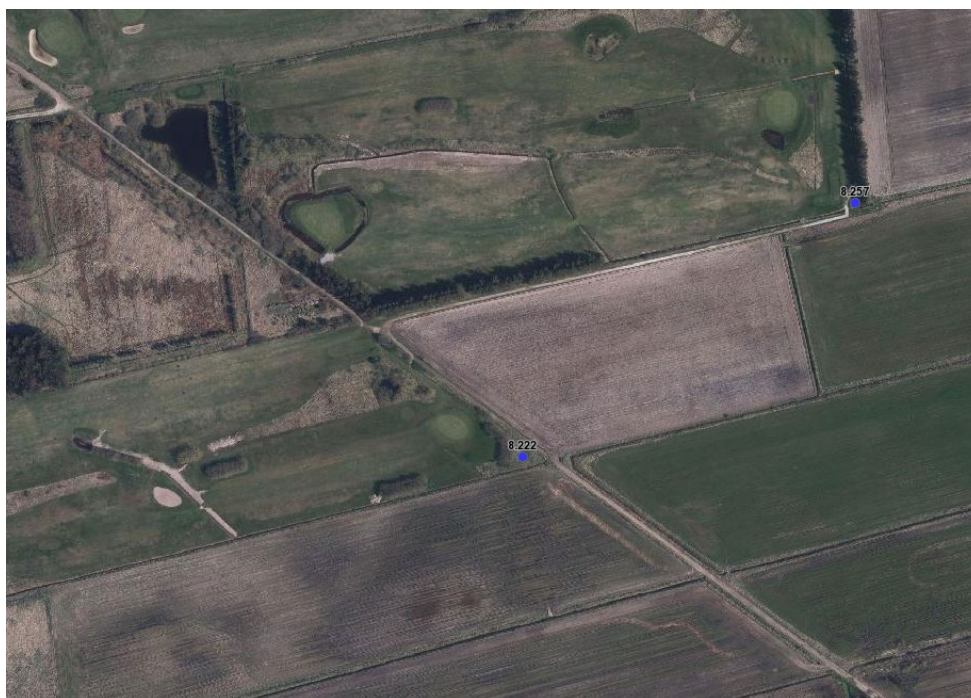
I indvindingsboringen, DGUnr 8.222, blev der fundet små mængder bentazon i blandingsvandet, mens der blev fundet noget mere bentazon i grundvandet fra et indtag placeret i det øverste grundvand. Dette indtag er sat langs borestammen i indvindingsboringen og har en dybde på 6 meter, mens indvindingsboringens indtag er sat 13- 25 mut. Det vand der er analyseret, fra indvindingsboringen er blandingsvand der stammer fra hele indtagets længde. Det er derfor sandsynligt, at separationspumpning fra boringen vil afsløre lagdelt grundvand med et større indhold af bentazon. Boringen DGUnr 8. 222 ligger mellem en golfbane og opdyrkede marker, Golfbanen ligger nord og vest for boringen, mens der er marker mod øst og syd, se figur B1. 7 og B1.8.

Ifølge oplysninger fra Løkken vandværk er der fra ca. 2004 og i en årrække frem dyrket majs på markene ved boringen, hvor der har været anvendt bentazon. Før 2004 blev disse marker dyrket økologisk, og vandværket har ikke fundet bentazon i indvindingsboringen tidligere. En mulig kilde til bentazonfundene i boringerne er fladebelastning fra disse marker. Det er tilladt at anvende bentazon på golfbaner. Græsset på banerne bliver som hovedregel også behandlet med phenoxysyrer. MCPA, dichlorprop, samt en række forskellige nedbrydningsprodukter fra disse phenoxysyrer er fundet i relativt høje koncentrationer i de to undersøgte afværgeboringer, men kun i mindre koncentrationer i indvindingsboringen. Dette tyder på at indvindingsboringen ikke er særligt påvirket af infiltrationsvand fra golfbanen.

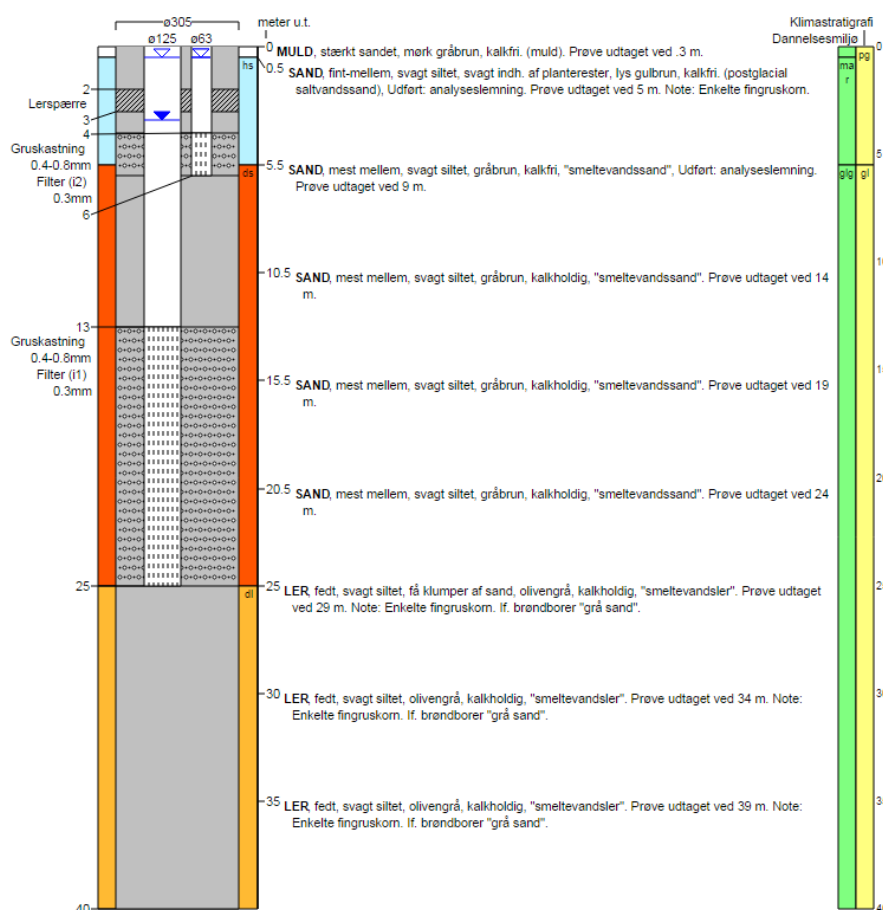
Boring DGUnr 8. 222 ligger placeret i et fladt område. Ca. 2 kilometer nord for boringen ligger et større vandløb, der afleder vand mod vest til Vesterhavet, mens et vandløb ca. 1,3 km syd for boringen også leder vand mod sydvest til Vesterhavet. Det flade terræn og fordelingen af vandløb tyder på, at den generelle strømningsvej i grundvandsmagasinerne i området ved boringen vil være mod vestsydvest. Dette strømningsmønster viser, at det ikke er sandsynligt, at der forekommer punktkilder fra f.eks. skyllepladser ved landbrugsejendomme i boringens opland. Der er mindst 1000 meter til den nærmeste landbrugsejendom, der ligger vest for boringen. Der er ikke oplysninger om andre mulige punktkilder. Den mulige strømningsretning i grundvandet viser også, at der kun er en begrænset del af infiltrationsvand fra golfbanen der ligger mod vest har kunnet påvirke boringen, figur B1. 8.



Figur B1. 7. Placering af de tre testede vandværksboringer tilhørende Løkken vandværk. Den udvalgte boring er markeret med en oval.



Figur B1.8. Placering af DGUnr 8.222 mellem golfbanen mod nord og vest og med de dyrkede marker mod øst og syd.



Figur B1.9. Boring DGUnr 8.222. Figuren viser diameter af boring og af fore-rør samt placering af indtag og den anvendte gruskastning. I den øvre del af boringen ses det øvre pejlerør. Vandspejlet var da boringen blev udført i 1998 ca. 0,5 meter under terræn i det øvre indtag.



Geologien i oplandet er præget af tykke sandlag, figur B1.9 og B1.10, hvor et ca. 5 meter tykt postglacialt marint saltvandssandlag overlejrer glacialt smeltevandssand, der har en tykkelse på mindst 20 meter. Smeltevandssandet overlejrer et smeltevandslerlag på mindst 10 meter. Det marine sand er beskrevet som fint til mellemkornet sand med et svagt silt indhold, mens det underliggende smeltevandssand er mellemkornet og aflejret i den mere distale del af en smeltevandsslette. I de to afværgeboringer er beskrevet en tilsvarende geologi med et glacialt smeltevandslerlag i ca. 26 meters dybde i DGUnr 8.257, mens der i DGUnr 8. 253 forekommer leret smeltevandssilt i 30 meters dybde. I samme boring er nævnt et tyndt silt/klæg lag fra 3 til 5 meters dybde. Ved DGUnr 8.222 findes der, som nævnt, et pejlerør med filter fra 4 til 6 m. Indtaget er placeret i det finkornede postglaciale sand.

Ved efterfølgende boringer og prøvetagning ved DGUnr 8. 222 blev der fundet et siltlag i intervallet 10 til 12 meter under terræn. Over og under dette siltlaget kunne der måles en markant forskel i grundvandskemien.

Dette siltlag i 10-12 meters dybde er ikke beskrevet i andre boringer i området, og der er muligt, at laget har begrænset horisontal udstrækning.

| Top  | Bund | DGU-symbol                     | Beskrivelse                                                                                                                                                                                 |
|------|------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0    | 0,5  | muld - m                       | MULD, stærkt sandet, mørk gråbrun, kalkfri. (muld). Prøve udtaget ved 3 m.                                                                                                                  |
| 0,5  | 5,5  | postglacial saltvandssand - hs | SAND, fint-mellem, svagt siltet, svagt indh. af planterester, lys gulbrun, kalkfri. (postglacial saltvandssand). Udført: analyseslemning. Prøve udtaget ved 5 m. Note: Enkelte fingruskorn. |
| 5,5  | 10,5 | glacial smeltevandssand - ds   | SAND, mest mellem, svagt siltet, gråbrun, kalkfri, "smeltevandssand", Udført: analyseslemning. Prøve udtaget ved 9 m.                                                                       |
| 10,5 | 15,5 | glacial smeltevandssand - ds   | SAND, mest mellem, svagt siltet, gråbrun, kalkholdig, "smeltevandssand". Prøve udtaget ved 14 m.                                                                                            |
| 15,5 | 20,5 | glacial smeltevandssand - ds   | SAND, mest mellem, svagt siltet, gråbrun, kalkholdig, "smeltevandssand". Prøve udtaget ved 19 m.                                                                                            |
| 20,5 | 25   | glacial smeltevandssand - ds   | SAND, mest mellem, svagt siltet, gråbrun, kalkholdig, "smeltevandssand". Prøve udtaget ved 24 m.                                                                                            |
| 25   | 30   | glacial smeltevandsler - dl    | LER, fedt, svagt siltet, få klumper af sand, olivengrø, kalkholdig, "smeltevandsler". Prøve udtaget ved 29 m. Note: Enkelte fingruskorn. If. brøndborer "grå sand".                         |
| 30   | 35   | glacial smeltevandsler - dl    | LER, fedt, svagt siltet, olivengrø, kalkholdig, "smeltevandsler". Prøve udtaget ved 34 m. Note: Enkelte fingruskorn. If. brøndborer "grå sand".                                             |
| 35   | 40   | glacial smeltevandsler - dl    | LER, fedt, svagt siltet, olivengrø, kalkholdig, "smeltevandsler". Prøve udtaget ved 39 m. Note: Enkelte fingruskorn. If. brøndborer "grå sand".                                             |

**Figur B1.10. Beskrivelse af boring DGUnr 8.222. DS diluvialt sand, DL diluvialt ler. HS – Holocænt sand.**

For Hjørring kommune foreligger en grundvandsmodel for hele kommunen. Denne model ligger i GEUS modeldatabase. Løkken Vandværk har fået udarbejdet en mere detaljeret model hos et privat konsulentfirma og Vandværket har givet tilladelse til at GEUS får adgang til rapporter. Konsulentfirmaet er kontaktet for at få tilladelse til anvendelse af den mere detaljerede model i oplandet for Løkken vandværk. Ingen af de to modeller omfatter stoftransport.

## Anbefaling

På baggrund af ovenstående er det besluttet at anvende lokaliteterne i Bedsted og Løkken til det videre arbejde. I begge områder er der fundet velegnede boringer med et tilstrækkeligt langt filterindtag, som kan anvendes ved separationspumpning, hvorfra der kan udtages prøver til aldersdatering af grundvandet. Der er i de to oplande en kendt historik, der viser anvendelse af bentazon gennem en årrække, og det vurderes at udtagning af jordprøver til laboratoriearbejdet vil være enkelt.

Desuden foreligger der forskellige udkast til geologiske modeller både for vandværksoplandet og for GRUMO - området.

Det anbefales at oplysningerne fra GRUMO - boringen med de 23 indtag indarbejdes i den endelige rapport som et supplement til den gennemførte undersøgelse.

## Mulige Risici og andre bemærkninger

Selvom der er udvalgt to områder med homogent sand, kan det ikke udelukkes, at der alligevel forekommer variationer i geologien. Dette kan medføre blanding af vandet og dermed vanskeliggøre en ordentlig aldersdatering. Det kan heller ikke udelukkes at der forekommer ukendte punktkilder i området, der i så fald vil medføre højere bentazonkoncentrationer i bestemte dybder i magasinerne. På baggrund af de gennemførte undersøgelser vurderes dette dog som meget lidt sandsynligt.

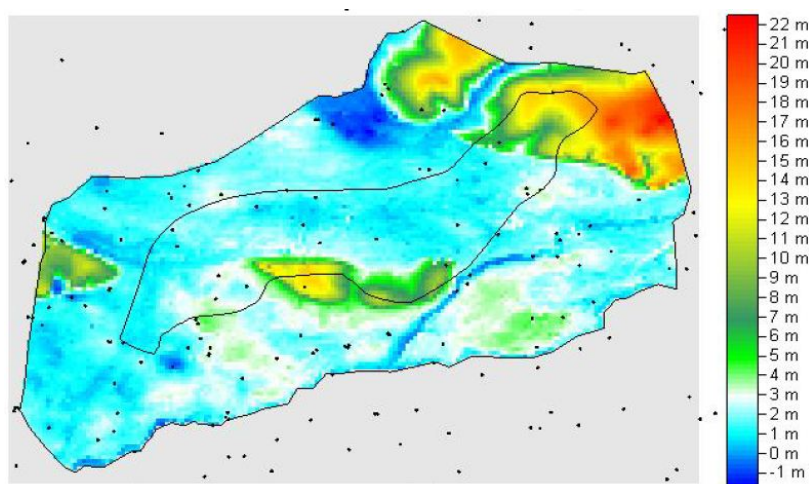
Det er på et følgegruppemøde blevet foreslået, at EFSA's "Scientific Opinion on good modelling practice in the context of mechanistic effect models for risk assessment of plant protection products" bliver taget i betragtning i projektets videre arbejde med modeller. Dette vil blive gjort i den udstrækning det er relevant.

Aftaler med de to lodsejere er tilvejebragt og fremsendt til Miljøstyrelsen

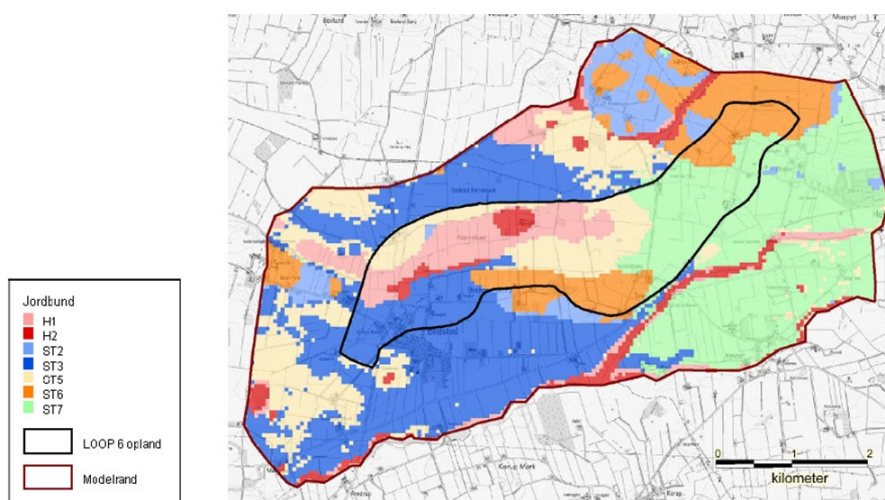
## Bilag 2. Modelopsætninger for Bedsted og Løkken

### Bedsted model opsætning

Bedsted-grundvandsmodellen er en vand- og kvælstofmodel opstillet for landovervågningsopland nr. 6 (LOOP 6), der er et opland til Bolbro Bæk. Hovedformålet med modellen var at forbedre den eksisterende viden om vandkredsløbet i et opland domineret af landbrug, med fokus på transport og omsætning af nitrat. Modelopsætningen er opstillet i MIKE SHE og detaljeret beskrevet, i Alectia (2010a,b,c,d). Derudover er MIKE11 blevet anvendt, der er et modul der inkluderer vandstande og afstrømninger til samtlige større vandløb og søer i oplandet. Mindre kanaler er konceptuelt beskrevet ved brug af dræningsmodulet i MIKE SHE. Det fremgår at grundvandsspejlgradienten, og dermed grundvandsstrømning, er fra nordøst til sydvest. Grundvandspejlets beliggenhed jordbundsforhold og beregnet middelnedbør fremgår af figur B2.1, B2.2 og B2.3.

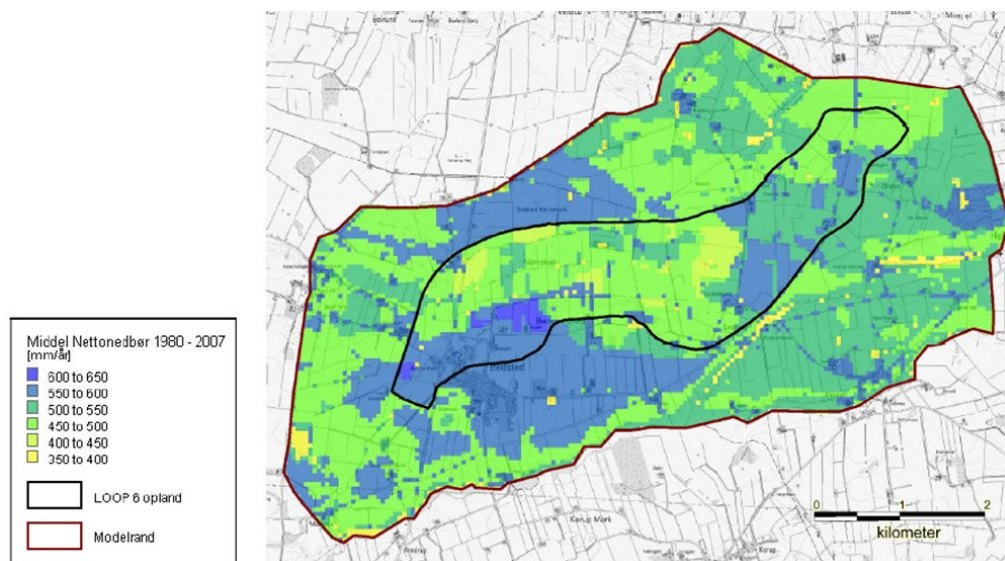


Figur B2.1. Dybde til grundvandet (m.u.t) i landovervågningsopland nr. 6 (LOOP6) og det omliggende modelområde (Alectia, 2010a). Den indre linje i området afgrænser LOOP6 oplandet fra det omliggende modelområde. (Alectia, 2010a).



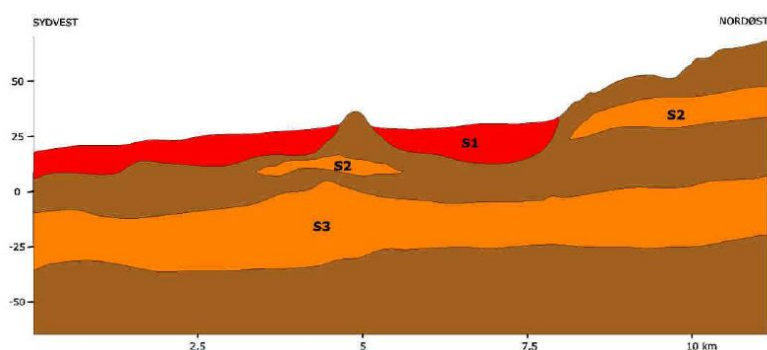


Figur B2.2. Jordbundforhold i landovervågningsopland nr. 6 (LOOP6) og det omliggende modelområde, hvor T3,5,7 er grovsandet jord; ST6 er lerblandet sandjord; ST2 er sandblandet lerjord; H1,2 er kalkrig jord (Alectia, 2010a).



Figur B.2.3. Middel nettonedbør for perioden 1980-2007 beregnet ved brug af DAISY (Alectia, 2010a)

Ud fra generel viden er der blevet udviklet en geologisk model for LOOP 6 området (figur B.2.4).



Figur B2.4. Geologisk model for LOOP 6 området hvor S1, S2 og S3 er forskellige smelte-vandssandstyper (Alectia 2010a).

Med baggrund i den geologiske model er der blevet opstillet en hydrostratigrafisk model for området (tabel B.2.1), der er blevet anvendt i MIKE-SHE modellen. Den hydrostratigrafiske model er forenklet på den måde, at f.eks. geologisk forskellige sand og ler typer er klassificeret efter deres hydrauliske og hydrogeologiske egenskaber.

Alectia (2010c) beskriver opstilling og kalibrering af LOOP 6 oplandsmodellen til beskrivelse af transporten af vand i grundvandszone, dræn, på overfladen, i vandløb samt udvekslingen mellem overflade- og grundvand. Modellen er kalibreret mod observationer af både grundvandspotentiale og afstrømning. Der er to vandløbsstationer i modelområdet, som begge benyttes ved kalibreringen af vandløbsmodellen (MIKE 11). Dræningen af landbrugsarealer i oplandet foregår enten via rør eller via mindre grøfter og det omfang at grøfterne har en størrelse, så de kan inkluderes i vandløbsmodellen er dette gjort. Alle større indvindinger i LOOP 6 oplandet, samt i det omkringliggende modelområde er medtaget i modellen (Alectia, 2010c).

MIKE SHE opsætningen i Bedsted som beskrevet i Alecia (2010a,b) blev anvendt til partikelbanesimuleringer med bentazon som partikelkilde. Den simulerede placering af partiklerne var på grundvandsspejlet, og derfor blev umættet strømning ikke simuleret. Overfladisk afstrømning og interaktion med vandløb og søer er dog simuleret. Perioden for simuleringen er uændret i forhold til den nitrat simuleringen, der oprindeligt blev foretaget af Alecia (2010a,b,c,d), og er fra 1990 til og med 2001. Det maksimale timesteps for grundvandszonen er 24 timer. Partikelbanesimuleringsperioden er sat fra 1991-2090, hvor vandstrømningssimuleringer for 1991-2000 er genanvendt.

Tabel B.2.1 Hydrostratigrafi for LOOP 6 området anvendt i MIKE SHE (Alecia, 2010a).

| Lag nr. |        | Primær bjergart | Alder             | Bemærkning                                                  |
|---------|--------|-----------------|-------------------|-------------------------------------------------------------|
| 1       | Sand 1 | Smeltevandssand | Weichsel          | Har ingen lærdække                                          |
| 2       | Ler 1  | Morænerler      | Saale             | Lerdække over Sand 2. Findes kun i områdets nordøstlige del |
| 3       | Sand 2 | Smeltevandssand | Saale             | Findes kun i områdets nordøstlige del                       |
| 4       | Ler 2  | Moræneler       | Saale             | Ler mellem Sand 1 og Sand 2                                 |
| 5       | Sand 3 | Smeltevandssand | Saale eller ældre |                                                             |
| 6       | Ler 3  | Moræneler       | Saale eller ældre | Toppen af laget udgør modellens bund                        |

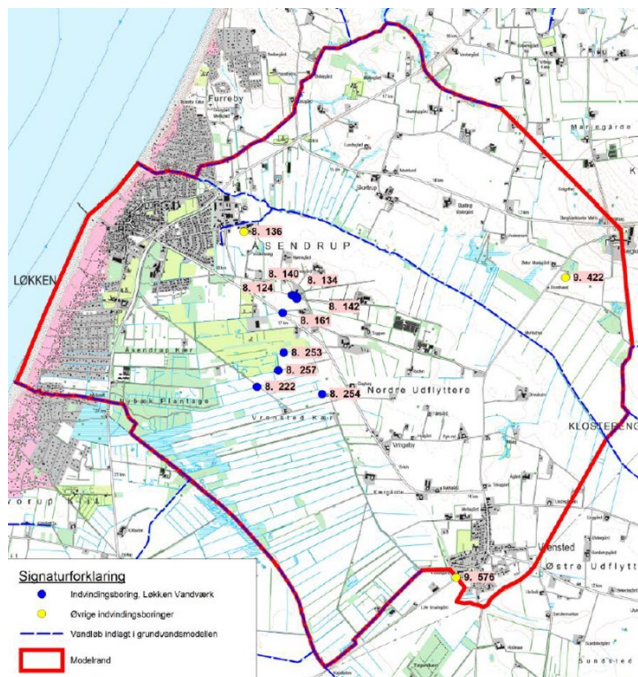
### Løkken model

Grundvandsmodellen for Løkken vandværks kildepladser er opbygget på basis af en detaljeret hydrostratigrafisk beskrivelse (tabel B.2.2), der har taget udgangspunkt i en regional model for Hjørring kommune (Hjørring kommune og Hjørring Vandselskab, 2011a). Denne regionale model inkluderer geologisk viden fra f.eks. borer, jordartskort, og udført geofysik i området samt vandindvindinger, vandføringer i vandløb, dræn, nettonedbør, pejledata og transmissivitet og hydraulisk ledningsevne bestemt ved prøvepumpninger. Pejledata fra tilgængelige borer indenfor området er efterfølgende blevet brugt til kalibrering af modellen (Hansen og Dam, 2011). Månedlige indvindingsdata fra Løkken vandværk er indhentet og anvendt til kalibrering af modellen. Vandløb er lagt ind i modellen, men desværre har ingen vandløbsdata været tilgængelige for kalibrering af grundvandsmodellen. Drænkort for området var heller ikke tilgængelige, men rørlagte dræn er indlagt for hele modelområdet. Nettonedbøren i området er indhentet fra den regionale model for Hjørring kommune (Hjørring kommune og Hjørring Vandselskab, 2011b), som er beregnet på baggrund af jordtype, arealanvendelse, nedbør og fordampning i perioden 1989-2004 (Nord Jylland Amt, 2003). Modellen er kalibreret i forhold til pejledata fra Løkken vandværk, som i september 2010 lavede en synkronpejling hertil. Hydraulisk ledningsevne for alle model lag er hentet fra den regionale model (Hjørring kommune og Hjørring Vandselskab, 2011b).

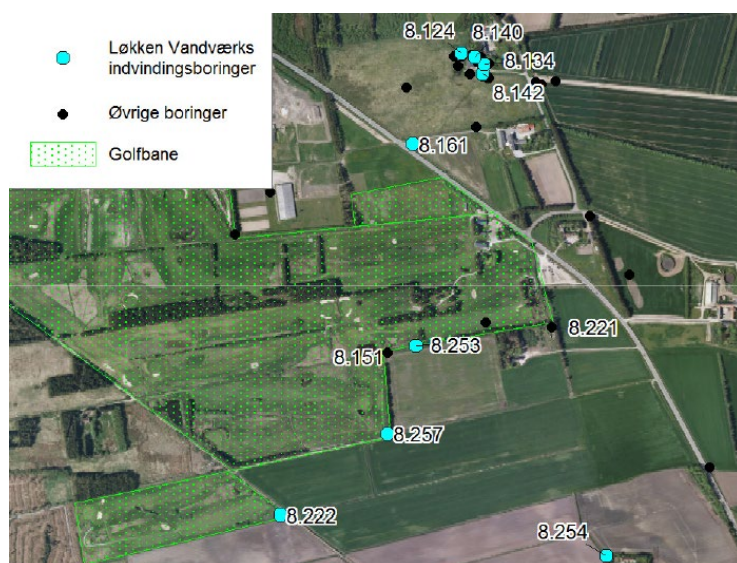
I grundvandsmodellen er anvendt en modelopsætning i GMS version 10.2 (Aquaveo.com), der har et særligt modul til partikelbane simulering (MODPATH version 6), der har et partikelbanesimuleringsmodul der er blevet anvendt i PESTIFOR projektet (Hansen, 2011; Hansen og Dam, 2011). Modelafgrænsningen fremgår af figur B.2.5 og Løkkenområdet er desuden vist i detaljer i figur B.2.6 hvor også boringen 8.222 ses.

Tabel B.2.2 Hydrostrategigrafisk modellagdeling (Hansen og Dam, 2011)

| Lag | Navn           | Beskrivelse                                                                          |
|-----|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1   | Øvre sandlag   | Sekundært og terrænnært magasin, overvejende fint til mellemkornet sand.             |
| 2   | Øvre lerlag    | Ret fedt til siltet ler samt silt med enkelte sandindslag                            |
| 3   | Mellem sandlag | Primært magasin, overvejende finkornet sand (stedvis siltet) med ler- og siltindslag |
| 4   | Nedre lerlag   | Ret fedt til siltet ler samt silt                                                    |
| 5   | Nedre sandlag  | Overvejende finkornet sand (stedvis siltet) med ler- og siltindslag.                 |



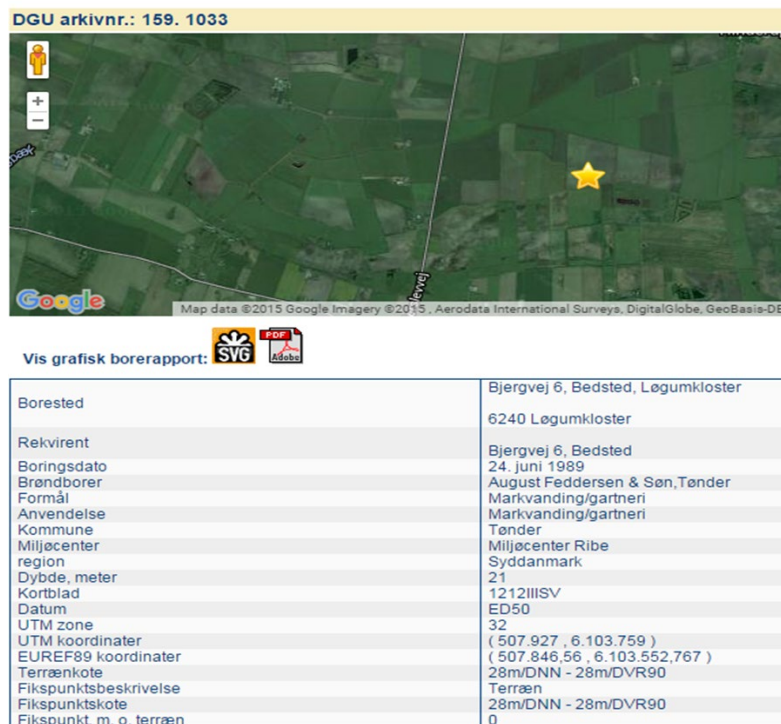
Figur B.2.5. Løkken modelafgrænsning



Figur B.2.6. Området omkring Løkken boring 8.222, hvor også den nærliggende golfbane er vist.

# Bilag 3. Boring DGU 159.1033, Bedsted og DGU 8.222, Løkken

## Bedsted



Boring DGU 159.1033 (JUPITER databasen: <http://data.geus.dk/JupiterWWW/index.jsp>)



## Løkken

DGU arkivnr.: 8. 222



Vis grafisk borerapport:



|                         |                                    |
|-------------------------|------------------------------------|
| Borested                | Vrenstedvej, Løkken Vandværk       |
| Rekvirent               | Bor. 2                             |
| Boringsdato             | 9480 Løkken                        |
| Brøndborer              | Løkken Vandværk                    |
| Formål                  | 21. august 1998                    |
| Anvendelse              | Karl Sørensen & Søn, Frederikshavn |
| Kommune                 | Vandværksboring                    |
| Miljøcenter             | Vandværksboring                    |
| region                  | Hjørring                           |
| Dybde, meter            | Miljøcenter Aalborg                |
| Kortblad                | Nordjylland                        |
| Datum                   | 40                                 |
| UTM zone                | 1217 INØ                           |
| UTM koordinater         | EUREF89                            |
| EUREF89 koordinater     | 32                                 |
| Terrænkote              | ( 544.167 , 6.357.128 )            |
| Fikspunktsbeskrivelse   | ( 544.167 , 6.357.128 )            |
| Fikspunktskote          | 6,02m/DNN - 6m/DVR90               |
| Fikspunkt, m. o. terræn | Terræn                             |
|                         | 6m/DVR90 - 6,02m/DNN               |
|                         | 0                                  |

Boring DGU 8.222 (JUPITER databasen: <http://data.geus.dk/JupiterWWW/index.jsp>)

## **Pesticidreguleringers betydning for forekomst af pesticider i grundvand**

### **PESTIFOR**

PESTIFOR-projektets overordnede formål har været at udvikle en metode, der gør det muligt at afgøre, om et givent pesticidfund skyldes tidligere landbrugspraksis, eller om det er et resultat af stoffets anvendelse under den regulering, der er gældende i dag. Grundvandet har en alder, som kan forstås som den tid det tager, fra vandet falder som regn på marken, til det når f.eks. en drikkevandsboring. Den udviklede metode er baseret på aldersdatering af grundvand og kobling af vandets alder til eventuelle fund af pesticider i en vandprøve. Finder man eksempelvis et pesticid i 15 år gammelt grundvand, vil det være muligt at afgøre, hvornår stoffet blev anvendt på marken, hvis man også har kendskab til stoffets sorptions- og nedbrydningsegenskaber. Der har været fokuseret på aktivstoffet bentazon; et bekæmpelsesmiddel hvis anvendelse senest blev reguleret i 1995-97. Undersøgelserne har vist, at det er muligt at koble fund af bentazon til grundvandets alder for på den måde retrospektivt at bestemme tidspunktet for stoffets anvendelse på marken. Der er dog store usikkerheder forbundet med en sådan analyse især for vand fra større dybder, hvor grundvandet typisk består af vand af forskellig alder. Det kan derfor konkluderes, at hvis man ønsker, at afgøre om et givent pesticid er udvasket til grundvandet efter en regulering af stoffets anvendelse, så vil det være mest hensigtsmæssigt at aldersdatere overfladenære grundvandsprøver, der typisk er yngre og har en mindre aldersmæssig spredning.



Miljøstyrelsen  
Tolderlundsvej 5  
5000 Odense C

[www.mst.dk](http://www.mst.dk)