Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Skelnen mellem pesticidkilder

Miljøprojekt nr. 2200

Marts 2022

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:
Sandra Roost, Katerina Tsitonaki og Anna Krog Nielsen, WSP Danmark A/S
Poul L. Bjerg, Klaus Mosthaf, Annika Sidelmann Fjordbøge, DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet
Anders Risbjerg Johnsen og Lærke Thorling, GEUS

Fotos:
Forside: Colourbox

ISBN: 978-87-7038-400-1

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

Sammenfatning		**4**
1.	**Indledning**	**7**
1.1	Baggrund	7
1.2	Formål og målgruppe	7
1.3	Vejledning til anvendelse af indikatorerne	8
1.4	Definitioner og datagrundlag	9
2.	**Processen og grundlaget i projektet**	**13**
2.1	Udvælgelse af stoffer	13
2.2	Salg af pesticider	15
2.3	Gennemgang af stoffer	19
2.4	Vandprøvetagning i LOOP-boringer	22
2.5	Statistisk bearbejdning	23
2.6	Arealmæssig anvendelse af pesticider	24
2.7	Scenariemodellering	29
2.8	Varighedsbetragtninger for udvalgte fokusstoffer	32
2.9	Cases med pesticidfund	34
3.	**Indikatorer**	**35**
3.1	Indikator 1	37
3.2	Indikator 2	40
3.3	Indikator 3	45
3.4	Indikator 4	49
3.5	Indikator 5	53
3.6	Indikator 6	58
3.7	Indikator 7	59
3.8	Indikator 8	61
3.9	Indikator 9	65
3.10	Indikator 10	66
3.11	Faktorer til vurdering af fund af DMS i landbrugsområder	69
3.12	Faktorer til vurdering af fund DPC >0,1 µg/l i landbrugsområder	72
3.13	Opsamling på indikatorer	75
Appendix		**80**

Appendiks 1: Gennemgang af stoffer
Appendiks 2: Data og statistisk bearbejdning
Appendiks 3: Supplerende databehandling inkl. arealanvendelse
Appendiks 4: Udvælgelse af parametre funktioner og koncentrationer
Appendiks 5: Scenariemodellering
Appendiks 6: Cases

Sammenfatning

Pesticidfund i grundvandet kan enten stamme fra punkt- eller fladekilder, hvilket har stor betydning for hvilke handlemuligheder, der kan være relevante samt hvilke myndigheder der skal handle. Det er regionerne og kommunerne, der spiller den største rolle i forbindelse med opsporing og håndtering af pesticidkilder. Såfremt et fund kan henføres til en punktkilde, vil det være regionerne, der er ansvarlige for den videre indsats i forhold til den konstaterede pesticidforurening, medmindre der er påbudsmulighed, som kan håndteres af den relevante påbudsmyndighed. Regionerne er forpligtet til at iværksætte opsporingen af en mulig kilde, når der er konstateret grundvandsforurening fra ukendte forureningskilder, medmindre det er usandsynligt, at forureningen er omfattet af Jordforureningsloven. Det vil sige, at regionen som udgangspunkt skal varetage opsporingen medmindre, der er tydelig indikation på, at fund kan henføres til en fladekilde.

Der blev i 2013 gennemført et projekt, hvor formålet var at udvikle/identificere metoder, som kan gøre det muligt at skelne mellem pesticidkilder (Miljøprojekt 1502, 2013). Dette resulterede i 11 indikatorer, til at vurdere, hvorvidt fund kan henføres til en punktkilde eller fladekilde.

Siden 2013 har der været væsentlige ændringer i omfanget af analysepakkerne i forbindelse med regionernes forureningsundersøgelser, boringskontrollen og grundvandsovervågningen. Der er således nu resultater for en række pesticider og nedbrydningsprodukter (metabolitter), som ikke indgik i det tidligere arbejde med udvikling af indikatorerne. En del af disse pesticider, især nedbrydningsprodukter, konstateres nu hyppigere end nogen pesticider tidligere har gjort i vandværkernes boringskontrol. Formålet med nærværende projekt har således været en opdatering af metoden til skelnen mellem pesticidkilder, så metoden fremadrettet også vil kunne anvendes på de pesticider, som er dominerende i grundvandet i dag, og som ikke indgik i projektet fra 2013.

Målgruppen er som udgangspunkt regionerne, som har brugt og fortsat gerne vil bruge indikatorerne i forbindelse med afklaring af, hvorvidt de skal gennemføre en indsats i forhold til potentielle pesticidpunktkilder, der kan være årsag til fund i indvindingsboringer. Derudover vil målgruppen også omfatte forsyninger, vandværker og kommuner.

Indikatorerne kan som udgangspunkt anvendes på fund i indvindingsboringer, hvor der foregår en aktiv indvinding fra. De kan i visse situationer også anvendes på andre boringer med en overordnet jævn drift fra et betydende grundvandsmagasin, dvs. f.eks. afværgeboringer og i visse tilfælde markvandingsboringer. Der er enkelte indikatorer, som også kan anvendes på moniteringsboringer (eksempelvis pejleboringer ved kildepladser), hvilket er beskrevet under den enkelte indikator.

Projektet bygger på en række delaktiviteter, som har bidraget med input til revurdering af de eksisterende indikatorer og udpegning af nye indikatorer:

- Gennemgang af 23 stoffer med hensyn til salg af moderstofferne, udviklingen i anvendelsen af stofferne i landbruget, det private og det offentlige samt en gennemgang af fund i udvalgte europæiske lande. Tre af stofferne er gengangere fra 2013 projektet. Derudover er der foretaget en gennemgang af de fysisk-kemiske egenskaber for disse stoffer.

- Statistisk bearbejdning af stoffer i de fire datasæt (GRUMO, LOOP, boringskontrol fra indvindingsboringer og regionens undersøgelsesboringer), som indeholdte tilstrækkelige data til at sikre et robust grundlag til den statistiske bearbejdning. Der har i alt inddraget 66 forskellige stoffer inkl. nedbrydningsprodukter.

- Scenariemodelleringerne, hvor der er udvalgt repræsentative stoffer, herunder inputkoncentrationer og -funktioner. Dette har resulteret i, at 16 stoffer inkl. nedbrydningsprodukter er udvalgt til modelkørslerne, hvor der er taget udgangspunkt i to geologiske opsætninger, hhv. en model for en typisk sandet jysk geologi og en model for en typisk sjællandsk leret geologi.

- Supplerende databearbejdning af fund i sammenholdt med indvindingsboringernes beliggenhed i forhold til områder med større andel af landbrug og områder med større andel af bebyggelse.

- I projektet fra 2013 indgik data fra LOOP som repræsentant for et eventuelt forureningsniveau lige under dyrkede marker og dermed en potentiel fladekilde. Disse indtag er ikke prøvetaget siden 2006 og dermed var der ikke data for de stoffer, der nu er en del af analysepakkerne. Derfor blev der i forbindelse med nærværende projekt prøvetaget 51 LOOP-indtag, hvor resultaterne indgik i den statistiske bearbejdning og scenariemodelleringerne.

- Til at understøtte de udpegede indikatorer, er der foretaget en detaljeret gennemgang af 13 forskellige cases, som repræsenterer fund, der kan henføres til punkt- og fladekilder.

Der ligger således meget databearbejdning og scenariemodellering til grund for udpegning af indikatorerne. Grundlaget for dette er mere detaljeret beskrevet i appendiks 1-6. Det er vigtigt at understrege, at der er tale om indikatorer, som dermed ikke er det fulde svar på om et fund skyldes en flade- og/eller en punktkilde. Det har været målet at gøre indikatorerne simple at bruge, hvilket også betyder, at der i nogle situationer er truffet valg, hvor der er gået på kompromis med detaljerne i databearbejdningen og scenariemodelleringen. Dette har været nødvendigt for at gøre indikatorerne operationelle.

Det har resulteret i alt 10 indikatorer, som kan anvendes til vurdering af, hvorvidt et fund kan henføres til en punktkilde og/eller en fladekilde. Situationen omkring nogle af de hyppigst fundne pesticidstoffer i bl.a. grundvandsovervågningen, DMS og DPC, viser, at der kan være særlig komplicerende faktorer, der bør overvejes, når fund med disse stoffer skal vurderes i forhold til, om de kan henføres til en punktkilde og/eller en fladekilde. Der er således ikke tale om egentlige indikatorer, men faktorer, som bør inddrages, når der er fund med DMS og DPC i landbrugsområder.

Indikatorerne er listet nedenfor, hvor der er en henvisning til en gennemgang af baggrunden for indikatoren, og hvordan den skal vurderes. Til hver indikator er beskrevet cases, som kan hjælpe til tolkning af indikatoren. Der er også medtaget eksempler, som stammer fra f.eks. fund i en indvindingsboring, men som ikke bunder i en case beskrevet i nærværende projekt.

Som afslutning på rapporten er der foretaget en opsamling på alle indikatorerne med angivelse af punktkilde/fladekilde samt opsamling på supplerende overvejelser i forbindelse med vurdering af fundene.

1	• Tilstedeværelse af mange stoffer (mindst 5 stoffer over detektionsgrænsen og/eller mindst tre stoffer over Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie) (se afsnit 3.1)
2	• Fund i høje koncentrationer (mindst et stof > 1 µg/l) i en indvindingsboring, dog > 3 µg/l for DMS og DPC (se afsnit 3.2)
3	• Lave koncentrationer, hvor alle enkelte stoffer er under 0,05 µg/l (gælder ikke DMS og DPC) i en indvindingsboring (se afsnit 3.3)
4	• Tilstedeværelse af et eller flere moderstoffer (dog ikke bentazon) i en indvindingsboring (se afsnit 3.4)
5	• Nærliggende indvindingsboringer med sammenlignelige pumpeydelser og indvindingsdybde er påvirket med meget forskellige (>0,5 størrelsesorden) koncentrationsniveauer • (se afsnit 3.5)
6	• Samme stof genfindes i varierende koncentrationer i en indvindingsboring (se afsnit 3.6)
7	• Variation i hvilke specifikke stoffer, der optræder over tid i en indvindingsboring (se afsnit 3.7)
8	• Flere fund af phenoxysyrer og deres nedbrydningsprodukter i koncentrationer over 0,1 µg/l (dog ikke chlorphenoler) i en indvindingsboring (se afsnit 3.8)
9	• Fund af DMS i en indvindingsboring i område uden landbrugsmæssig anvendelse (se afsnit 3.9)
10	• BAM og DMS påvises i samme boring beliggende nær bebyggede områder i lave koncentrationer, eller der påvises DMS i en boring der tidligere har været påvirket af BAM (se afsnit 3.10)
Faktorer til vurdering af fund af DMS i landbrugsområder (se afsnit 3.11)	
Faktorer til vurdering af fund af DPC i landbrugsområder (se afsnit 3.12)	

1. Indledning

1.1 Baggrund

Fund af pesticider i grundvandet udgør et problem for grundvandsressourcen og er endvidere hyppig årsag til lukning af vandforsyningsboringer. Pesticider i grundvandet kan enten stamme fra fladekilder eller punktkilder, hvilket har stor betydning for relevante handlemuligheder og hvilke myndigheder, der skal handle. Regionernes indsats er rettet mod punktkilder, og derfor er det vigtigt i forbindelse med deres indsats at kunne identificere, hvorvidt et fund kan henføres til en punktkilde eller om der er tale om en fladebelastning fra f.eks. regelret anvendelse på de omkringliggende marker.

Der blev i 2013 gennemført et projekt, hvor formålet var at udvikle/identificere metoder, som kan gøre det muligt at skelne mellem pesticidkilder (Miljøprojekt 1502, 2013). Dette resulterede i 11 indikatorer, som kan anvendes til at vurdere, hvorvidt fund kan henføres til en punktkilde eller fladekilde. Indikatorerne kan enten peger på, hvorvidt fund i en indvindingsboring kan henføres til punktkilde og/eller en fladekilde. Anvendelsen af indikatorerne er blevet et redskab i regionernes planlægning af deres pesticidindsats. Derudover er der en række andre aktører, som har anvendt indikatorerne, herunder vandforsyninger og kommuner.

Siden 2013 har der været væsentlige ændringer i omfanget af analysepakkerne i forbindelse med regionernes forureningsundersøgelser, boringskontrollen og grundvandsovervågningen (GRUMO). Der er således nu resultater for en række pesticider og nedbrydningsprodukter (metabolitter), som ikke indgik i det tidligere arbejde med udvikling af indikatorerne. En del af disse pesticider, især nedbrydningsprodukter, konstateres nu hyppigere end nogen pesticider tidligere har gjort i vandværkernes boringskontrol. Det er stoffer som DMS og desphenyl-chloridazon (DPC), der udgør en meget stor del af fundene i bl.a. grundvandsovervågningen. Derudover har moderstoffet til DMS også været anvendt som biocid i maling, hvilket komplicerer vurderingerne yderligere.

Der er derfor brug for en videreudvikling af metoden fra 2013, som også medtager de pesticider, der ikke tidligere var en del af analysepakkerne, når det skal vurderes, hvorvidt fund i en indvindingsboring kan henføres til en punktkilde og/eller fladekilde.

1.2 Formål og målgruppe

Formålet med nærværende projekt er således en opdatering af metoden til skelnen mellem pesticidkilder, der er beskrevet i Miljøprojekt 1502 fra 2013. Metoden skal opdateres således, at den fremadrettet også vil kunne anvendes på de pesticider, som er dominerende i grundvandet i dag, og som ikke indgik i projektet fra 2013.

Projektet tager udgangspunkt i indikatorerne fra 2013, hvor deres anvendelighed vurderes og evt. justeres, samt supplering med nye indikatorer eller input, som kan bidrage til at vurdere, hvorvidt fund af pesticider i indvindingsboringer kan henføres til en punktkilde og/eller fladekilde. Målet med opdateringen er således at have en så operationel metode som mulig, der gør det muligt at afklare de videre tiltag ved fund af pesticider i indvindingsboringer, herunder handlemuligheder og myndighedsansvar.

Målgruppen vil som udgangspunkt være regionerne, som har brugt og fortsat gerne vil bruge indikatorerne i forbindelse med afklaring af, hvorvidt de skal gennemføre en indsats i forhold til

potentielle pesticidpunktkilder, der kan være årsag til fund i indvindingsboringer. Derudover vil målgruppen også omfatte forsyninger og kommuner.

I projektet har der været en arbejdsgruppe bestående:

- Nanette Schouw fra Region Sjælland
- Nina Tuxen og Henriette Kerrn-Jespersen fra Region Hovedstaden
- John Ryan Pedersen fra Region Midtjylland
- Tove Svendsen fra Region Syddanmark
- Tommy Stahl Knudsen fra Region Nordjylland
- Steen Marcher fra Miljøstyrelsen
- Poul L. Bjerg, Klaus Mosthaf, Annika Sidelmann Fjordbøge fra DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet
- Anders Risbjerg Johnson og Lærke Thorling fra GEUS
- Katerina Tsitonaki, Anna Krog Nielsen og Sandra Roost fra WSP Danmark

Derudover har Liselotte Clausen og Anne Esbjørn fra InSa Drikkevand bidraget med input og sparring undervejs i processen.

Der har været tilknyttet følgende styregruppe til projektet:

- Jesper Schiött Jensen fra Miljøstyrelsen
- Nanette Schouw fra Region Sjælland
- Nina Tuxen fra Region Hovedstaden
- Tove Svendsen fra Region Syddanmark
- Tommy Stahl Knudsen fra Region Nordjylland
- Jesper Simensen fra Region Midtjylland
- Kurt Møller, Videncenter for Miljø og Ressourcer
- Sandra Roost WSP Danmark

1.3 Vejledning til anvendelse af indikatorerne

Indikatorerne kan som udgangspunkt anvendes på fund i indvindingsboringer, hvor der foregår en aktiv indvinding fra. De kan i visse situationer også anvendes på andre boringer med en overordnet jævn drift fra et betydende grundvandsmagasin, dvs. f.eks. afværgeboringer og i visse tilfælde markvandingsboringer. Der er enkelte indikatorer, som også kan anvendes på moniteringsboringer (eksempelvis pejleboringer ved kildepladser), hvilket er beskrevet under den enkelte indikator. Indikatorerne tager udgangspunkt i den konceptuelle forståelse af en punktkilde og en fladekilde, som er beskrevet i afsnit 1.4.1.

Der ligger meget databearbejdning og scenariemodellering til grund for udpegning af indikatorerne. Grundlaget for dette er mere detaljeret beskrevet i appendiks 1-6. Det er vigtigt at understrege, at der er tale om ***indikatorer***, som dermed ikke er det fulde svar på om et fund skyldes en flade- og/eller en punktkilde. Formålet har været at udvikle en screeningsmetode, der kan udpege potentielle kildetyper som årsag til forureningen, men som efterfølgende kræver en mere detaljeret vurdering.

Det har været målet at gøre indikatorerne simple at bruge, hvilket også betyder, at der i nogle situationer er truffet valg, hvor der er gået på kompromis med detaljerne i databearbejdningen og scenariemodelleringen. Dette har været nødvendigt for at gøre indikatorerne operationelle.

I forbindelse med at gøre indikatorerne så operationelle som muligt, er der valgt at vægte eventuelle usikkerheder således, at der vil peges på, at pesticiderne kunne stamme fra en punktkilde i større omfang end det egentligt er tilfældet. Ifølge notat fra Kammeradvokaten af

15. december 2015, fremgår det, at det er regionerne og kommunerne, der spiller den største rolle i forbindelse med opsporing og håndtering af pesticidkilder. Det fremgår ligeledes, at regionerne er forpligtet til at iværksætte opsporingen af en mulig kilde, når der er konstateret grundvandsforurening fra ukendte forureningskilder, medmindre det er usandsynligt, at forureningen er omfattet af Jordforureningsloven. Det vil sige, at regionen som udgangspunkt skal varetage opsporingen medmindre, der er tydelig indikation på, at fund kan henføres til en fladekilde.

I afsnit 3 er der indledningsvis en samlet oversigt over de indikatorer, som kan anvendes i forbindelse med vurdering af fund af pesticider. Der er i oversigten ikke et facit ud for hver indikator, som peger enten mod en punktkilde eller en fladekilde, idet det er vigtigt at brugeren orienterer sig omkring de forudsætninger og forbehold, der er for indikatorerne. Der henvises i stedet til det afsnit, som beskriver indikatoren. Her er det angivet, hvilken kilde indikatoren peger mod, men samtidig også supplerende overvejelser, der skal inddrages i vurderingen.

Situationen omkring nogle af de hyppigst fundne pesticidstoffer i bl.a. grundvandsovervågningen, DMS og DPC, viser, at der kan være særlig komplicerende faktorer, der bør overvejes, når fund med disse stoffer skal vurderes i forhold til, om de kan henføres til en punktkilde og/eller en fladekilde. Disse komplicerende faktorer er beskrevet i afsnit 3.11 og 3.12. De skal ses som supplerende input til vurdering af indikatorerne, når der er fund med DMS og DPC.

1.4 Definitioner og datagrundlag

1.4.1 Punktkilde og fladekilde

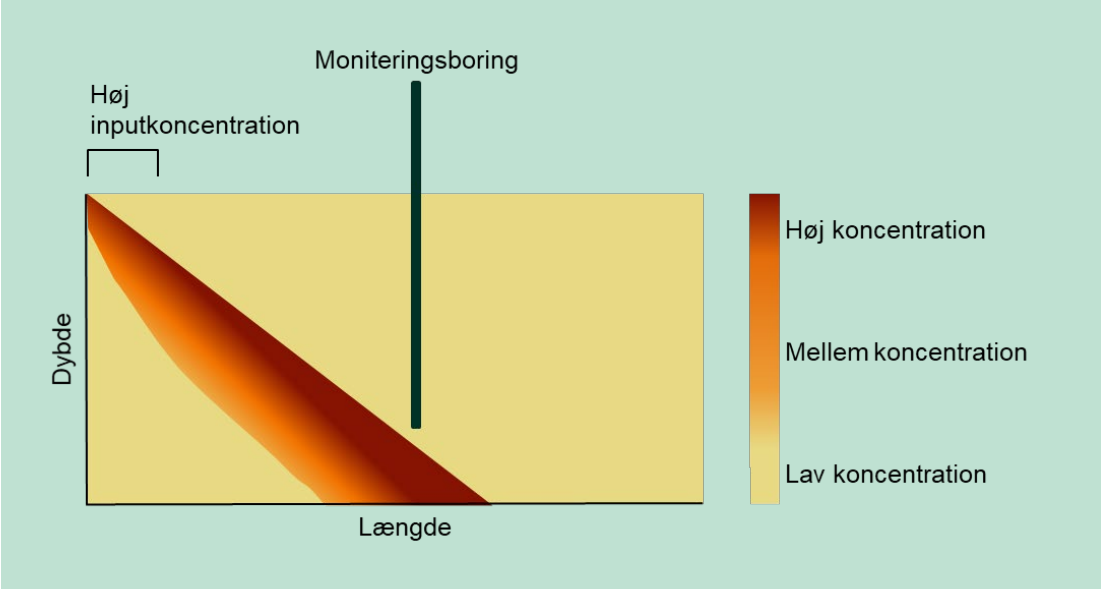
Definitionen på en fladekilde og punktkilde kan både beskrives ud fra en administrativ og teknisk tilgang. Dette er vist nedenfor, hvor den administrative tilgang er styret af lovgivningen på området, hvilket bl.a. vil sige, at regionerne skal håndtere punktkilder i henhold til jordforureningsloven. Der henvises her til afsnit 1.3, som beskriver rammerne omkring anvendelsen af indikatorerne.

TABEL 1.1 Administrativ og teknisk beskrivelse af de to kildetyper

	Punktkilde	Fladekilde
Administrativ	Myndighed: Regionerne i henhold til jordforureningsloven	Myndighed: Kommuner (indvindingstilladelser, indsatsplaner) og Miljøstyrelsen (pesticidgodkendelse)
Teknisk	Små arealer Høje koncentrationer ved kilden	Stort areal Lavere koncentrationer ved kilden

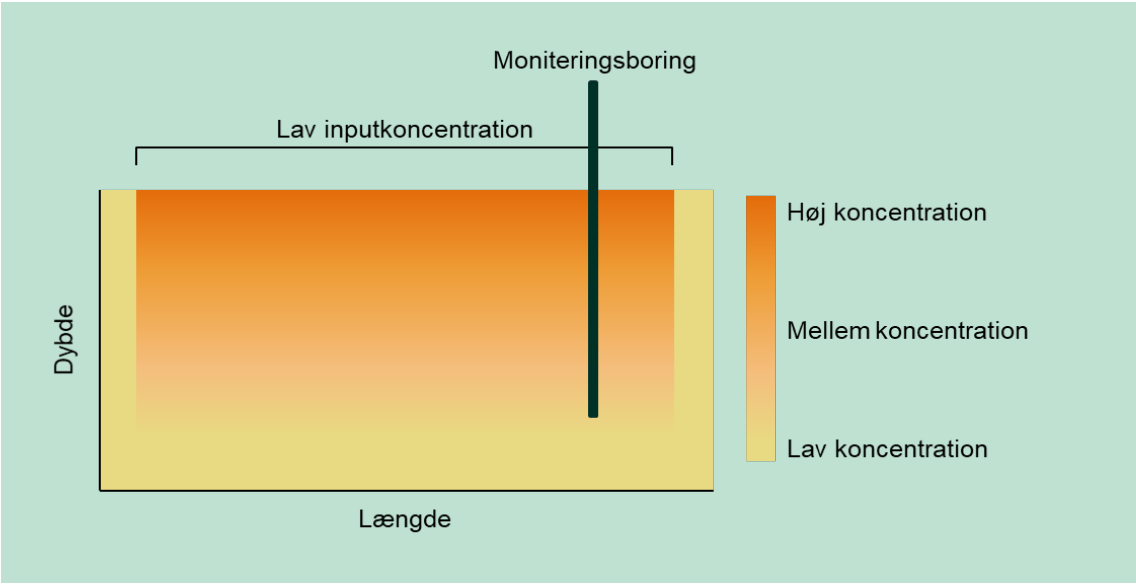
I 2013 blev der defineret en ”teknisk” beskrivelse af de to kildetyper, som bl.a. skulle bruges som input til scenariemodelleringerne, som ligger til grund for nogle af indikatorerne. Der er valgt ikke at ændre på denne tekniske definition på punktkilde og fladekilde. Derfor er nedenstående en kort opsummering heraf, og der henvises til Miljøprojekt 1502 fra 2013.

Punktkilder kan som hovedregel opstå, hvor håndtering, spild eller bortledning har fundet sted. Typiske punktkilder kan således være oplag af pesticider, påfyldnings- og vaskepladser mv. De typiske brancher, hvor der har været håndteret pesticider og hvor der derfor sandsynligvis er mulige punktkilder, er landbrug (inkl. maskinstationer), gartnerier, frugtavl og planteskoler. Ud fra en teknisk synsvinkel kan punktkilder karakteriseres ved høje koncentrationer på små arealer og med store koncentrationsgradienter både horisontalt og vertikalt. En forureningsspredning herfra er vist i FIGUR 1.1



FIGUR 1.1 Forureningsfanen fra en punktkilde vil ofte være smal og er således karakteriseret ved store koncentrationsgradienter horisontalt og vertikalt gennem grundvandsmagasinet (Miljøprojekt 1502, 2013)

Ud fra en teknisk synsvinkel kan fladekilder karakteriseres ved lav koncentration på større arealer med begrænsede koncentrationsgradienter både horisontalt og vertikalt. Pesticidfladekilder opstår som regel i relation til den jordbrugsmæssige spredning af pesticider. Typisk vil der være tale om dyrkede arealer, hvor pesticiderne anvendes fortyndet, men på store arealer. Der findes også fladekilder, hvor brugen er af mere bymæssig karakter, herunder bekæmpelse på ubefæstede og befæstede arealer samt ved anvendelse af træimprægnering med indhold af svampemidler. En typisk forureningsspredning fra en fladekilde er vist i FIGUR 1.2.



FIGUR 1.2 Fladekilder giver anledning til en bred ”fane” med aftagende koncentrationer over dybden (Miljøprojekt 1502, 2013)

Der vil naturligvis altid være afvigelser i forhold til denne simple definition på punktkilder og fladekilder. Der kan forekomme fladekilder, som dækker mindre arealer, men som kan have inputkoncentrationer, svarende til punktkilder. Det kan være intensiv dyrkning af mindre arealer.

Der kan også være situationer med flere mindre punktkilder, som samlet minder mere om en fladebelastning (f.eks. flere små spild i forbindelse med håndtering i marken).

1.4.2 Øvrige definitioner

Der anvendes igennem projektet en række gennemgående definitioner, som er beskrevet i nedenstående boks 1.

Boks 1 Definitioner, som anvendes i rapporten

Pesticider:
Ukrudtsmidler (herbicider) *er pesticider, der anvendes til bekæmpelse af ukrudt eller uønsket plantevækst.*
Svampemidler (fungicider) *er pesticider, der anvendes mod svampeangreb på f.eks. landbrugsafgrøder gennem bejdsning af udsæd eller sprøjtning af afgrøder.*
Biocider *er en betegnelse for pesticidstoffer, der er beregnet til at bekæmpe skadedyr, bakterier og svampe mm. Disse benyttes ikke på landbrugets marker og i gartnerier, men til gengæld til bekæmpelse i en lang række andre sammenhænge.*
Fokusstoffer: *(se afsnit 1.4.2)*
Nedbrydningsprodukter/metabolitter*: Nedbrydningsprodukter er en betegnelse for stoffer, der dannes som resultat af abiotisk eller biotisk nedbrydning af moderstofferne. Metabolitter er nedbrydningsprodukter, der dannes igennem biologiske nedbrydningsprocesser*
Urenheder*: I forbindelse med produktion af pesticiderne forekommer der ofte urenheder i produkter. I nogle tilfælde er der sammenfald mellem urenheder og metabolitter, hvis metabolitten er brugt i syntesen af moderstoffet. Derfor er tilstedeværelse af metabolitter ikke altid bevis på nedbrydning. Dette kan f.eks. være phenoxysyren 4-CPP, som både forekommer som metabolit af dichlorprop og som urenhed i dichlorprop produkter.*
Stoffer i projektet: *Der er ikke ligesom i 2013 udvalgt et bestemt antal stoffer, som er gennemgående i delaktiviteterne. Der har i stedet være fokus på tilstrækkeligt datagrundlag til den statistiske bearbejdning, forskelle i egenskaber i forhold til scenariemodellering (bl.a. koncentrationer og fysisk/kemiske egenskaber) samt ønsker til supplerende viden om specifikke stoffer mv. (se afsnit 2.1).*

Datatyper og -input:
En prøve *er en enkelt vandprøve udtaget på et givet tidspunkt og fra et givet indtag/filter i en boring.*
En analyse *svarer til de analyseresultater, der er fremkommet efter kemisk analyse af en vandprøve.*
Et indtag *er det interval, hvorfra vandet strømmer ind i en boring, og hvorfra der er udtaget en separat vandprøve. Der kan være flere indtag i samme boring, typisk karakteriseret ved at de har hver sit filternummer. I forureningsundersøgelserne betegnes et indtag også som et filter.*
Et fund *svarer til en analyse, hvor der er konstateret et pesticid med koncentrationer over detektionsgrænsen. Detektionsgrænsen er typisk 0,01 µg/l for pesticider og metabolitter, men har varieret gennem tiden samt i forhold til de enkelte pesticider.*
GRUMO, LOOP, BK og REG: *Se afsnit 1.4.4*
Grundvandskvalitetskriteriet *og drikkevandskriteriet (også kaldet Miljøstyrelsens kvalitetskriterie i nærværende rapport) er fastsat af EU i grundvandsdirektivet og er for et enkelt pesticid 0,1 µg/l og for summen af pesticider i en analyse 0,5 µg/l. Man har i Danmark valgt, at metabolitter behandles på lige fod med aktivstoffer.*
Makskoncentration*: Den maksimale koncentration af ét af enkeltstofferne i en prøve. Se appendiks 2.*
Sjællandsmodellen: *Består af et 6 m tykt homogent lerholdigt morænelerlag, der ligger over et 30 m tykt homogent sand- eller kalkmagasin. Den repræsenterer en typisk sjællandsk geologi med en lavere grundvandsopladningshastighed eller 120 mm/år. Se appendiks 5.*
Jyllandsmodellen: *Består af et 90 m homogen sandet grundvandsmagasin og en grundvandspåfyldningshastighed på 340 mm/år. Se appendiks 5.*

1.4.3 Datagrundlag

Datagrundlaget består af fire del-datasæt:

GRUMO: Grundvandsdelen af det nationale overvågningsprogram for vand og natur. Der er tale om prøver fra moniteringsboringer, der hovedsageligt befinder sig i landområder dækkende hele landet.

LOOP: Landovervågningsprogrammets grundvandsdel, der er en del af det nationale overvågningsprogram for vand og natur. Der er tale om prøver fra moniteringsboringer placeret i højtliggende grundvand under konventionelt dyrkede marker i 5 mindre oplande.

BK: Prøver fra indvindingsboringer gennemført af aktive vandværker i forbindelse med Boringskontrollen, jf. Drikkevandsbekendtgørelsen, dvs. vandprøver udtaget fra aktive vandindvindingsboringer.

REG: Prøver fra regionernes punktkildeundersøgelser.

GRUMO-data, boringskontroldata og gamle LOOP-data er trukket fra Jupiter for perioden frem til april 2021, idet data fra det standardiserede udtræk til NOVANA rapportering er blevet benyttet. På denne måde er GRUMO- og boringskontroldata veldefinerede og sammenlignelige med GRUMO-rapporterne. Ved en efterfølgende bearbejdning af data er der fortrinsvis brugt nyere data fra en begrænset periode (januar 2019 - april 2021). Dette skyldes, at stoffer DPC, DMS og 1,2,4-triazol kun er analyseret inden for de seneste år. Når der ses på tidsserier, stofsammensætning i enkeltindtag mm., er hele perioden anvendt.

LOOP-indtagene havde ikke været prøvetaget til pesticider siden 2006 og var derfor ikke analyseret for de mange pesticidstoffer, der er tilføjet analyseprogrammerne de senere år. Udvalgte LOOP-indtag blev derfor prøvetaget i foråret 2021 og testet for pesticider med regionernes omfattende analysepakke. Ved hver LOOP-station er det højest-beliggende indtag, som gav tilstrækkeligt vand til prøvetagning, prøvetaget, i alt 55 indtag.

Regionerne har leveret de nyeste screeningsdata fra deres punktkildeundersøgelser (REG) for perioden november 2018 - november 2020, i alt 2.560 prøver, som kun i meget begrænset omfang er læst ind i Jupiter i skrivende stund. I regionernes punktkildedata er følgende stoffer blevet fravalgt:

- Formaldehyd: idet detektionsgrænsen er 10 µg/l, og kravværdien er 50 µg/l.
- Dithiocarbamat som CS2: idet CS2 ikke er et veldefineret stof men derimod en indikativ sumgruppe.
- Saccharin: idet saccharin er en godkendt fødevareingrediens, hvor Miljøstyrelsen har vurderet, at kravværdien på 0,1 µg/l ikke gælder.

2. Processen og grundlaget i projektet

Projektet bygger på seks delaktiviteter, som har bidraget med input til revurdering af de eksisterende indikatorer og udpegning af nye indikatorer:

- Udvælgelse af forureningsstoffer
- Gennemgang af fokusstoffernes salg, anvendelse og fysiske-kemiske egenskaber
- Vandprøvetagning i LOOP-boringer
- Statistiske bearbejdning
- Scenariemodellering
- Test af indikatorerne på cases

Disse delaktiviteter er kort beskrevet i nedenstående afsnit og yderligere i tilhørende appendiks.

2.1 Udvælgelse af stoffer

I projektet fra 2013 blev der udvalgt 11 herbicider med den begrundelse, at det meget ofte var de pesticider, der blev konstateret i grundvandsovervågningen samt i de forureningsundersøgelser, som blev udført på det tidspunkt. Derudover havde salget af disse pesticider udgjort en stor del af det samlede salg af pesticider.

Dette har ikke på samme måde været muligt i nærværende projekt, da bl.a. nogle af de interessante stoffer ikke har haft et tilstrækkeligt datagrundlag til en statistisk bearbejdning eller nok viden om inputkoncentrationer til scenariemodelleringerne mv. Derudover var der ønsker til indhentning af supplerende viden om nogle af de stoffer, der for nyligt er konstateret i grundvandsovervågningen og i forbindelse med regionernes punktkildeundersøgelser. Endelig er der medtaget udvalgte stoffer fra projektet fra 2013.

Nedenfor er en kort gennemgang af udvælgelsen af de stoffer, som indgår i de enkelte delaktiviteter i nærværende projekt, og som er samlet i TABEL 2.1.

2.1.1 Salg og anvendelse

Der blev i alt udvalgt 23 stoffer, hvor der er foretaget en gennemgang af salg af moderstofferne, udviklingen i anvendelsen af stofferne i landbruget, det private og det offentlige samt en gennemgang af fund i udvalgte europæiske lande. Tre af stofferne er gengangere fra 2013, mens de øvrige 20 stoffer er blevet medtaget, da disse ofte konstateres i grundvandsovervågningen og på flere af de større kildepladser samt i de forureningsundersøgelser, der udføres på punktkilder. Stofferne er listet i TABEL 2.1.

Der er indhentet data vedrørende salget af pesticider anvendt til ukrudtsbekæmpelse (herbicider) og svampebekæmpelse (fungicider) siden 1956, samt fungicider anvendt som biocider anvendt i f.eks. træbeskyttelse og maling. I det omfang det har været muligt, er der også indhentet data vedrørende salget af disse til landbrugsmæssig anvendelse samt salget til private haver og til bekæmpelse på offentlige arealer. Yderligere er der indhentet information på Middeldatabasen og Bekæmpelsesmiddeldatabasen til vurdering af doseringen af de enkelte aktivstoffer ved anvendelse, hvilke afgrøder stofferne har været specificeret til og anvendelsesperiode og -mønster. Til slut er der blevet søgt på de enkelte pesticider i SPIN databasen.

Salg og anvendelse af stofferne er opsummeret i afsnit 2.2 samt i mere detaljeret form i appendiks 1.

2.1.2 Stofgennemgang inkl. fysisk-kemiske egenskaber

Der er foretaget en stofgennemgang af de 23 stoffer, som også er udvalgt i forbindelse med indhentning af viden om salg og anvendelse. En oversigt over disse stoffer ses i TABEL 2.2.

Til dataindsamling for de fysiske-kemiske egenskaber for enkeltpesticiderne er, der blevet søgt på "Pesticide Properties DataBase" (PPDB) (Lewis, et al. 2016). Der er indsamlet data for enkeltpesticider og deres nedbrydningsprodukter ved eksisterende litteratur og udredningsprojekter. Rapporter udgivet af Den Europæiske Fødevaresikkerhedsautoritet (EFSA) er blevet gennemgået for de respektive stoffer. I tilfælde af rapporter, der er ældre end 2010, er der lavet en yderligere søgning efter artikler og rapporter. Desuden er varslingssystemet (VAP) blevet inddraget, dersom data eksisterer for de udvalgte stoffer.

I afsnit 2.3 er der foretaget en opsamling på gennemgangen af de fysisk-kemiske egenskaber for de udvalgte stoffer samt en mere detaljeret gennemgang i appendiks 1.

2.1.3 Statistisk bearbejdning

Datagrundlaget for den statistiske bearbejdning indbefatter flere stoffer end i de øvrige delaktiviteter. Der er medtaget stoffer, som i de fire datasæt (GRUMO, LOOP, BK og REG) indeholdte tilstrækkelige data til at sikre et robust grundlag til den statistiske bearbejdning. Der har i alt inddraget 66 forskellige stoffer inkl. nedbrydningsprodukter. Disse er listet detaljeret i appendiks 2 (TABEL 2), hvor det er delt op i moderstoffer og nedbrydningsprodukter samt i oversigtsform i TABEL 2.1.

I afsnit 2.5 er der foretaget en kort opsamling af datagrundlaget i den statistiske bearbejdning samt udvalgte resultater, som er mere detaljeret beskrevet i appendiks 2.

2.1.4 Scenariemodellering

Der er forud for scenariemodelleringerne foretaget en mere detaljeret gennemgang af de stoffer, hvor de fysisk-kemiske egenskaber er blevet beskrevet. Derudover er der foretaget en gennemgang af diverse input med henblik på fastsættelse af inputfunktioner og -koncentrationer. Dette er yderligere beskrevet i appendiks 4. Dette har resulteret i, at 16 stoffer inkl. nedbrydningsprodukter er udvalgt til modelkørslerne. En oversigt over disse stoffer ses i TABEL 2.1 samt i appendiks 5 (se TABEL 2), hvor det er delt op i moderprodukter og nedbrydningsprodukter.

Der er i afsnit 2.7 foretaget en kort opsamling på resultaterne fra scenariemodelleringerne, som er yderligere beskrevet i appendiks 5.

2.1.5 Samlet oversigt over udvalgte stoffer

I TABEL 2.1 ses en oversigt over stoffer, som indgår i de enkelte delaktiviteter. Der henvises til mere detaljerede oversigter i de enkelte appendikser jf. ovenstående afsnit.

TABEL 2.1 Oversigt over stoffer, der indgår i de enkelte delaktiviteter i projektet

Type	Pesticidstof	Salg og anvendelse	Stofgennemgang inkl. fysisk kemiske egenskaber	Statistisk bearbejdning*	Scenariemodellering**
Herbicider	Alachlor og nedbrydningsprodukter	x	x	x	
Fungicider	Amitrol og nedbrydningsprodukter	x	x	x	
Herbicider	Atrazin og nedbrydningsprodukter			x	
Herbicider	Dichlobenil og nedbrydningsprodukter (bl.a. BAM)			x	
Herbicider	Bentazon	x	x		x
Herbicider	Chloridazon og nedbrydningsprodukter (bl.a. DPC)	x	x	x	x
Fungicider	Chlorothalonil og nedbrydningsprodukter	x	x	x	x
Herbicider	Clopyralid	x	x		
Fungicider	Dichlofluanid og nedbrydningsprodukter (bl.a. DMS)	x	x	x	
Herbicider	Dichlorprop og nedbrydningsprodukter (bl.a. 4-CPP)	x	x	x	
Herbicider	Dimethachlor og nedbrydningsprodukter	x	x	x	x
Herbicider	Diuron			x	
Herbicider	Fluazifop-P/Fluazifop-P-butyl og nedbrydningsprodukter	x	x		
Herbicider	Glyphosat og nedbrydningsprodukt (AMPA)	x	x	x	x
Herbicider	Hexazinon			x	
Herbicider	MCPA og nedbrydningsprodukter	x	x	x	
Herbicider	MCPP og nedbrydningsprodukter (bl.a. 4-CPP)	x	x	x	x
Fungicider	Metalaxyl/metalaxyl-M og nedbrydningsprodukter	x	x	x	x
Herbicider	Metazachlor og nedbrydningsprodukter	x	x	x	
Herbicider	Metribuzin og nedbrydningsprodukter			x	
Herbicider	Monuron			x	
Herbicider	Simazin og nedbrydningsprodukter			x	
Fungicider	Tolylfluanid og nedbrydningsprodukter (bl.a. DMS)	x	x	x	x

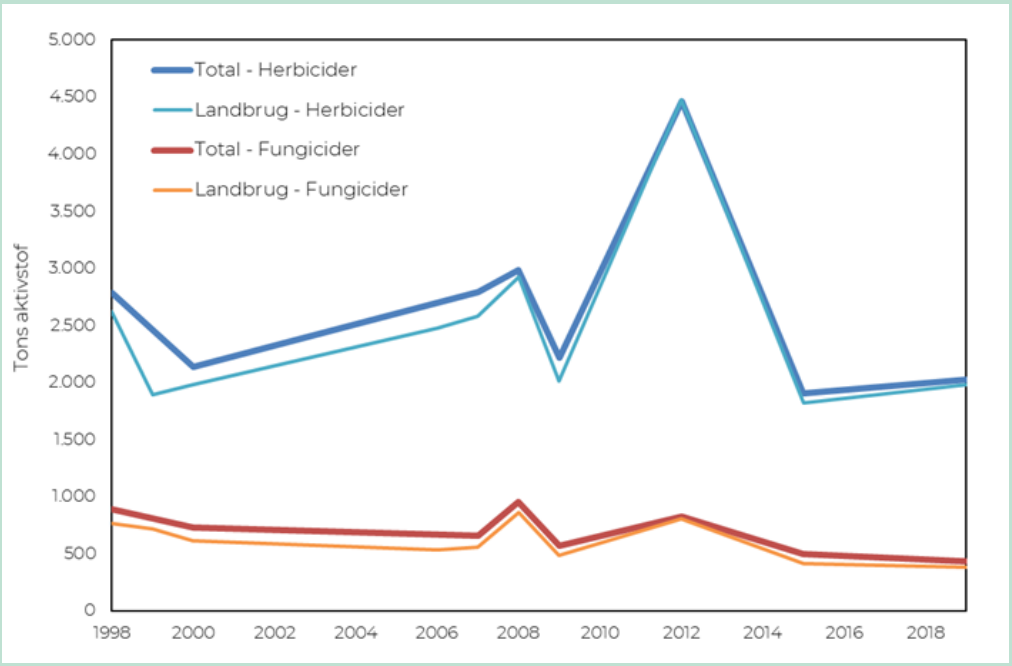
**ikke alle moderprodukter indgår såfremt datagrundlaget ikke har været tilstrækkeligt (se komplet tabel 2, appendiks 2)*

***Ikke nedbrydningsstoffer for alle moderstoffer indgår (se komplet tabel i tabel 2, appendiks 5)*

2.2 Salg af pesticider

Salget af pesticider i Danmark har varieret betydeligt igennem årene. Dette hænger blandt andet sammen med udviklingen i markedet for pesticider og anvendelsen heraf samt udviklingen i måden at håndtere pesticider på. Der har igennem årene været anvendt over 500 forskellige pesticider i Danmark.

Siden 1956 er der foretaget opgørelser over salget af godkendte plantebeskyttelsesmidler i Danmark. Derudover er der siden 1990 foretaget en tilsvarende registrering af salget til landbrugsmæssig anvendelse, og siden 1996 er der foretaget opgørelser over anvendelsen på offentlige arealer samt salg til private haver. I forbindelse med dette projekt er der medtaget salgstal frem til 2019 for den landbrugsmæssige anvendelse og frem til 2020 for forbruget af pesticider på offentlige arealer og til privat anvendelse.



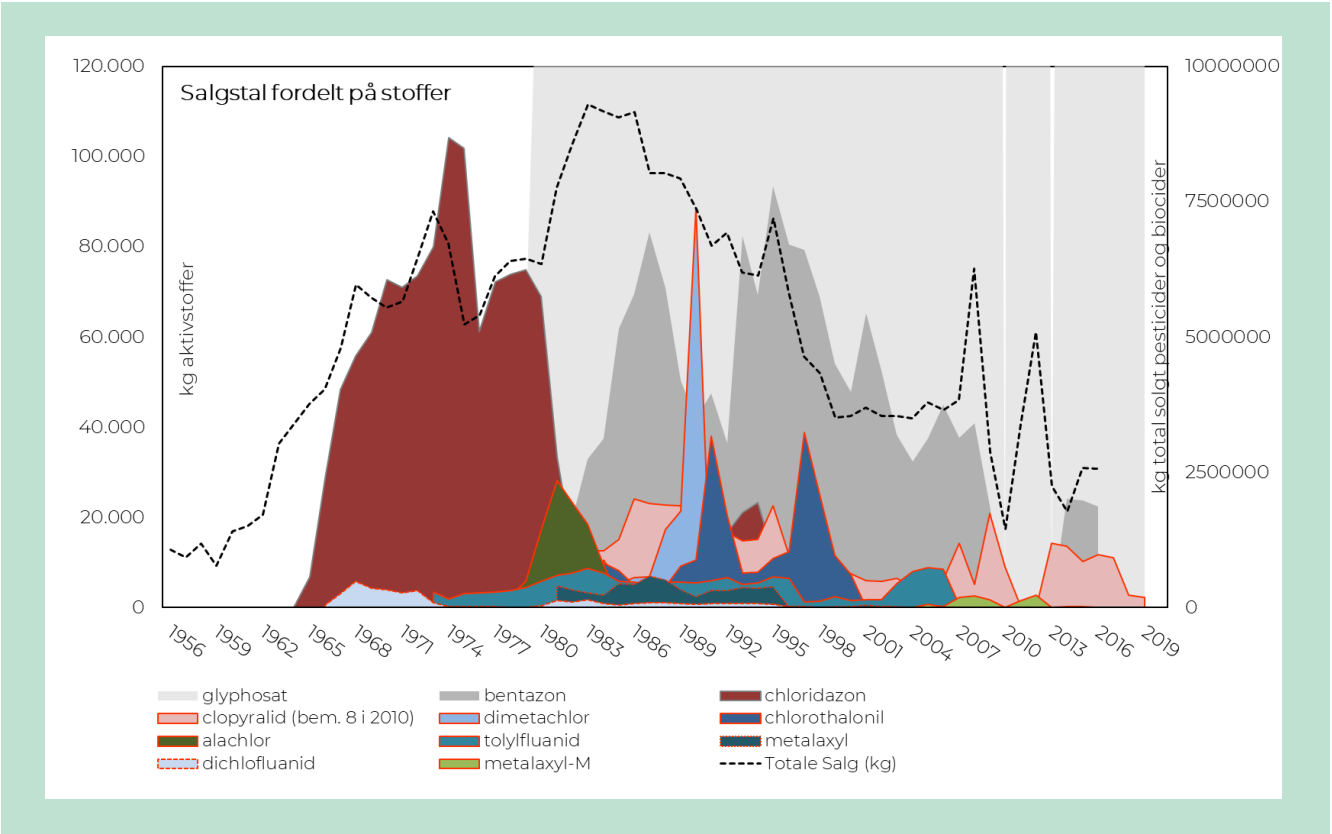
FIGUR 2.1 Totale salgstal for herbicider og fungicider i Danmark fra 1998 til 2020 (se appendiks 1)

I FIGUR 2.1 fremgår det samlede salg af herbicider og fungicider i Danmark i perioden 1998 til 2020 i forskellige anvendelsesgrupper (se appendiks 1). Udover de registrerede solgte mængder pesticider samt biocider, har der været sager, hvor der har foregået ulovlig import af pesticider. Mængden er dog ikke kendt, og derfor ikke medtaget i opgørelserne i denne rapport.

Det fremgår af FIGUR 2.1, at der er en svag stigning i salg af pesticider i perioden 1999 til 2008, som efterfølges af et stort fald. Dette hænger sandsynligvis sammen med den nye plantebeskyttelsesforordning i 2009, udstedt af Europa-Parlamentets og Rådets forordning (EF) om markedsføring af plantebeskyttelsesmidler (EF Nr. 1107/2009). Hver medlemsstat havde en given afviklingsperiode til bortskaffelse, oplagring, markedsføring og anvendelse af eksisterende lagre. Dette kunne derfor være årsagen til den markante stigning efter 2009 og frem til 2012/2013, da der kan have forekommet hamstring før endt markedsføring af de forskellige pesticider. Den nye plantebeskyttelsesforordning kan også forklare det efterfølgende fald i 2015.

Som tydeligt fremgår af FIGUR 2.1 udgør den landbrugsmæssige anvendelse størstedelen af salget af ukrudtsmidler og svampemidler i Danmark. Dermed udgør andelen på offentlige arealer og i private haver kun en mindre del. Denne andel er nærmere beskrevet i appendiks 1.

Siden 1956 har der generelt været en stor udvikling i hvilke pesticider, der er blevet anvendt (appendiks 1). I FIGUR 2.2 ses andelen af udvalgte stoffer, i forhold til det samlede salg af pesticider. Her fremgår det ligeledes, at de stoffer, som ikke var med i projektet i 2013, kun udgør en lille del af det samlede salg.



FIGUR 2.2 Salg af 11 stoffer. Bemærk at salgsmængden af glyphosat er markant større end de resterende udvalgte stoffer

Som det fremgår af FIGUR 2.2 har salget af ukrudtsmidlerne alachlor, clopyralid, dimethachlor, chloridazon og bentazon samt svampemidlerne dichlofluanid, tolylfluanid, chlorothalonil og metalaxyl(-M) kun været en brøkdel af det totale salg af ukrudtsmidler og svampemidler. Nedenfor er en gennemgang af udvalgte stoffer, som et interessante i forhold til salg og anvendelse samt i forhold til formålet med nærværende projekt.

Glyphosat er det mest solgte stof blandt pesticider og har haft et stødt stigende salg frem til 2009, hvor der var en halvering i salget. Denne halvering faldt sammen med den nye plantebeskyttelsesforordning i 2009, der forårsagede et markant fald i totalmængden af solgte pesticider (se appendiks 1). Dernæst steg salget igen til 2 mio. kg solgt aktivstof i 2011. I 2015 sker der igen et markant fald i solgte pesticider, hvilket formentlig skyldes den samme forordning og den resulterende hamstring fra slutningen af 2009 til 2013 (appendiks 1). I 2019 udgjorde glyphosat næsten 60% af det samlede salg med et årligt salg på 1.188 tons aktivstof. Glyphosat er aktivstoffet i totalukrudtsmidlet Roundup. I 2019 blev stoffet anvendt i hvad, der svarer til ca. 46 % af det danske landbrugs anvendte mængde af herbicider. Glyphosat anvendes også meget bredt i flere andre brancher såsom gartnerier, planteskoler, frugtplantager mv. (appendiks 1).

Et herbicid som chloridazon (moderstoffet til DPC) har været på markedet siden 1964 og solgt i store mængder over en periode på 20 år. Dog udgør salgstallene kun 2% af det samlede opslået salg af pesticider og biocider, da ukrudtsmidler som MCPA blev solgt i samme periode og i meget større mængder. Salget af chloridazon er primært sket i perioden ca. 1970 til 1980 med mængder på lidt over 100.000 kg/år. Chloridazon blev anvendt i forbindelse med ukrudtsbekæmpelse ved dykning af roer, løg (spise- og blomsterløg) og rødbeder. Der var et markant fald i salget af chloridazon efter 1980, hvorefter der var en mindre stigning i salget igen fra i starten af 1990'erne. Stoffet blev udfaset i Danmark i 1996. Dog er chloridazons nedbrydningsprodukt, DPC, et at de hyppigste påviste pesticider i grundvandet, kun overgået af DMS i boringskontrollerne, der har en fundprocent på 26% (se appendiks 2).

Moderstofferne til DMS, dichlofluanid og tolylfluanid, har ifølge bekæmpelsesmiddelstatistikken været solgt i to forskellige tidsperioder; hhv.1966-1999 og 1973-2007. Ifølge den fællesnordiske SPIN database over stoffer i behandlede produkter (spin2000.net), har tolylfluanid været anvendt i større mængder frem til 2015 og dichlofluanid frem til 2009. Det skal bemærkes, at før biociddirektivet var træbeskyttelse med de to stoffer ikke nødvendigvis omfattet af godkendelsespligt, da den tidligere nationale ordning kun omfattede midler mod træødelæggende svamp. Der er mange træbeskyttelsesanvendelser (råd, blåsplint), som ikke har været godkendelsespligtige, men nu er det. Dette betyder, at der er forskel på salgsperioder og solgte mængder mellem bekæmpelsesmiddelstatistikken og SPIN databasen.

For tolylfluanid dækker bekæmpelsesmiddelstatistikken hovedsageligt anvendelse i jordbruget, idet der i Bekæmpelsesmiddeldatabasen kun er registreret produkter til anvendelse i landbrug og frugt/bær. For dichlofluanid dækker bekæmpelsesmiddelstatistikken hovedsageligt anvendelse til træbeskyttelse, idet der i Bekæmpelsesmiddeldatabasen kun er registreret biocidprodukter. Tolylfluanid været benyttet som svampemiddel ved landbrug, herunder frugt-og bærproduktion og har tidligere været godkendt til bejdsning af frø til eksport. Derudover har stoffet været anvendt som biocidmiddel til træbeskyttelse og har været godkendt i EU som aktivstof i træbeskyttelse og konservering af overfladefilm, f.eks. udendørsmaling.

I dag er der ingen godkendte produkter med tolylfluanid, hverken i EU eller Danmark. Dichlofluanid var godkendt til frugt- og bærproduktion i perioden 1966-1974 (med stort set samme anvendelsesområde som tolylfluanid) og har også haft en række biocidanvendelser til f.eks. træbeskyttelse og konservering af overfladefilm (f.eks. ved udendørs maling), hvilke blev forbudt i hhv. 2019 og 2018. Der har generelt været et langt større salg af tolylfluanid sammenlignet med dichlofluanid. I bekæmpelsesmiddelstatistikken er registreret et total salg på hhv. 172 og 43 tons, som vist i FIGUR 2.2. Det reelle forbrug har imidlertid været meget højere, idet ikke alle anvendelser har skullet indberettes til bekæmpelsesmiddelstatistikken. Det gælder f.eks. indhold i maling. SPIN-databasen omfatter professionel anvendelse i maling og træbeskyttelse og har data tilbage til 2000. Ifølge SPIN databasen var den registrerede anvendelse alene i 2000 på 118 tons for tolylfluanid og 64 tons for dichlofluanid. De danske data i SPIN databasen er som udgangspunkt for produkter til professionel brug. Det betyder, at der kan være et stort mørketal for stoffer i maling og træbeskyttelsesprodukter, idet de fleste private jo selv maler deres huse, stakitter, cykelskure træterrasser mm.

Et andet svampemiddel, hvis nedbrydningsprodukter ofte påvises i grundvandet i dag, er chlorothalonil. Dette stof har været på markedet i Danmark siden 1981 og havde sin maksimale salgsperiode fra 1990 til 1999. Det blev benyttet både som sprøjtemiddel i forbindelse med dyrkning af hvede, kartofler, ærter og løg, og som biocid i udendørs træ- og bundmaling. For nyligt blev stoffet forbudt i EU grundet dets kræftfremkaldende egenskaber og den nylige opdagelse af tilstedeværelsen af potentielt giftige nedbrydningsprodukter i grundvandet. I Danmark er nedbrydningsproduktet chlorothalonilamidsulfonsyre (R417888) blevet påvist i 5,9% af analyserne i GRUMO-boringer og i mere end 15% af analyserne fra punktkilder. I Schweiz er 8 forskellige nedbrydningsprodukter blevet påvist i grundvandet. Især ét nedbrydningsprodukt,

R471811, fik stor fokus i 2020, da det blev påvist i 31 grundvandsprøver i koncentrationer op til 2,7 µg/L (appendiks 1). I et schweizisk studie fra 2021 blev koncentrationer af chlorothalonil sammen med 5 af dets nedbrydningsprodukter undersøgt i jord- og grundvandsprøver. R471811 blev påvist i alle 44 grundvandsprøver og havde den højeste gennemsnitskoncentration på 0,29 µg/L. Nedbrydningsproduktet blev kun påvist i 20% af de undersøgte jordprøver, hvoraf R417888 blev påvist i 21 af 40 prøver. Dette nedbrydningsprodukt har ikke før været inkluderet i grundvandsovervågningen i Danmark eller i regionernes analysepakker i forbindelse med undersøgelse af pesticidpunktkilder.

Salget af metalaxyl startede i 1981 og blev anvendt som svampemiddel til dyrkning af kartofler og andre grøntsager. Stoffet har desuden været anvendt til bejdsning af såsæd f.eks. vinterraps. Til eksport af såsæd til væksthusanvendelse er stoffet metalaxyl/metalaxyl-M stadigt godkendt til bejdsning og man kan lovligt importere såsæd, der er bejdset med metalaxyl/metalaxyl-M til Danmark, da stoffet stadig er godkendt i EU (GEUS, 2021).

Dimethachlor er et herbicid, der har været anvendt som ukrudtsbekæmpelsesmiddel ved dyrkning af vinter- og vårraps. Stoffet har været godkendt i Danmark fra 1980 til 1990 og solgt i samme periode med maksimalt salg i 1990. Dimethachlor er interessant, da det har haft en relativt kort anvendelsesperiode, men dets nedbrydningsprodukt, dimethachlor ESA, træffes stadig ved boringskontroller i ca. 2,2% af analyserne.

Et ukrudtsmiddel som MCPA har været på markedet og solgt i større mængder over en meget lang periode. I 1950'erne og starten af 1960'erne udgjorde MCPA mere end 80 % af det samlede salg af herbicider. Frem til starten af 1990'erne har det udgjort mere end 10 % af markedet for salg af herbicider. Fra omkring år 2000 er en stor del af phenoxysyrerne (MCPA, MCPP og dichlorprop) udgået af markedet og det er herefter glyphosat, som udgør den største del af salget af pesticider.

Bentazon er solgt i væsentlige mindre mængder. Salget toppede i 1995, hvorefter det blev reguleret. Stoffet anvendes dog fortsat i forbindelse med landbrugsmæssig anvendelse, da det anvendes som aktivstof i midler mod ukrudt i bl.a. korn, kløver-, majs- og ærtemarker (appendiks 1). Det er ét af de pesticider, der er blandt de hyppigst påviste pesticider i LOOP- og BK-boringer samt ved forureningsundersøgelser (appendiks 2).

2.3 Gennemgang af stoffer

Der er indsamlet data vedrørende forskellige ukrudtsmidler og svampemidler, som omfatter både pesticider og biocider samt deres relevante nedbrydningsprodukter. Formålet har været at lave en opsamling på udvalgte stoffer, der skal bidrage til inputfunktioner til scenariemodelleringer samt input til definering af indikatorerne. Dette har indbefattet en kortlægning af salg, håndtering og anvendelse, som dels er beskrevet i appendiks 1 samt i en opsamling i afsnit 2. Der er endvidere foretaget en gennemgang af fund i udvalgte europæiske lande.

Der er foretaget en kortlægning af fysisk-kemiske egenskaber for flere pesticider samt biocider, som generelt viser en begrænset viden om de pågældende stoffers mobilitet samt nedbrydning i jordlagene dybere end muldlaget/pløjelaget. Her er det især for nedbrydningsprodukterne, at viden er begrænset. Den viden, der fremgår i EFSA-rapporter samt diverse artikler, bygger oftest på pesticidernes skæbne i overfladenære sedimenttyper og ikke i de dybere jordlag eller i anaerobe grundvandsmagasiner. I alt er 23 stoffer blevet gennemgået ifm. deres fysisk-kemiske egenskaber samt nedbrydning, som fremgår i TABEL 2.2. Af de 23 stoffer har det været muligt at finde mobilitetsegenskaber for 74%, hvoraf kun 30% var nedbrydningsprodukter. For kun 43% af alle de undersøgte stoffer, var det muligt at finde alle resultater for opløselighed, sorptionskoefficienter samt halveringstider. Ideelt set burde stoffernes egenskaber

blive undersøgt ved repræsentative forhold, såsom i den umættede zone under muldjorden eller i grundvandsmagasiner, men de fleste undersøgelser vedr. nedbrydningsraterne er lavet som laboratorieforsøg, som ikke nødvendigvis afspejler de virkelige forhold i grundvandet og grundvandsmagasiner. Endvidere er sorptionsdata langt overvejende indhentet fra det mere kulstofrige øvre jordlag (OC 0.5-25%, typisk 1-2 %).

TABEL 2.2 Udvalgte stoffer til gennemgang af fysisk-kemiske parametre. Stoffer markeret med (*) er udvalgt til statistisk bearbejdning og modellering.

Pesticidtype	Stofgruppe	Moderstof	Udvalgte metabolitter/urenheder
Herbicider	Aryloxyphenoxypropionater	Fluazifob-P-butyl Fluazifob-P	TFMP*
	Chloroacetanilider	Alachlor*	Alachlor ESA Alachlor OA
		Metazachlor*	Metazachlor ESA* Metazachlor OA*
		Dimethachlor*	Dimethachlor ESA* Dimethachlor OA*
	Pyridiner	Chloridazon	DPC* MDPC*
		Clopyralid*	-
	Phenoxysyrer	2,4-D MCPA* Mechlorprop (MCPP) Dichlorprop*	2-CPP 4-CPP 2,4-dichlorphenol 2,6-dichlorphenol 4-chlor-2-methylphenol 2,6-dichlorprop
	Phosphono glyciner	Glyphosat	AMPA
	Benzothiazinoner	Bentazon	
Fungicider	Chloronitriler	Chlorothalonil*	CTAS (R417888)* R182281* R611965* R471811
	Phenylamider	Metalaxyl* Metalaxyl-M*	CGA62826* CGA108906* NOA409045
	Sulphamider	Tolylfluanid Dichlofluanid	N,N-DMS*
	Triazoler	Amitrol (og mange flere)	1,2,4- triazol*

For at få en idé om et stofs opførsel i jordmiljøer er det særligt vigtigt at kende stoffets opløselighed i vand, stoffets evne til at binde til jordpartikler samt stoffets nedbrydningsrate. Risikoen for at stofferne nedsiver og ender i grundvandet hænger sammen med adsorption, opløselig-

hed (stoffer, der er vandopløselige samt kun bindes lidt til jorden, har størst risiko for nedsivning), nedbrydningstiden (større risiko for nedsivning af mere stabile stoffer) samt anvendelsestid og anvendt mængde.

Udvalgte stoffers opløselighed (mg/l), samt nøgleparametre for deres transport og skæbne i jord og grundvand (octanol/vand-fordelingskoefficient ($\log K_{ow}$), gennemsnitlige sorptionskoefficient (K_{oc}/K_{foc}) og gennemsnitlig nedbrydningsrate (DT_{50})) er samlet i TABEL 2.3.

I forhold til klassificering af stofferne i forskellige kategorier (mobilitet, stabilitet osv.) er der taget udgangspunkt i klassificeringen benyttet i PPDB-databasen:

- Opløselighed: Et stof med en opløselighed mindre end 50 mg/L vurderes at have en lav opløselighed i vand og et stof med mere end 500 mg/L at have en høj opløselighed.

- Sorption: I forhold til de udvalgte stoffer er der i EFSA's evalueringer langt hyppigere angivet en Freundlich fordelingskoefficient for jord/vand (K_f) end en lineær fordelingskoefficient for jord/vand (K_d). På samme måde er der langt oftere angivet en Freundlich fordelingskoefficient for organisk kulstof/vand (K_{foc}) end en lineær fordelingskoefficient for organisk kulstof/vand (K_{oc}). For Freundlich isotermerne er Freundlich-eksponenten (1/n) omkring 0,9, altså relativt tæt på 1 og dermed opnås linearitet.

  Der er ikke generel enighed om, hvornår et pesticid kan karakteriseres som svagt sorberende, sorberende eller kraftigt-sorberende, hvorfor der i denne rapport tages udgangspunkt i klassificering af pesticiders mobilitet givet i PPDB-databasen. Hertil bliver et stof klassificeret som mindre sorberende, hvis det har en K_{oc} eller K_{foc} på mindst 75, hvilket svarer til PPDBs klassificering som "moderately mobile". Ligeledes klassificeres et stof som sorberende, hvis det har en K_{oc} eller K_{Foc} på mindst 500 svarende til "slightly mobile". Hvis stoffet har en K_{oc}/K_{Foc}-værdi på mindre end 15 karakteriseres stoffet som "very mobile", altså meget mobilt og derfor ikke-sorberende.

- Nedbrydning: I mangel på mere egnede data for nedbrydningen af stofferne i grundvandet er der taget udgangspunkt i den gennemsnitlige DT_{50} i aerob jord (EFSA). DT_{50} er halveringstiden under antagelse af første ordens nedbrydning og er for de fleste stoffer kun undersøgt ved aerob nedbrydning i laboratoriet eller i felten for jorde med et højt organisk kulstof indhold (f.eks. pløjelaget). Det kan forventes, at nedbrydningen i grundvandsmagasiner er ca. to størrelsesordener mindre grundet færre mikroorganismer og koldere forhold (appendiks 4). Nedbrydningsprodukter af pesticider er oftest mere mobile end deres moderstoffer grundet deres mere polære egenskaber. Eksempelvis er svampemidlet chlorothalonil et ikke-polært stof og har en lav opløselighed, imens dets nedbrydningsprodukter er mere polære og har en større opløselighed i vand. Dette er også tilfældet for DPC og DMS, der er nedbrydningsprodukter fra hhv. chloridazon og tolylfluanid.

TABEL 2.3 Udvalgte stoffers opløselighed (mg/l), samt deres octanol/vand-fordelingskoefficient (logK_{ow}), gennemsnitlige sorptionskoefficient (K_{oc}/K_{foc}) og gennemsnitlig nedbrydningsrate (DT_{50}). Stoffer med grå skrift er nedbrydningsprodukter. *Alle værdier stammer fra PPDB-databasen.*

Pesticid/metabolit	Opløselighed (mg/l)	Log K_{ow}	K_{oc} / $K_{f\,oc}$ (l/kg)	DT50 aerob
Chloridazon	422	1,19	199	81
DPC	6.531	-0,26	50	106
Tolylfluanid	0,9	3,9	2.220	1,8
DMS	173	0,53; -0,98	0	699
Chlorothalonil	0,81	2,94	2500	3,5
R417888	18.000	-0,7	9,9	474
Amitrol	>136.000	-0,97	87	7,4
1,2,4-triazol	730.000	-1	112	8,2
Bentazon	7112	-0,46	60	27
Glyphosat	100.000	-6,28	15.400	16
AMPA	1.466.561	-1,63	9.665	234
MCPP	250.000	-0,19	60	8
4-chlor-2-methylphenol	4.000	2,63	882	-

2.4 Vandprøvetagning i LOOP-boringer

Der er i forbindelse med projektet udført prøvetagning af LOOP-boringer med henblik på at supplere datagrundlaget. Der er her tale om moniteringsboringer placeret i højtliggende grundvand under konventionelt dyrkede marker. De vil derfor repræsentere et eventuelt forureningsniveau lige under dyrkede marker og dermed en potentiel fladekilde. Der foreligger kun et datasæt fra disse boringer frem til 2007, så den supplerende prøvetagning i nærværende projekt har givet stor værdi som input til øvrige delaktiviteter.

Det er Miljøstyrelsen, der har stået for prøvetagningen, som blev udført i marts 2021. Der blev udtaget vandprøver fra de indtag, som var mulige at prøvetage på det givne tidspunkt. Dette blev vurderet i forhold til, at der var tilstrækkeligt med vand fra indtaget ved prøvetagning i perioden og indtaget var placeret på en mark, der er i omdrift, dog ikke marker ekstensivt drevet i flere år. Nogle af LOOP-indtagene er placeret i nærheden af frugtplantager uden omdrift. Prøverne blev analyseret efter den analysepakke, som regionerne anvender i forbindelse med deres forureningsundersøgelser. Denne pakke indeholder 272 pesticider og nedbrydningsprodukter (Pakkenr. 15500).

Der blev i alt prøvetaget 51 indtag. Resultaterne af de analyserede prøver er medtaget i den statistiske bearbejdning i appendiks 2, som bl.a. viser, at der er fund i 23 indtag, svarende til ca. 45 %.

I appendiks 3 er der foretaget en yderligere opsamling på fund i LOOP-boringerne. Derudover indgår resultaterne som inputparametre i forbindelse med scenariemodelleringerne, der er beskrevet i appendiks 5.

2.5 Statistisk bearbejdning

Der er udført statistisk analyse for at afklare, i hvor høj grad tidligere indikatorer fra 2013 stadigvæk er gældende, og om der kan identificeres nye indikatorer til at skelne mellem punktkilder og fladekilder. Samme statistiske tilgang som i den første rapport (Tuxen mfl., 2013) er tilnærmelsesvis blevet anvendt. Datagrundlaget består af fire del-datasæt: den nationale grundvandsovervågning (GRUMO), vandværkernes boringskontrol (BK), regionernes punktkildescreeninger (REG), og data fra landovervågningens indtag fra nye prøvetagninger i 2021 samt tidligere data (LOOP).

GRUMO-data, boringskontroldata og gamle LOOP-data er trukket fra Jupiter for perioden frem til april 2021, idet der er brugt data fra det standardiserede udtræk til NOVANA rapportering. På denne måde er GRUMO- og boringskontroldata veldefinerede og sammenlignelige med GRUMO-rapporterne. Ved den efterfølgende bearbejdning af data er der brugt nyere data fra en begrænset periode (januar 2019 - april 2021), når der ses på fordelinger af stoffer i de forskellige datasæt. Dette skyldes, at de meget udbredte stoffer DPC, DMS og 1,2,4-triazol kun er analyseret i de seneste år.

I udviklingen af det tidligere skelneværktøj var dataanalysen baseret på resultatet af enkeltprøver, dvs. dataanalyse på prøveniveau. I det nye datasæt vil dataanalyse på prøveniveau give en række udfordringer, idet der kan være flere bias i prøvetagningsprogrammerne. Det har derfor været nødvendigt at aggregere resultater på indtagsniveau, så hvert indtag for hvert stof repræsenteres af én værdi, selvom der kan være taget flere prøver. Yderligere information findes i appendiks 2.

Følgende resultater fremgår af den statistiske bearbejdning:

- De hyppigst forekommende stoffer er DPC, DMS, og 1,2,4-triazol, samt BAM og mechlorprop, som var vigtige stoffer i det oprindelige skelneværktøj.

- Den højeste koncentration for et enkeltstof i hvert indtag (**makskoncentration**) viser store forskelle mellem datasættene. I LOOP er der i mere end halvdelen af indtagene ikke påvist pesticidstoffer, og højeste koncentration var 2,7 µg/l med en 95 % percentil på 2,38 µg/l. Der er generelt stort overlap i fundne koncentrationer mellem de forskellige datasæt (LOOP, GRUMO, BK og REG), så kun de højeste koncentrationer adskiller punktkildedata fra LOOP.

- **DPC** er det hyppigst påviste stof i både LOOP (33,3%), GRUMO (27%) og REG (op til 66%) (se appendiks 2). Højeste koncentration i GRUMO var 5,8 µg/l med en 99 %-percentil på 3,04 µg/l. Procentpladsfordelingerne viser er stort overlap i fund af DPC-koncentrationer mellem de forskellige datasæt, hvorfor det er svært at adskille kilden til DPC ud fra datasættene. DPC påvises også i 18,6% af BK-boringerne, men overgås af DMS.

- **DMS.** Sammenlignet med de øvrige datasæt er DMS påvist forholdsvis sjældent i LOOP. Moderstofferne dichlofluanid og tolylfluanid har ikke været anvendt som almindelige sprøjtemidler i landbruget, hvorfor DMS i LOOP-indtagene må formodes at stamme fra produktion af frugt og bær eller fra bejdsning af frø, idet LOOP-indtagene repræsenterer det øverste grundvand i det åbne land. DMS er hyppigere påvist i GRUMO og boringskontrollen, hhv. 26,5% og 26,0%, hvor koncentrationsfordelingen i øvrigt er meget ens, Biocidanvendelse må formodes kun i meget ringe grad at være repræsenteret i LOOP. Når DMS påvises i LOOP er koncentrationerne overraskende høje.

- **1,2,4-triazol** er ikke påvist i LOOP, hvilket kan undre, da moderstofferne har meget stor anvendelse i landbruget. 1,2,4-triazol forekommer i ca. 17% af indtagene i GRUMO og ca. 17% af prøverne udtaget ved punktkilder i stort set ens koncentrationer, hvilket f.eks. ses af 95-percentilerne. I GRUMO-indtag med fund var koncentrationen i 95% af indtagene ≤0,49 µg/l, i punktkilde-prøver med fund var koncentrationen i 95% af prøverne ≤1,1 µg/l, GRUMO dækker det åbne land, hvor påvirkningen fra punktkilder er begrænset. Selvom 1,2,4-triazol var fraværende i LOOP, ser det altså ikke ud til at 1,2,4-triazol viser væsentlige forskelle mellem fladekilde og punktkilde datasæt.

- **BAM** viser en anden koncentrationsfordeling end de øvrige stoffer. BAM er nemlig det eneste af stofferne, hvor 25 -99 percentilerne i punktkildedatasættet (REG) viser lavere koncentrationer i boringer placeret ved punktkilder end prøver fra boringer, der ikke er placeret ved punktkilder. Dette underbygger konklusionen fra det tidligere skelneværktøj, om at moderstofferne dichlobenil og chlorthiamid ikke er spildt ved punktkilderne, men derimod er anvendt på arealer omkring punktkilderne. Dichlobenil og chlorthiamid har kun haft landbrugsanvendelse i produktion af bær og frugt - ikke på arealer i omdrift. Dichlobenil og chlorthiamid er desuden udbragt som granulat, hvorfor spild på sprøjtehåndteringspladser/vaskepladser må formodes at være meget begrænsede.

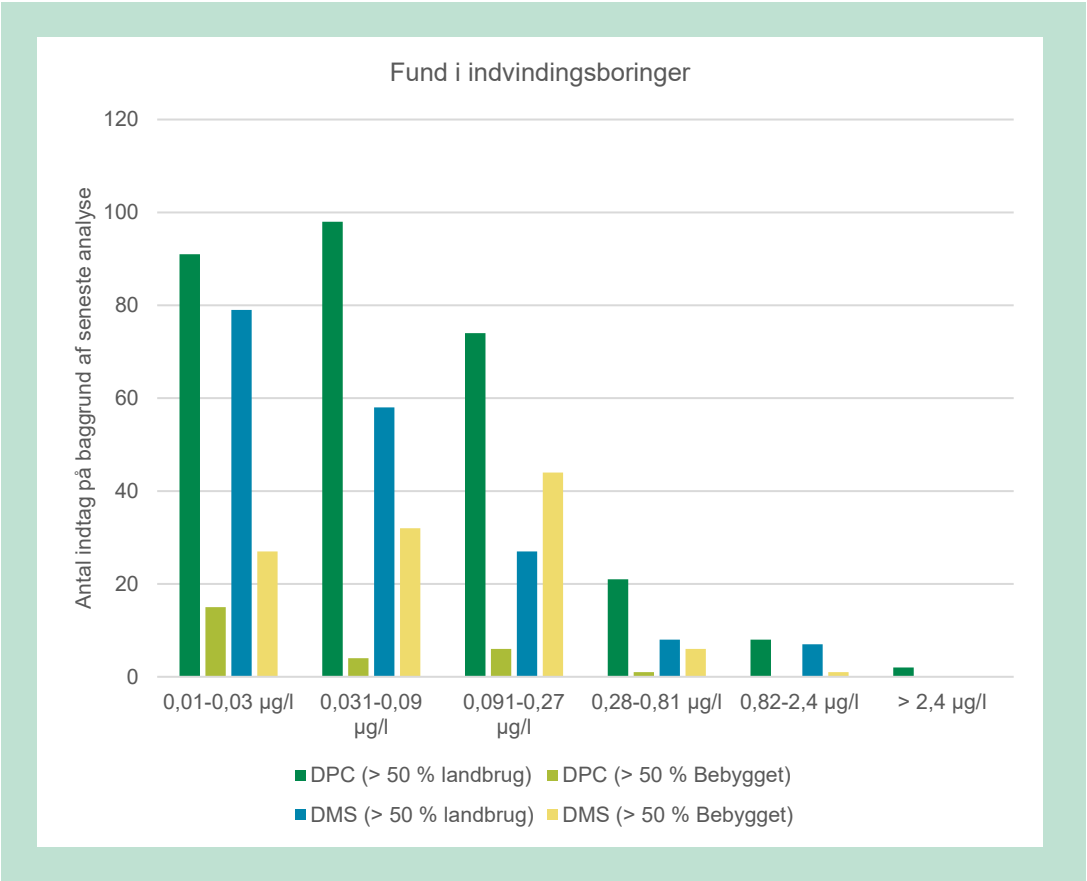
- **Mechlorprop** er ikke påvist i LOOP, hvilket passer godt med at mechlorprop/mechlorprop-P ikke længere har landbrugsanvendelse. Der er desuden kun få fund af mechlorprop i GRUMO og boringskontrollen. Mechlorprop er til gengæld påvist ganske ofte i punktkilder.

- I boringskontrollen har nedbrydningsprodukterne til dimethachlor, **CGA373464** ([(2,6-dimethylphenyl)(2-sulfoacetyl)amino]eddikesyre) og **CGA354742** ((2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre), høje fundprocenter, men de er undersøgt i få indtag, som sandsynligvis ikke er repræsentative for Danmark som helhed.

2.6 Arealmæssig anvendelse af pesticider

Der er foretaget en opgørelse over fund i indvindingsboringer fordelt på, hvorvidt de er placeret i et landbrugsområde eller et bebygget område. Inddelingen af arealanvendelsen stammer fra Tilstandsvurderingen og angiver arealanvendelserne opgivet som %-areal i en radius af 250 m omkring boringen (Thorling mfl. 2021, GEUS-rapport 2021/15). Inddelingen er foretaget på følgende hovedkategorier som landbrug (intensiv og ekstensiv), bymæssig bebyggelse, industri, natur og skov. Der er i appendiks 3 samlet en række data vedr. fund af DMS og DPC og arealanvendelsen i området, hvor indvindingsboringerne er placeret.

Datasættet for indvindingsboringer er undersøgt i forhold til, hvilke koncentrationsintervaller DPC og DMS konstateres i, når boringerne er placeret i områder med mere end 50 % landbrug og i områder med mere end 50 % bebyggelse. Dette er vist i FIGUR 2.3. Det fremgår af figuren, at DPC hovedsageligt konstateres i lave koncentrationer i byområder, mens DMS konstateres i højere koncentrationer i bebyggede områder og lavere i landbrugsområder.



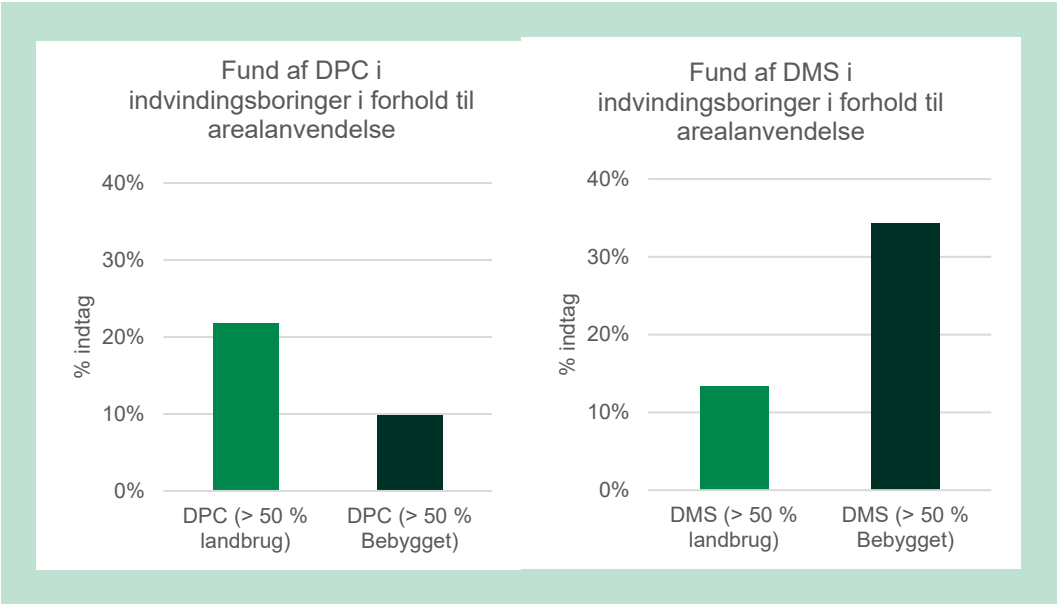
FIGUR 2.3 Fund af DPC og DMS i indvindingsboringer fordelt på arealanvendelse fordelt på antal indtag på baggrund af den seneste analyse i hvert indtag

De fleste af de stoffer, som har været inddraget i nærværende projekt, har haft en landbrugsmæssig anvendelse. Der er dog flere af stofferne, der også har haft en anden anvendelse som f.eks. bekæmpelse af ukrudt på befæstede arealer og biocid i træimprægnering. Det betyder, at nogle stoffer udelukkende er anvendt i landbrugsområder, mens andre både har været anvendt på landbrugsarealer og i byerne.

Et eksempel herpå er vist i FIGUR 2.4, hvor der er set på fund af DPC og DMS i forhold til, hvorvidt boringerne er placeret i landbrugsområder eller bebyggede områder. I eksemplet repræsenterer DPC et pesticid, som hovedsageligt er anvendt på landbrugsarealer, mens DMS repræsenterer et pesticid, der både er anvendt i forbindelse med dyrkning af bær og frugt (dvs. landbrugsarealer) samt som biocid i træimprægnering. Det vil sige, at moderprodukterne til DMS har været anvendt i både landbrugs- og byområder. I figuren er medtaget resultatet af den seneste analyse i hvert indtag.

Det fremgår af FIGUR 2.4, at der konstateres DPC i områder med mere end 50 % landbrug i ca. hver femte indvindingsboring, mens DMS konstateres i 13 % af indvindingsboringerne, som er placeret i landbrugsområder. Forskellen er større mellem forekomsten af DPC og DMS for de boringer, der er placeret i områder med mere end 50 % bebyggelse. Her konstateres

DPC i bebyggede områder kun i 10 % af boringerne, mens der konstateres fund af DMS i ca. i hver tredje boring.

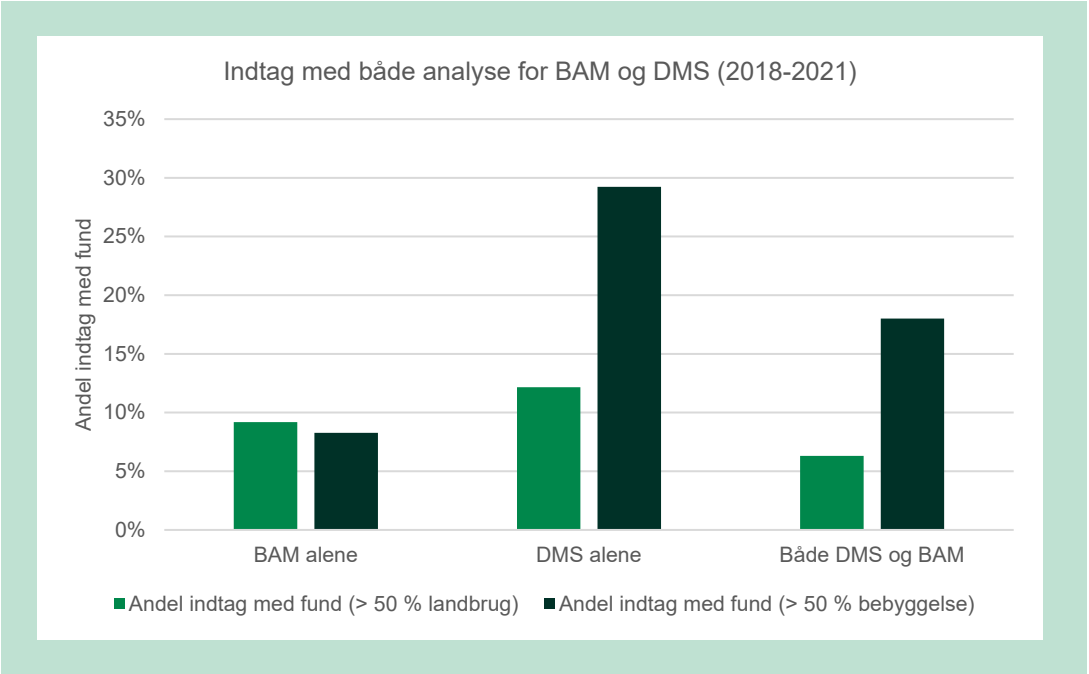


FIGUR 2.4 Procentfordeling mellem fund og ikke fund i indvindingsboringer i forhold til arealanvendelse for DPC og DMS. Der indgår 1379 (DMS)-1394 (DPC) indvindingsboringer i områder > 50 % landbrug og 274 (DPC)-326 (DMS) indvindingsboringer i områder med mere end 50 % bebygget

I projektet fra 2013 viste databehandlingen, at såfremt BAM optræder som enkeltstof i koncentrationer på maksimalt 0,1 µg/l, kan dette være en indikation på en fladekilde. Billedet for fund af BAM i landbrugsområder i forhold til byområder ligner mønsteret for DMS, hvor der i indvindingsboringer, der er placeret i landbrugsområder, konstateres BAM i ca. 9 % af boringerne, mens stoffet konstateres i mere end hver fjerde boring, der er placeret i bebygget område. Moderproduktet til BAM (dichlobenil) har været anvendt i store mængder i forbindelse med dyrkning af frugttræer og -buske, gårdspladser/befæstede arealer/indkørsler i landområder, men det tyder på, at det er den bymæssige anvendelse, der er den største årsag til fund af BAM i indvindingsboringer. Derfor holder antagelsen fra 2013 om, at fund af BAM ofte kan henføres til en fladekilde, som findes i byområder.

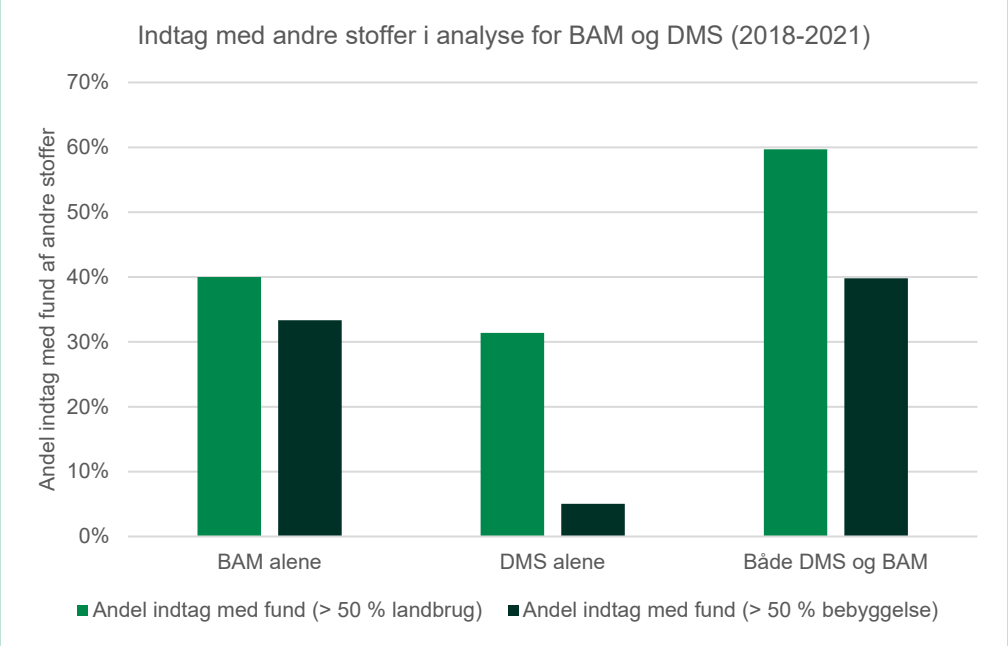
Der er foretaget en opgørelse over, hvilke andre stoffer, der konstateres i boringer med fund af hhv. DMS og BAM i landbrugsområder og bebyggede områder. Grundlaget er analyserede indtag, som både er analyseret for BAM og DMS samt analyser efter, at DMS kom med i boringskontrollen i starten af 2018. Der indgår udelukkende data fra indvindingsboringer. Der er set på andel af indtag kun med fund af BAM, andel af indtag kun med fund af DMS og andel af indtag med både fund af BAM og DMS i de to typer områder. Resultatet ses i FIGUR 2.5.

Det fremgår af FIGUR 2.5, at der ikke er forskel i andelen af fund af BAM alene i indtagene, placeret i landbrugsområder eller bebyggede områder. Forskellen er mere tydelig i de indtag, hvor der kun konstateres DMS og ikke BAM, hvor der er fund i 12 % af indtagene, placeret i landbrugsområder, mens der er fund kun med DMS i 29 % af indtagene, som er placeret i bebyggede områder. Der ses nogenlunde samme forskel mellem de indtag, der er placeret i landbrugsområder og bebyggede områder, når der ses på den andel, hvor der både konstateres BAM og DMS hhv. 6 % og 18 %.



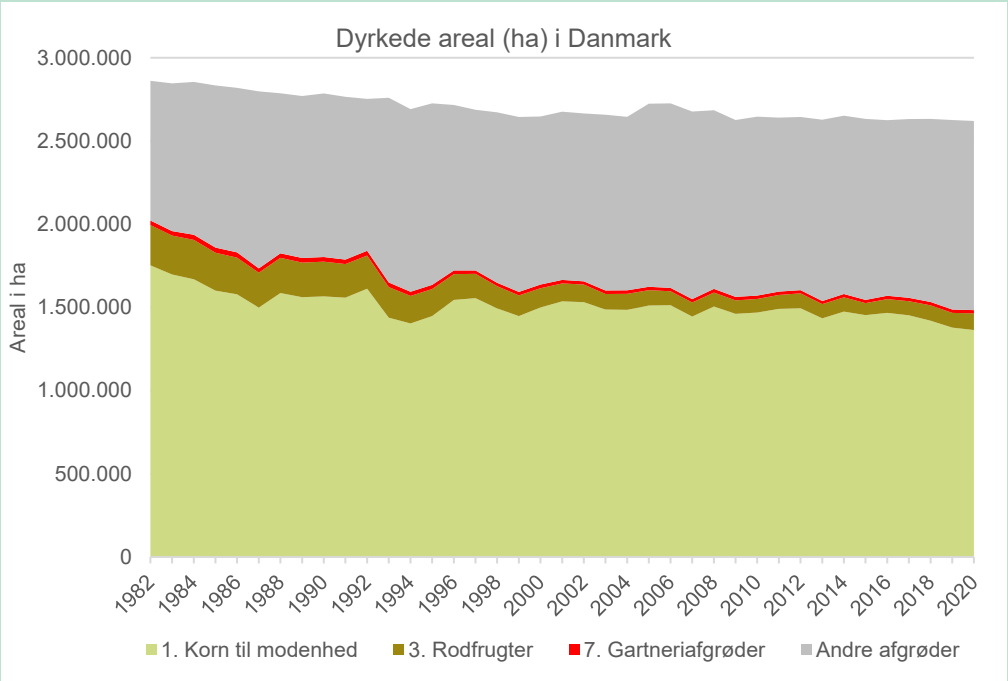
FIGUR 2.5 Andel af indtag kun med fund af BAM, kun DMS og både BAM og DMS, der er placeret i områder > 50 landbrug % og områder > 50 % bebyggelse

I det samme datasæt, er der endvidere foretaget en optælling på, hvor mange af indtagene, der også konstateres andre stoffer sammen med BAM og/eller DMS. Der er igen set på indtag, hvor der er analyseret for både BAM og DMS og i perioden 2018-2021. Det fremgår af FIGUR 2.6, at når der alene konstateres BAM i en boring, er der kun en mindre forskel i, hvor mange af indtagene, der også konstateres andre stoffer i. Forskellen ses i de indtag, hvor der alene konstateres DMS, hvor der i ca. hvert tredje indtag, placeret i landbrugsområde, også konstateres andre stoffer, mens det kun er i 5 % af indtagene, som er placeret i bebyggede områder. Når der konstateres både BAM og DMS, konstateres der ligeledes andre stoffer i 60 % af indtagene i landbrugsområderne, mens det er 40 % i indtagene i de bebyggede områder.



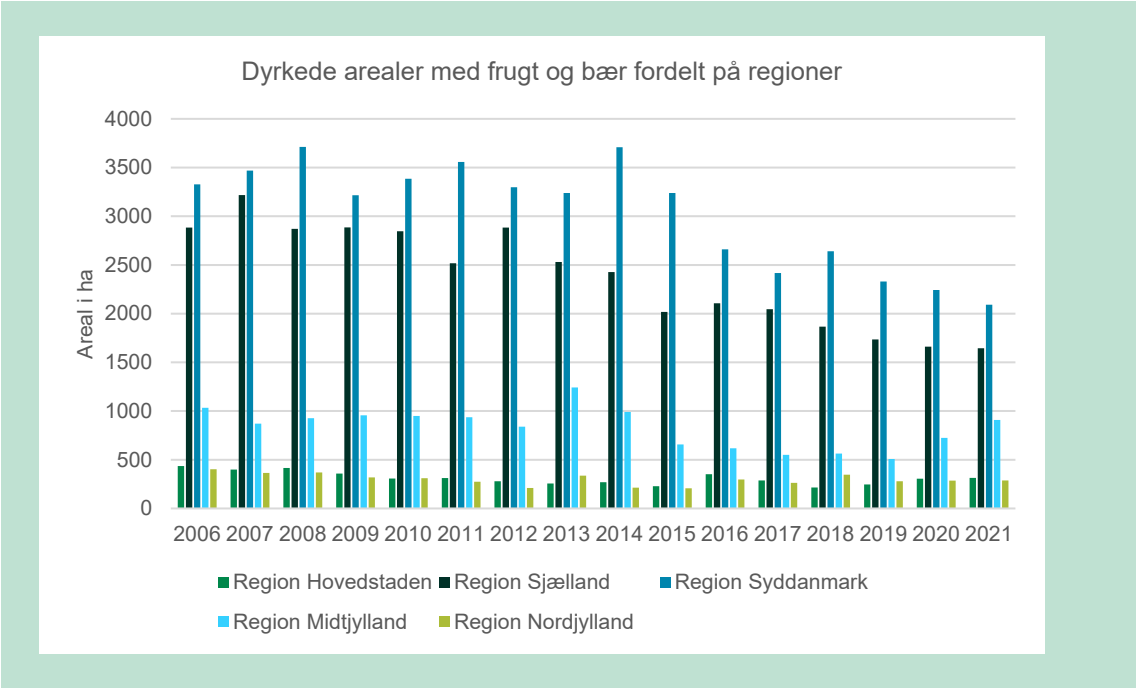
FIGUR 2.6 Andel af indtag med andre stoffer sammen med fund af BAM og/eller DMS, der er placeret i områder > 50 landbrug % og områder > 50 % bebyggelse

DMS har som tidligere nævnt været anvendt i forbindelse med dyrkning af frugt og bær. Ifølge Danmarks statistik er det dog kun ca. 1 % af de dyrkede arealer i Danmark, der anvendes til dyrkning af gartneriafgrøder, som dækker dyrkning af æbler, pærer, jordbær, kirsebær, solbær, ribs og anden frugt og bær. Dette er vist i FIGUR 2.7.



FIGUR 2.7 Dyrkede arealer med kornafgrøder, rodfrugter, gartneriafgrøder og andre afgrøder (bælgsæd, industriafgrøder, frø til udsæd, græs i og uden omdrift, juletræer, braklægning og øvrige) fra Danmarks statistik (AFG6). Væksthuse er ikke inkluderet

Udviklingen af dyrkede arealer med frugt og bær i Danmark har kun ændret sig en smule igennem årene. Dette er vist i FIGUR 2.8, hvor de dyrkede arealer er fordelt på de fem regioner. Her fremgår det, at det er i Region Syddanmark og Region Sjælland, at der primært har været og fortsat er dyrkning af arealer med gartneriafgrøder.



FIGUR 2.8 Gartneriafgrøder fordelt i de fem regioner i perioden 2006-2021 fra Danmarks statistik (**AFG5).**

2.7 Scenariemodellering

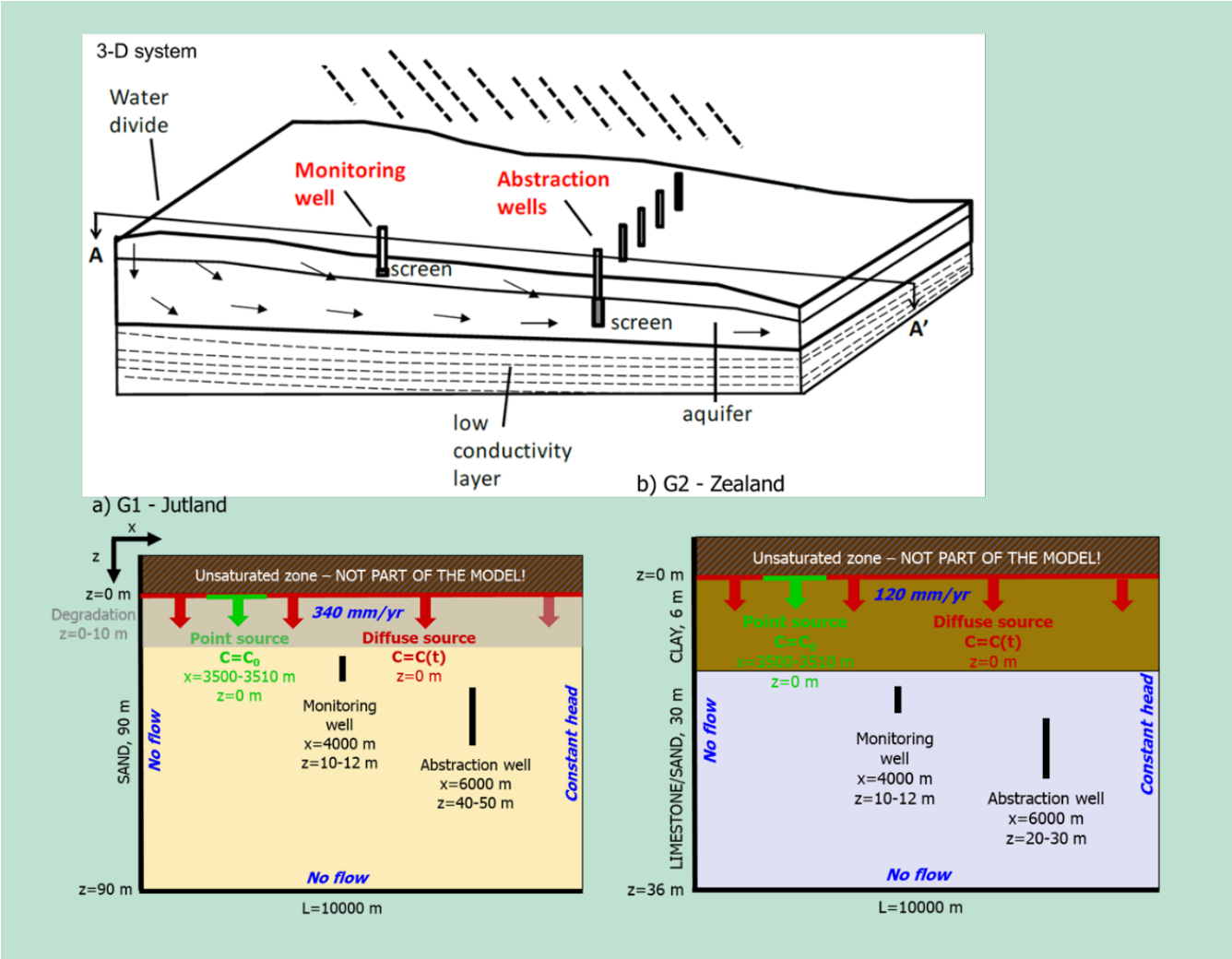
Formålet med modelleringen, beskrevet i appendiks 5, er at teste, hvordan gennembrud til moniteringsboringer og indvindingsboringer ser ud for hhv. flade- og punktkilder. Der er udført modelleringer af pesticidgennembrud til grundvandet, hvor betydning parametre som pesticidtype/stofgrupper, kildetype (areal og input koncentrationer), geologi, indvindingsmængde er undersøgt ift. gennembrudskoncentrationer i nedstrøms boringer (appendiks 5).

De specifikke formål med modelleringen er:

- At øge den konceptuelle forståelse af pesticidgennembrud til grundvandet bl.a. i forhold til:
    - Pesticidernes fysisk-kemiske egenskaber samt nedbrydelighed
    - Geologi og hydrogeologi
    - Boringens lokation (dybde og afstand fra kilden)
- At sammenligne betydningen af kildetype (punktkilde eller fladekilde) på:
    - Resulterende koncentrationsniveau
    - Gennembrudskurver
    - Pumperate
    - Rumlig og tidslig variation
- At opdatere de tidligere indikatorer for pesticidkilder med stoffer, som ikke indgik i 2013 samt nye og opdaterede data.

De stoffer, der bliver medtaget i modelleringen, som ikke indgik i 2013, er tolylfluanid, dimethachlor, chloridazon, chlorothalonil og metalaxyl(-M) samt udvalgte nedbrydningsprodukter.

Den konceptuelle hydrogeologiske model for modelleringen er illustreret i FIGUR 2.9. For at kunne teste variationen af en lang række parametre, er der anvendt to forskellige hydrogeologiske 2-D-modeller; et modelscenarie, der skal afspejle en typisk sandet geologi i Jylland (G1) og et 2-delt modelscenarie, der afspejler en overordnet sjællandsk geologi med usprækket eller sprækket ler, der overlejrer et sand/kalkmagasin (G2). Begge 2-D-modeller er illustreret i FIGUR 2.9.



FIGUR 2.9 Konceptuel model for modelleringen med konvertering fra 3-D til 2-D (se også appendiks 5)

Fladekildeforurening simuleres med et input over hele den øvre modelrand, mens en punktkildeforurening alene har et input på et nærmere defineret hotspot, i de fleste tilfælde ca. 10 meter langs strømningsretningen. Grundvandsstrømningen er drevet af pumpning i indvindingsboringer samt konstant infiltration (340 mm/år i G1 og 120 mm/år i G2) fra overfladen. I modellen er der placeret en moniteringsboring 500 m nedstrøms punktkilden med en 2 m lang filter placeret i centrum af fanen. I det modellerede setup ligger indvindingsboringen 2500 m nedstrøms punktkilden og har en pumperate som svarer til 20 % af det infiltrerede vand. Med en længde af 10,000 m og antagelsen af en række indvindingsboringer på tværs af strømningen er størrelsen på den samlede indvinding i kildepladsen 340,000 m^3 i G1 og 120,000 m^3 i G2 (se appendiks 5 for omregning fra 2-D til 3-D indvinding).

For at bestemme gennembrudskurver for de forskellige pesticider samt deres nedbrydningsprodukter er følgende arbejde udført:

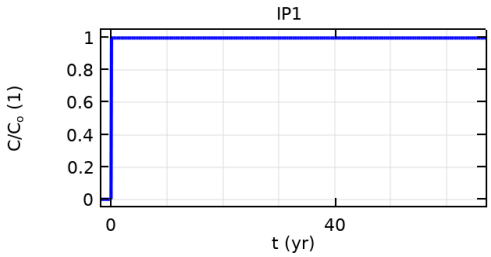
- Stofgrupper med ens sorptions- og nedbrydningsegenskaber er defineret i afsnit 2.3 og appendiks 1.

- Forskellige inputkoncentrationer fra punktkilder samt inputfunktioner for fladekilder blev benyttet for at simulere typiske input fra en punktkilde og en fladekilde (se appendiks 5). Generelt er forskellen i inputkoncentrationer ved de to kildetyper meget beskeden for de stoffer, som ikke indgik i 2013. Stofferne bentazon, MCPP og glyphosat, som også indgik i Miljøprojekt 1502, har en noget større kontrast i inputkoncentrationer fra punkt- og fladekilder på en faktor 1000. En oversigt over input koncentrationer kan ses i TABEL 2.3.

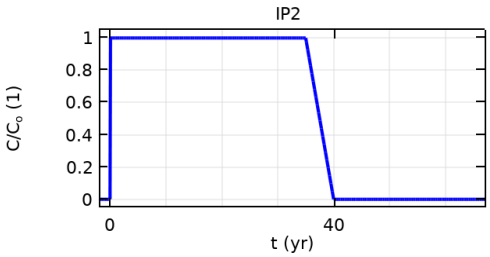
TABEL 2.4 Input koncentrationer til modellering for punkt- og fladekilder. For punktkilder er 99 percentilen anvendt, medmindre andet angives. Med fed er angivet moderstoffer.

Stof	Input konc. punktkilde 99th percentil (µG/L)	Input konc. punktkilde max (µg/L)	Input konc. fladekilde sand baseline G1 (µg/L)	Input konc. fladekilde ler baseline G2 (µg/L)	Max factor punktkilde-diff. 99th percentile	Input fra umættet zone ved fladekilder starter i årstal	Input fra umættet zone ved fladekilder slutter i årstal
Bentazon	**100**	**300**	**0.1**	**0.3**	**1000**	**1980**	**2026**
MCPP	**250**	**700**	**0.1**	**0.3**	**2500**	**1966**	**2001**
Glyphosat	**100**	**400**	**0.1**	**0.3**	**1000**	**1980**	**2026**
Tolylfluanid	**0**	**0**	**0**	**0**	**n.d.**	**1978**	**2012**
DMST	2	10	0	0	n.d.	1978	2012
DMS	5	20	2	2	3	1971	2012
Dimethachlor	**1**	**2**	**0**	**0**	**n.d.**	**1986**	**1995**
Dimethachlor ESA/OA	10	50	1	1	10	1986	1995
Chloridazon	**10**	**50**	**0.02**	**0.02**	**500**	**1969**	**2001**
DPC	20	250	0.5	2	40	1969	2001
MDPC	5	10	0.1	0.3	50	1969	2001
Chlorothalonil	**1**	**2**	**0**	**0**	**n.d.**	**1987**	**2005**
Chlorothalonil SA	5	20	0.5	0.5	10	1987	2005
Metalaxyl(-M)	**1**	**2**	**0.05**	**0.05**	**20**	**1986**	**2018**
CGA62826	5	10	0.2	0.2	25	1986	2018
CGA108906	1	2	0.5	0.5	2	1986	2018

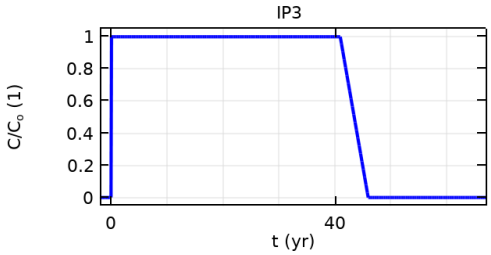
For fladekilder er anvendelsesperiode også brugt til at definere inputfunktionen for modellering. Det er antaget en forsinkelse på 5 år igennem den umættede zone og et lineær fald af input koncentrationen efter, at anvendelsen ophørte. En oversigt over inputfunktioner for de forskellige stoffer ses i FIGUR 2.10. For punktkilder er der antaget en konstant inputfunktion. Flere detaljer er givet i appendiks 5.



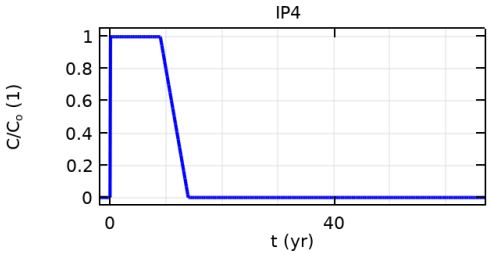
Bentazon, Glyphosat



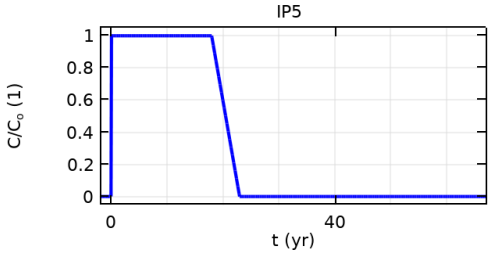
MCPP, **Tolylfluanid***, DMST*, **Chloridazon**, DPC, MDPC, **Metalaxyl(-M)**, CGA62826, CGA108906



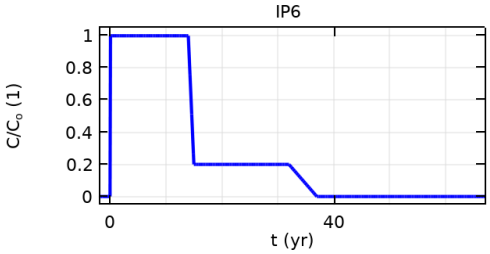
DMS*



Dimethachlor, Dimethachlor ESA/OA



Chlorothalonil, Chlorothalonil SA



Metalaxyl(-M), CGA62826, CGA108906

FIGUR 2.10 Oversigt over inputfunktioner fra fladekilder. År 0 er defineret som årstallet 5 år efter start af salg for at tage transporttiden til vandspejlet i betragtning. Koncentrationerne er sat til lineært at falde til 0, 5 år efter at salg af stoffet er ophørt. * landbrugsanvendelse

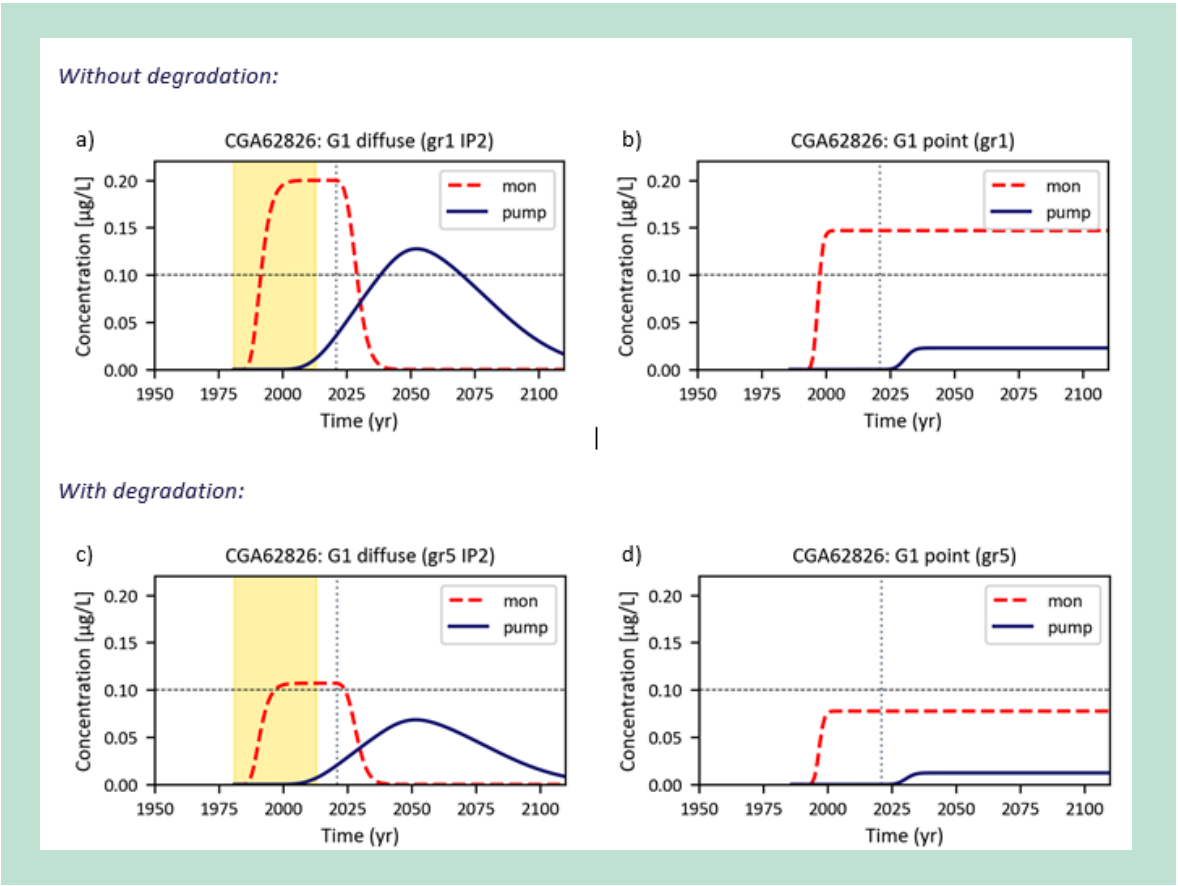
2.8 Varighedsbetragtninger for udvalgte fokusstoffer

I forbindelse med modelleringen, beskrevet i afsnit 2.5 og i flere detaljer i appendiks 5, er der udført beregninger af det forventede gennembrud til moniteringsboringer og indvindingsboringer ved hhv. flade- og punktkilder. Det har været nødvendigt at acceptere nogle antagelser og simplificeringer i forbindelse med modelleringen, bl.a. at input fra punktkilder ikke ophører, imens input fra diffuse kilder ophører 5 år efter stop af salget for det pågældende pesticid. På baggrund af dette, er der i dette afsnit beskrevet udvalgte resultater fra modelleringer, der giver indsigt i den forventede varighed af en forureningspåvirkning fra især fladekilder.

De simulerede gennembrudskurver for metalaxyls metabolit CGA62826 i FIGUR 2.11 viser, at der jf. modellen kan ske en stigning i metabolitter af metalaxyl i indvindingsboringer i fremtiden, mens der må forventes et fald i det øvre grundvand ved moniteringsboringerne. Der er udført beregninger for scenarier med og uden nedbrydning i de øverste 10 m. I begge scenarier ses der målbare koncentrationer fra fladekilder, mens koncentrationerne fra punktkilder er modelleret til at ligge tæt på detektionsgrænsen. Den vigtigste observation er dog, at koncentrationerne fra fladekilder først forventes at toppe omkring 2050.

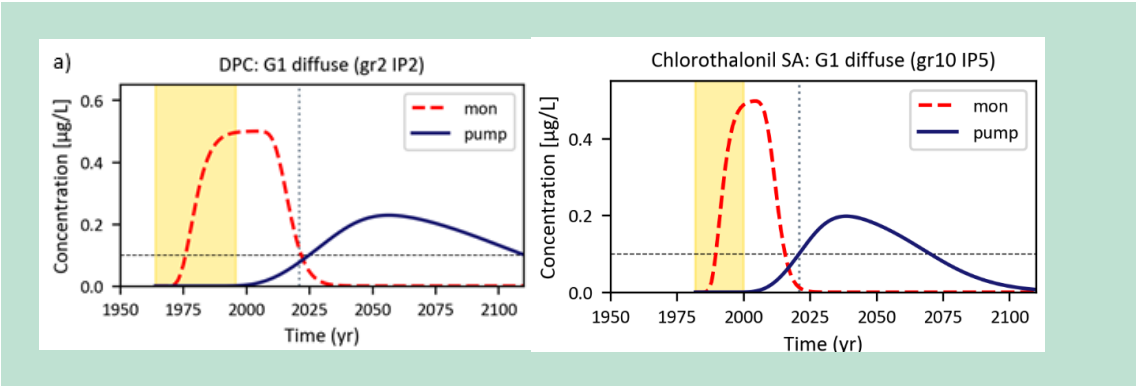
De stigende tendenser for CGA62826 i indvindingsboringerne bekræftes af den seneste grundvandsovervågningsrapport, hvor der er konstateret CGA62826 i 0,9 % af vandværksindtagene i 2019, mens stoffet ikke er konstateret i perioden fra 1992 og frem til 2019 i indtag fra

vandværksboringer. Modsat dette ses der aftagende niveauer i GRUMO-indtag, hvor der i 1990 var 2,9 % indtag med fund (0,6% over kravværdien) i forhold til 2,3 % i 2019 (0,4 % over kravværdien). Metalaxyl har været anvendt til kartofler og til bejdsning af såsæd og har haft et beskeden salg i Danmark med ca. 2000 kg/år frem til i dag jf. appendiks 1.



FIGUR 2.11 Simulerede gennembrudskurver for metalaxyls metabolit CGA 62826 i scenarie uden (øverst) og med nedbrydning (nederst) i moniterings- og indvindingsboringer fra hhv. en fladekilde (a og c) og en punktkilde (b og d) i Geologi 1-Jyllandsscenariet. Det gule område i den venstre figur viser anvendelsesperioden for metalaxyl, og den stiplede lodrette linje viser året 2021. Den vandrette stiplede linje viser den maksimalt tilladte koncentration på 0,1 µg/l

Samme tendens ses for DPC og CTA. Jf. de modellerede scenarier for en sandet geologi, som vist i FIGUR 2.12, har koncentrationerne af DPC og CTA i indvindingsboringer ikke peaket og forventes først at gøre det i hhv. ca. 2050 og 2030. Tilsvarende forventes der faldende koncentrationer i det øvre grundvand i moniteringsboringerne.



FIGUR 2.12 Simulerede gennembrudskurver for DPC og CTA fra fladekilder i moniterings-og indvindingsboringer i Geologi 1-Jyllandsscenariet. Det gule område viser anvendelsesperioden for stofferne og den stiplede lodrette linje viser året 2021. Den vandrette stiplede linje viser den maksimalt tilladte koncentration på 0,1 µg/l

2.9 Cases med pesticidfund

Der er indsamlet 13 cases, som både skal vise, hvordan de beskrevne indikatorer kan anvendes i praksis, men som også skal underbygge nye indikatorer for de stoffer, som ikke indgik i 2013. Ved erfaringsopsamlingen er der indsamlet informationer fra regionernes forureningsundersøgelser, der er blevet påbegyndt pga. pesticidfund i indvindingsboringer og moniteringsboringer. Derudover er der medtaget cases med baggrund i data og information fra forsyninger.

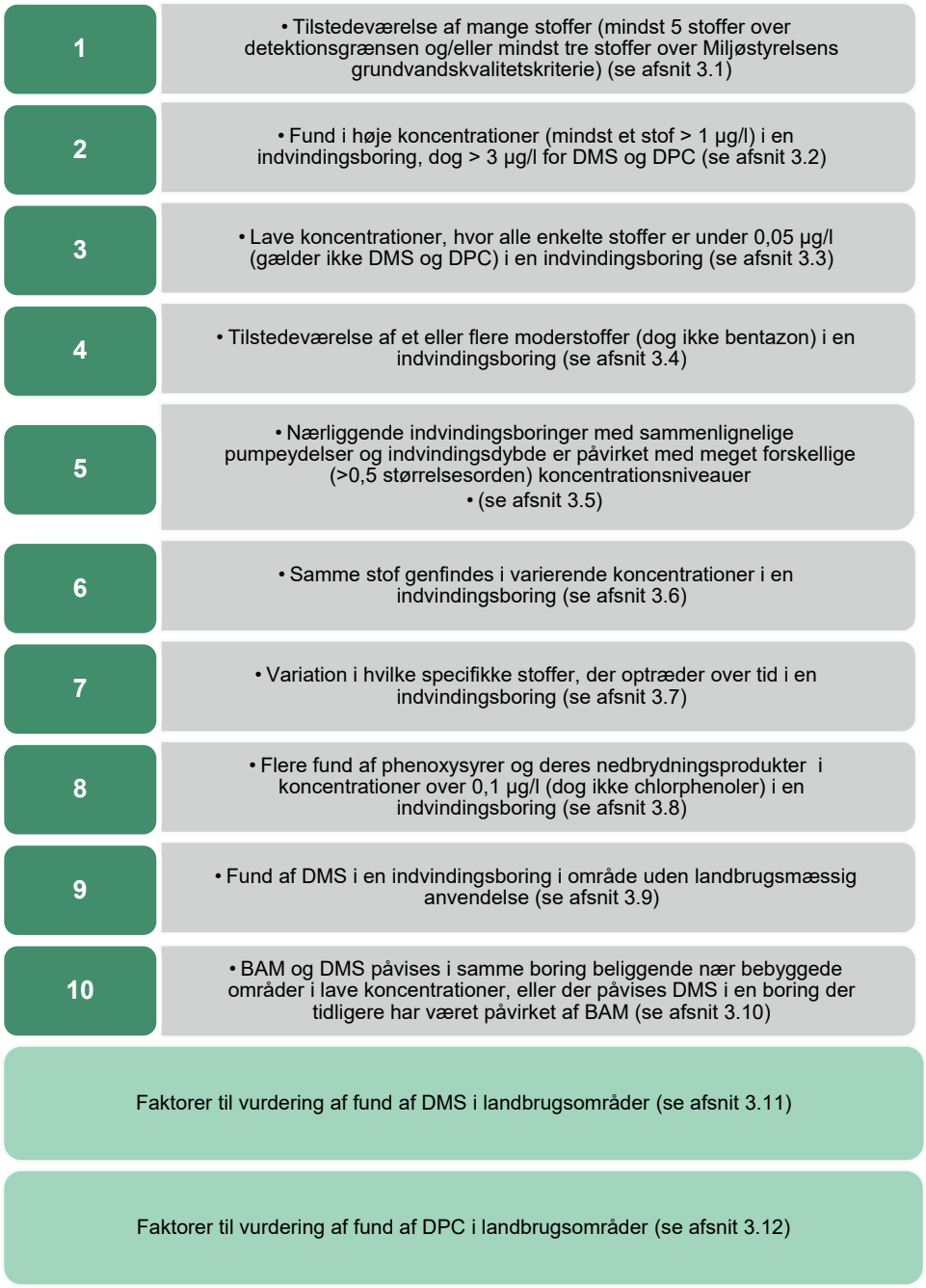
I alt er der indsamlet data fra 13 cases, som er samlet i appendiks 6. Hver case er bygget om samme struktur, som er:

- Introduktion til casen
- Beskrivelse af indvinding fra vandværk samt tilhørende indvindingsboringer
- Viden om geologi og hydrogeologi
- Hvilke stoffer er blevet påvist i indvindingsboringerne?
- Hvad har man gjort for at opspore potentielle pesticidkilder?
- Hvad viser undersøgelserne?
- Vurdering i forhold til indikatorerne, beskrevet i afsnit 4

Nogle af cases er meget veldokumenterede, idet der er udført en række undersøgelser i oplandet til pågældende boringer, som enten har bekræftet eller afkræftet tilstedeværelse af en punktkilde. Disse cases hjælper med at underbygge nogle af indikatorerne. Andre cases præsenteres som et eksempel af, hvilke overvejelser man kan gøre sig i forbindelse med brug af indikatorerne, og hvordan indikatorerne ikke er ment som et værktøj, der giver entydige svar på spørgsmål om flade- eller punktkilder. Disse cases illustrerer, at indikatorerne altid skal sammenholdes med den geografiske og hydrogeologiske viden om området.

3. Indikatorer

Indikatorerne er listet i nedenstående figur, hvor et eller flere fund kan vurderes i forhold til udsagnene i de enkelte indikatorer. Der er udpeget nogle komplicerende faktorer, som skal inddrages, når der skal vurderes fund af DMS og DPC i landbrugsområder sammen med indikatorerne.



FIGUR 3.1 Indikatorer til vurdering af, hvorvidt fund i en indvindingsboring kan henføres til en punktkilde og/eller fladekilde

I de efterfølgende afsnit, er der en beskrivelse af, hvorvidt indikatoren peger på, at fund kan henføres til en punktkilde og/eller fladekilde. Hertil er der en gennemgang af baggrunden for indikatoren, og hvordan den skal vurderes. Til hver indikator er beskrevet cases, som kan hjælpe til tolkning af indikatoren. Der er også medtaget eksempler, som stammer fra f.eks. fund i en indvindingsboring, men som ikke bunder i en case beskrevet i nærværende projekt.

Der henvises endvidere til vejledningen i afsnit 1.3 og definitionerne i afsnit 1.4. Derudover er der en opsamling på alle indikatorerne med angivelse af punktkilde/fladekilde samt opsamling på supplerende overvejelser i forbindelse med vurdering af fundene i afsnit 3.13.

3.1 Indikator 1

Tilstedeværelse af mange stoffer (mindst 5 stoffer over detektionsgrænsen og/eller mindst 3 stoffer over Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie)

Denne indikator kan pege på, at fund i en indvindingsboring eller en moniteringsboring (f.eks. pejleboringer ved kildepladser) kan henføres til en **punktkilde**. Indikatoren kan også bruges på andre boringer, som f.eks. moniteringsboringer og boringer i forbindelse med forureningsundersøgelser.

Nedenstående overvejelser skal inddrages i vurderingen:

- Er mønsteret det samme i de nærliggende indvindingsboringer? Såfremt der er en variation mellem boringer, som er placeret i nærheden af hinanden, kan dette være tegn på, at en eller flere boringer kan være påvirket af en forureningsfane.
- Vær opmærksom på, at indikatoren ikke kan bruges "baglæns" Det vil sige, at fund i meget lavere koncentrationer end 3 µg/l stadig kan skyldes en punktkilde.
- Ligger der potentielle punktkilder inden for en afstand på ca. 1 km, som erfaringsmæssigt kan være kendetegnende for længden af en forureningsfane med pesticider? Dette kan medtages såfremt, koncentrationerne ligger lige under de angivne grænser og dermed styrke indikatoren, hvis der findes en nærliggende punktkilde.

3.1.1 Baggrund, forudsætninger og cases

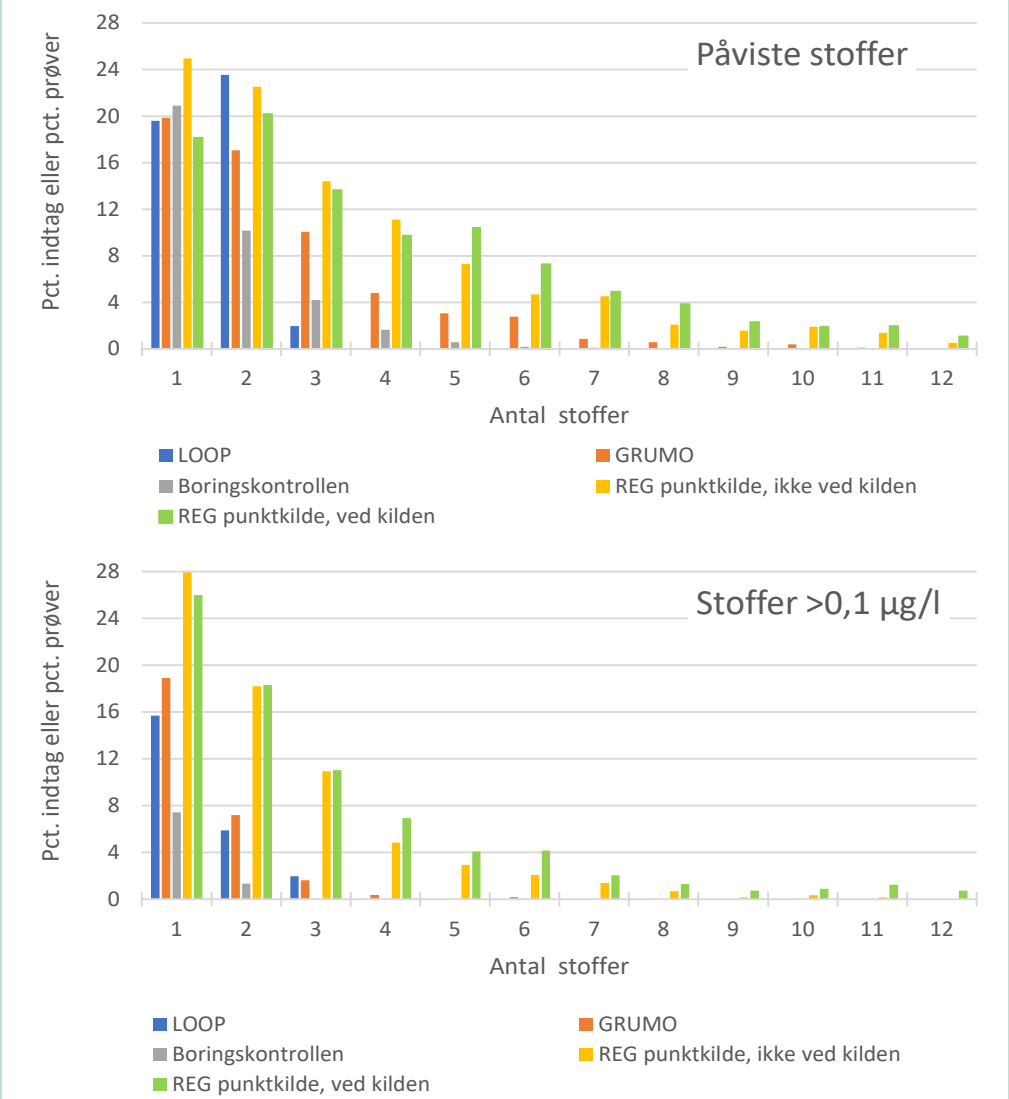
Denne indikator indgik også i Miljøprojekt nr. 1502, 2013 på baggrund af hypotese om, at der er forskel på, hvor mange enkeltstoffer, der konstateres ved punkt- og fladekilder. Der blev derfor set på antallet af enkeltstoffer i analyser med fund over detektionsgrænsen og fund over grundvandskvalitetskriteriet i de forskellige datasæt. Denne analyse er gentaget i nærværende projekt i de opdaterede datasæt og omfatter antal påviste stoffer pr. indtag (se den samlede analyse i appendiks 2, afsnit 2.2).

For fokusstofferne og stoffer på drikkevandsbekendtgørelsen er der for hvert indtag optalt, hvor mange forskellige stoffer, der er påvist, og hvor mange af disse, der er påvist over kvalitetskravet på >0,1 µg/l. I Boringskontrollens datasæt findes en lang række indtag, som kun er analyseret for et eller få stoffer. Derfor er er her kun medtaget indtag, hvor der er analyseret for mindst 30 stoffer, hvilket i praksis vil sige indtag, der mindst er analyseret for drikkevandsbekendtgørelsens obligatoriske stoffer. Regionernes punktkildedata er desuden opdelt efter boringsplacering. Prøver fra boringer placeret ved punktkilden har generelt lidt flere påviste stoffer end prøver fra boringer, der ikke er placeret ved kilden.

Analysen af antal påviste stoffer er vist i FIGUR 3.2. Her fremgår det, at i LOOP-boringer, som repræsenterer en fladekilde, er der oftest kun påvist fund af 1-3 forskellige stoffer, hvor et af disse ofte er over grundvandskvalitetskriteriet på 0,1 µg/l. I GRUMO-boringerne og boringskontrollen er billedet omtrentlig det samme, dog er der i enkelte indtag påvist flere stoffer, herunder op til 10 forskellige stoffer i enkelte GRUMO-indtag. Punktkildedatasættene adskiller sig ved, at der oftere påvises flere forskellige stoffer i disse indtag samt også flere forskellige stoffer over grundvandskvalitetskriteriet på 0,1 µg/l.

Samlet set adskiller punktkildedatasættene sig fra de øvrige ved langt hyppigere at have fund af mindst 5 stoffer over detektionsgrænsen og/eller fund af mindst 3 stoffer over grundvandskvalitetskriteriet. Dette er en ændring i forhold til indikatoren fra 2013, hvor det var mindst 4 stoffer over detektionsgrænsen og/eller fund af mindst 2 stoffer over grundvandskvalitetskriteriet. Dette skyldes bl.a. de udvidede analysepakker, som gør, at der nu detekteres flere stoffer i forbindelse med grundvandsovervågningen og forureningsundersøgelser. Det er især stoffer som DMS, DPC, dimethachlor metabolitter m.fl., som konstateres over detektionsgrænsen, og som ikke var med i analysepakkerne i forbindelse med projektet i 2013.

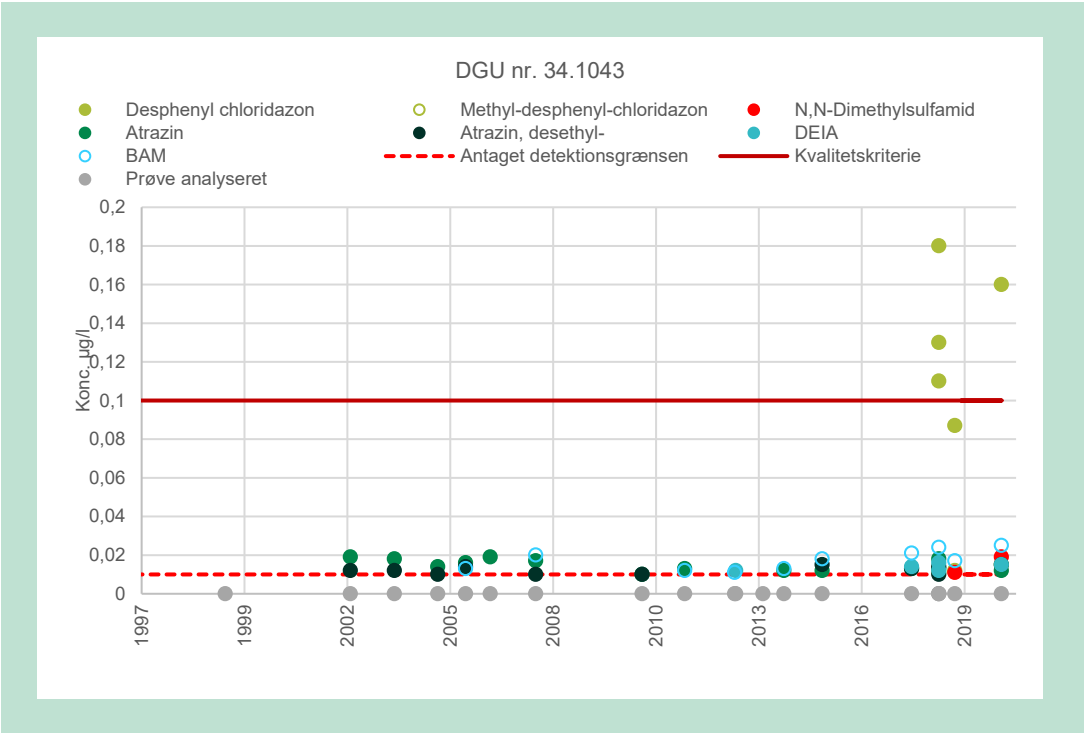
Der er intet i analysen, der indikerer, at der ved denne indikator skal skelnes mellem stofgrupper eller enkeltstoffer.



FIGUR 3.2 Antal stoffer påvist og antal stoffer påvist over grundvandskvalitetskriteriet på >0,1 µg/l i indtag (LOOP, GRUMO og boringskontrollen) eller prøver (REG punktkilde). Boringskontrollen er kun for indtag, der mindst er analyseret for 30 stoffer. REG punktkildedata er opdelt efter boringsplacering (se også appendiks 2)

Der er nedenfor i FIGUR 3.3 vist en tidsserie med pesticidfund i en boring på en kildeplads, som omfatter i alt fem indvindingsboringer, der alle er filtersat i kalk/kridt ca. 23-53 m u.t. I alle boringerne er der konstateret DPC over grundvandskvalitetskriteriet på 0,1 µg/l samt en række

andre stoffer. I nogle af boringerne konstateres der først pesticider fra ca. 2017, som udover DPC også omfatter bentazon og triaziner. I nærheden af kildepladsen ligger der to landbrug inden for 400 m, hvor der kan være potentielle punktkilder til fundene i indvindingsboringerne.



FIGUR 3.3 Fund af pesticider i indvindingsboring, 34.1043. Den angivne detektionsgrænse er antaget at ligge på 0,01 µg/l, selvom den kan have varieret gennem tiden og mellem stofferne

En række andre cases, som underbygger denne indikator, fremgår af TABEL 3.1 og appendiks 6.

TABEL 3.1 Eksempler på cases med fund af flere stoffer. Se også appendiks 6

Kort beskrivelse af observationen	Forureningskilden	Sikkerhed i vurdering
Lindved Kildeplads. (se Appendiks 6, afsnit 13)		
I moniteringsboring DGU 146.437 er der påvist indhold af bentazon på 0,44-0,45 µg/l og DPC og MDCP over grundvandskvalitetskriteriet samt mindre indhold af desisopropyl-atrazin, DMS og BAM på under grundvandskvalitetskriteriet. Boringen ligger nedstrøms en punktkilde, hvor der er sammenfald mellem fund af stoffer.	Punktkildelokalitet opstrøms boringen	Høj. Der er identificeret en punktkilde i nærheden og spredningsveje er kortlagte
Skelstofte (se Appendiks 6, afsnit 4)		
Boring 230.172 indvinder ca. 35.000 m^3/år. Boringen er en afværgeboring til at forhindre forurening fra en identificeret punktkilde til at strømme videre mod indvindingen, men indikatoren kan godt anvendes ligesom, hvis der var tale om en indvindingsboring. I boringen observeres der 7 forskellige enkeltstoffer,	Punktkilde ca. 100 meter fra boringen	Høj. Der er identificeret en punktkilde i nærheden og spredningsveje er kortlagte

heraf 3 over Miljøstyrelses grundvandskvalitetskriterier.

3.2 Indikator 2

Fund i høje koncentrationer (mindst et stof > 1 µg/l) i en indvindingsboring, dog > 3 µg/l for DMS og DPC

Denne indikator kan pege på, at fund i en indvindingsboring kan henføres til en **punktkilde**.

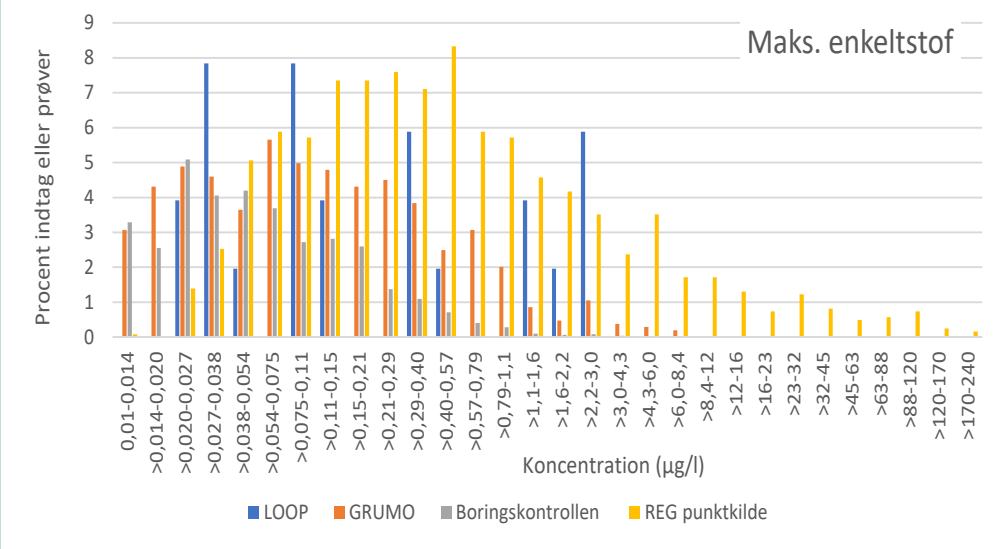
Nedenstående overvejelser skal inddrages i vurderingen:

- Koncentrationen på de 1 µg/l og 3 µg/l for DMS og DPC er baseret på en statistisk bearbejdning og kan derfor i nogle situationer være lavere. Dette er især tilfældet ved meget høje indvindingsmængder, hvor fortynding vil resultere i meget lavere koncentrationer, hvorved det kan være vanskeligt at afgøre om fundet kan henledes til en punktkilde og/eller fladekilde.
- Ligger der potentielle punktkilder inden for en afstand på ca. 1 km, som erfaringsmæssigt kan være kendetegnende for længden af en forureningsfane med pesticider? Dette kan medtages såfremt, koncentrationerne ligger lige under de angivne grænser og dermed styrke indikatoren, hvis der findes en nærliggende punktkilde.
- Vær opmærksom på, at indikatoren ikke kan bruges ”baglæns” Det vil sige, at fund i meget lavere koncentrationer end 3 µg/l stadig kan skyldes en punktkilde.
- Arealet af punktkilden er afgørende for effekten i indvindingsboringer. Der kan forekomme punktkilder med arealer, som er en faktor 2-5 større end de modellerede 10 meter i grundvandsstrømning og dermed påvirke en boring med endnu højere koncentrationer.

3.2.1 Baggrund, forudsætninger og cases

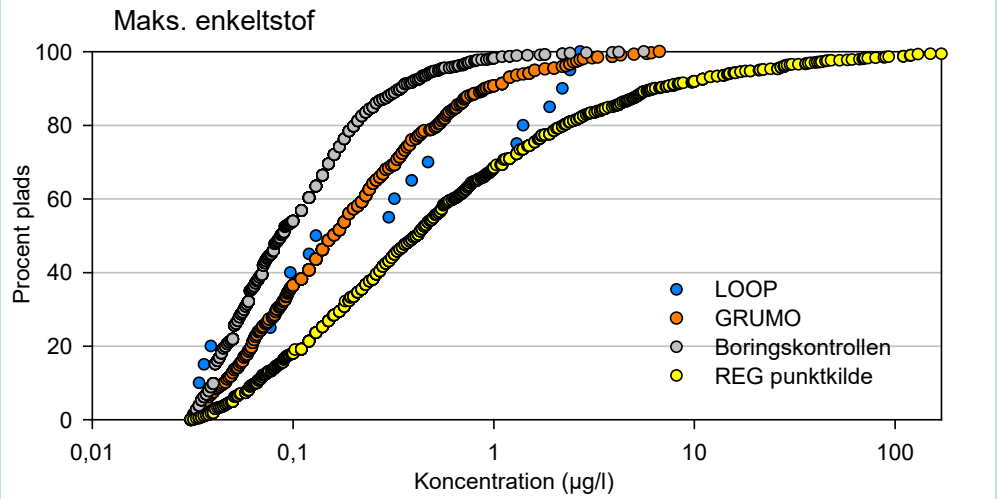
Erfaringer viser, at pesticiders koncentration i nærheden af punktkilder ofte er højere end ved fladekilder. Det er dog ofte kun en mindre del af de undersøgte punktkilder, hvor der er en så kraftig forurening, at den vurderes at udgøre en grundvandsrisiko. Det er typisk lokaliteter, som bliver prioriteret til videregående og afgrænsende undersøgelser efter de indledende undersøgelser i regionernes opsporingsarbejde. Dette blev eftervist af en statistisk analyse på den maksimale koncentration. Disse punktkilder, hvor der konstateres væsentlig højere koncentrationer end for fladekilder er ofte også de punktkilder, som udgør en grundvandsrisiko og dermed kræver en videre indsats fra regionerne.

Koncentrationsfordelingerne er vist visuelt som frekvensfordelinger i FIGUR 3.4. Non-detects (ikke påvist) indgår i beregning af fundprocenterne, og figuren viser derfor sandsynligheden for at finde et stof i en given koncentration. Ved aflæsning af FIGUR 3.4. skal der især være fokus på forskellen mellem punktkildedatasættet sammenholdt med datasættet fra LOOP, dog indeholder LOOP-datasættet kun få indtag, hvorfor fordelingen er ujævn.



FIGUR 3.4 Frekvensfordelinger for maks. enkeltstof med den højeste koncentration for et enkeltstof (fokusstoffer). Koncentrationer <0,01 µg/l eller >170 µg/l er ikke vist (se også appendiks 2)

Der er ligeledes plottet koncentrationsfordelingerne som procentpladsfordelinger, som angiver placeringen i datasættet, f.eks. giver koncentrationen 0,2 µg/l for maks. enkeltstof i GRUMO procentpladsen 80,5, hvilket viser, at den højest målte pesticidkoncentration i 80,5 % af GRUMO-indtagene lå under 0,2 µg/l (se FIGUR 3.5). Når flere indtag har samme koncentration, er de repræsenteret af ét punkt.

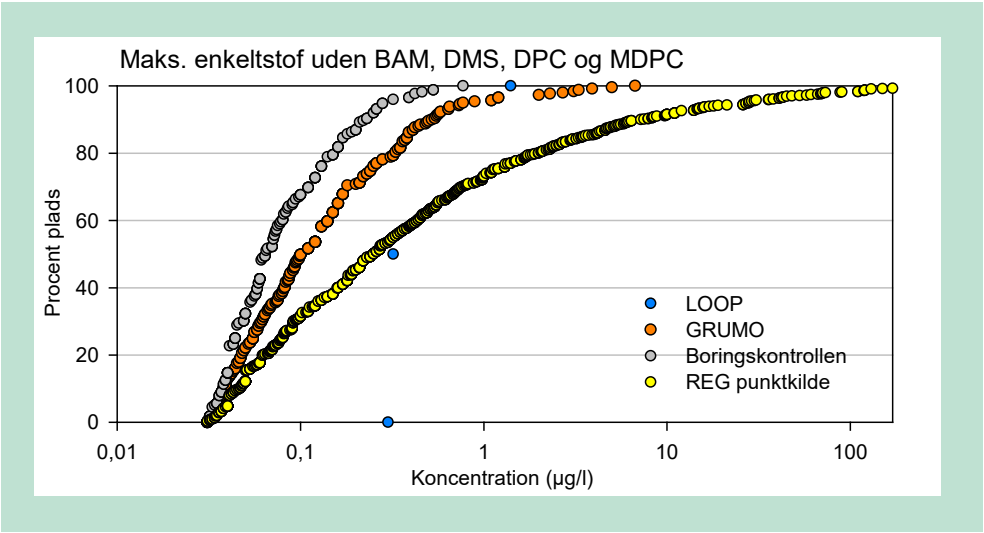


FIGUR 3.5 Procentpladsfordelinger for maks. enkeltstof for prøver/indtag, hvor stoffet er påvist >0,03 µg/l, non-detects (ikke påvist) indgår ikke i beregning af procentpladserne Maks. enkeltstof er den højeste koncentration for et enkeltstof. Koncentrationer >170 µg/l er ikke vist (se også appendiks 2)

FIGUR 3.4 og FIGUR 3.5 viser overraskende små forskelle mellem datasættene sammenlignet med tidligere. LOOP-datasættet ligger mellem GRUMO og punktkilder. Der er generelt stort overlap i fundne koncentrationer mellem de forskellige datasæt (FIGUR 3.5), så kun de højeste koncentrationer adskiller punktkildedata fra LOOP (FIGUR 3.4).

Generelt er der konstateret højere koncentrationer i ikke-punktkildedatasættene end i 2013. Der er f.eks. i halvdelen af indtagene fra LOOP-datasættet ikke påvist pesticidstoffer, men samtidig ses de højeste koncentrationer på op til 2,7 µg/l med en 95 % percentil på 2,4 µg/l (se også TABEL 9 i appendiks 2).

Der er i appendiks 2, afsnit 2.1, sorteret i datasættene således, at makskoncentrationen er vist uden BAM, DMS, DPC og MDPC (se FIGUR 3.6). Figuren viser at en koncentration på 1 µg/l er et passende niveau for skelnen af stoffer, der ikke omfatter DMS, DPC og MDPC.



FIGUR 3.6 Procentpladsfordelinger for maks. enkeltstof for prøver/indtag, hvor stoffet er påvist >0,03 µg/l, non-detects (ikke påvist) indgår ikke i beregning af procentpladserne Maks. enkeltstof er den højeste koncentration for et enkeltstof. Koncentrationer >170 µg/l er ikke vist (se også appendiks 2). Datasættet er renset for BAM, DMS, DPC og MDPC

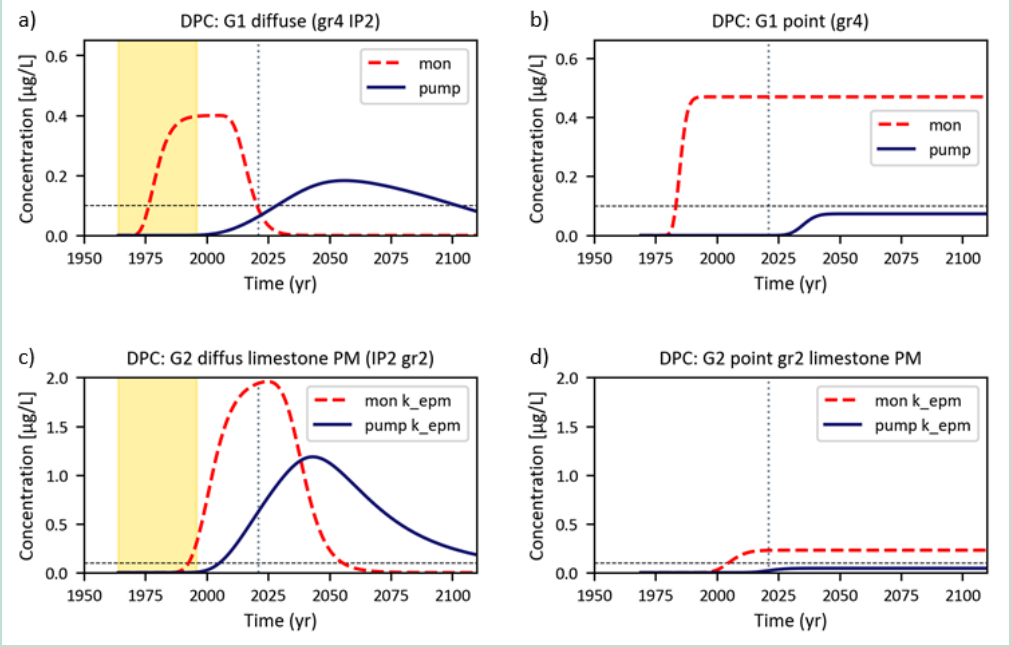
Frekvensfordelingerne for DPC, som er det hyppigst påviste stof i både LOOP, GRUMO og punktkilder, viser datasættene for LOOP og punktkilder først at adskille sig fra hinanden ved koncentrationer højere end de 2,7 µg/l som er påvist i LOOP 24 år efter forbud mod sprøjtning med chloridazon. Den højeste koncentration i GRUMO for DPC var 5,8 µg/l med en 99 -percentil på 3,0 µg/l. Procentpladsfordelingerne viser er stort overlap i fundne DPC-koncentrationer mellem de forskellige datasæt (FIGUR 3 i appendiks 2).

DMS er hyppigt påvist i GRUMO og boringskontrollen, hvor koncentrationsfordelingen i øvrigt er meget ens, hvilket kan hænge sammen med biocidanvendelse i bebyggede områder. DMS har ikke været tilsvarende på landbrugsmarker, hvilket forklarer, at stoffet kun konstateres i få LOOP-indtag. Når DMS påvises i LOOP er koncentrationerne overraskende høje, op til 2,4 µg/l 15 år efter forbud mod sprøjtning med tolylfluanid, og DMS fra fladebelastning kan derfor først adskilles fra punktkilder ved højere koncentrationer.

FIGUR 3.4, FIGUR 3.5 og analyserne på enkeltstofniveau (se appendiks 2) bekræfter således indikatoren fra 2013, men nu med koncentrationer højere end 3 µg/l, hvor det i 2013 var højere end 1 µg/l. Dette er for at efterkomme den mindre forskel, der nu ses i datasættene og i forhold til de højere koncentrationer for DMS, som formentlig også kan henføres til en fladekilde.

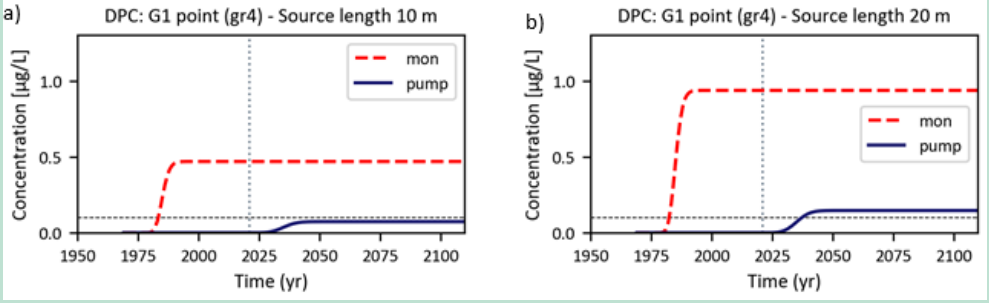
For nogle af stofferne, såsom DPC og DMS, er input-koncentrationerne fra fladekilder og punktkilder meget ens, hvorved fladekilder resulterer i større modellerede koncentrationer end punktkilderne. Dette illustreres bl.a. af FIGUR 3.7. Her ses det at DPC fra en typisk fladekilde

kan resultere i en maks. koncentration på ca. 0,2 µg/l i nedstrøms indvindingsboring (a), mens DPC fra en punktkilder resulterer i en makskoncentration på under 0,1 µg/l (b) i det modellerede scenarie for et sandmagasin. Forskellen mellem de resulterende koncentrationer er mere markant i Sjællandsmodellen (c og d), hvor diffuse kilder kan resultere i DPC koncentrationer på > 1 µg/l i indvindingsboringer jf. modelberegningerne. De modellerede data indikerer, at der sjældent vil optræde særlig høje koncentrationer af DMS og DPC på baggrund af punktkilder, derfor vil denne indikator sjældent finde anvendelse for DMS og DPC.



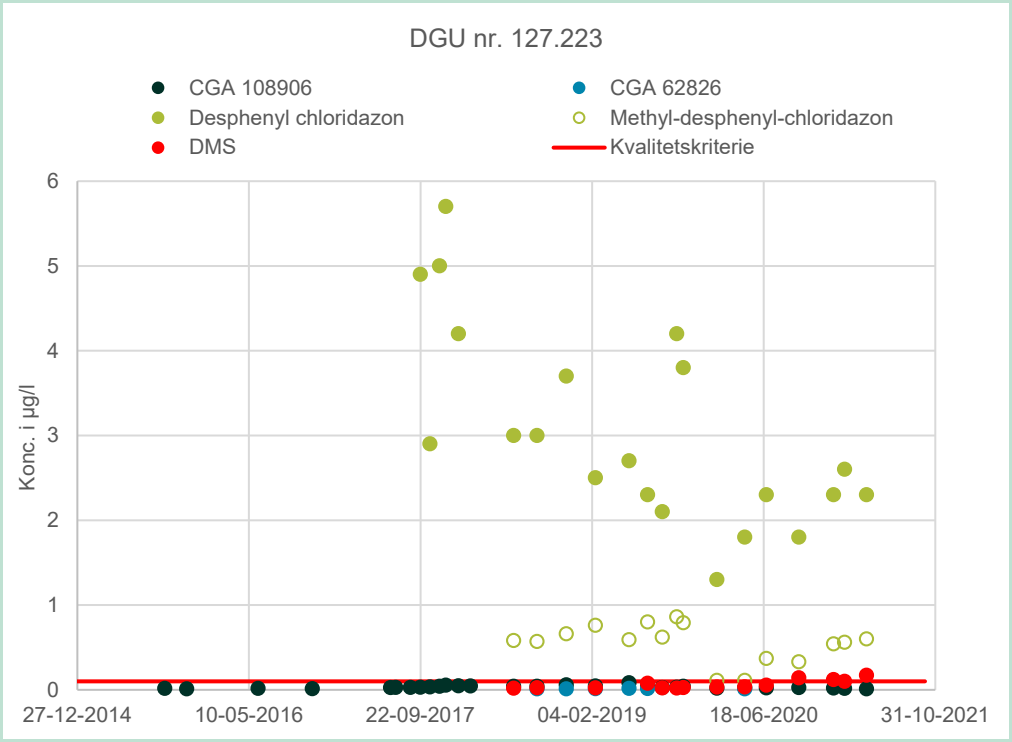
FIGUR 3.7 DPC-gennembrudskurver for fladekilder (venstre) og punktkilder (højre) for geologi 1 øverst (Jyllandsmodellen, sand) og geologi 2 nederst (Sjællandsmodellen, med usprækket moræneler over kalk) (se appendiks 5). De røde kurver viser simulerede koncentrationer ved en moniteringsboring, de blå kurver ved pumpeboring. Det gule område i den venstre figur viser anvendelsesperioden for forbindelsen, og den stiplede lodrette linje viser året 2021. Den vandrette stiplede linje viser den maksimalt tilladte koncentration på 0,1 µg/l. Input koncentrationerne var 20 µg/L for punktkilder og 0.5 og 2 µg/L for diffuse kilder i hhv. G1 og G2

Det er vigtigt at huske, at størrelsen (arealet og koncentrationen) af punktkilden er afgørende for effekten i indvindingsboringer. Erfaringsmæssigt kan der forekomme punktkilder med arealer, som er en faktor 2-5 større end de modellerede, dvs. ca. 200-400 m^2 især ved større maskinstationer. Disse vil kunne resultere i tilsvarende højere koncentrationer i indvindingen jf. FIGUR 3.8.



FIGUR 3.8 Simulerede gennembrudskurve for DPC i moniterings- og indvindingsboringer i Geologi 1-Jyllandsmodellen for en punktkildestørrelse med en længde på hhv. 10 meter (a) og 20 meter (b). Den vandrette stiplede linje viser den maksimalt tilladte koncentration på 0,1 µg/l

Der er nedenfor i FIGUR 4.8 vist en tidsserie med pesticidfund i en boring på en kildeplads, som omfatter i alt fire indvindingsboringer, der alle er filtersat i sand ca. 20 m u.t. Der er meget begrænset lerdæklag i området. I alle boringerne er der konstateret DPC over grundvandskvalitetskriteriet på 0,1 µg/l og op til >5 µg/l. Derudover er der i boringerne konstateret indhold siden 2014 med metabolitter til metalaxyl (CGA 108906 og CGA 62826) og siden 2018 med DMS i niveau på og under grundvandskvalitetskriteriet. Kildepladsen ligger i et område med flere landbrugsejendomme, hvor der kan være potentielle punktkilder, som kan være årsag til de høje koncentrationer af bl.a. DPC.



FIGUR 3.9 Fund af pesticider i indvindingsboring, DGU nr. 127.223

3.3 Indikator 3

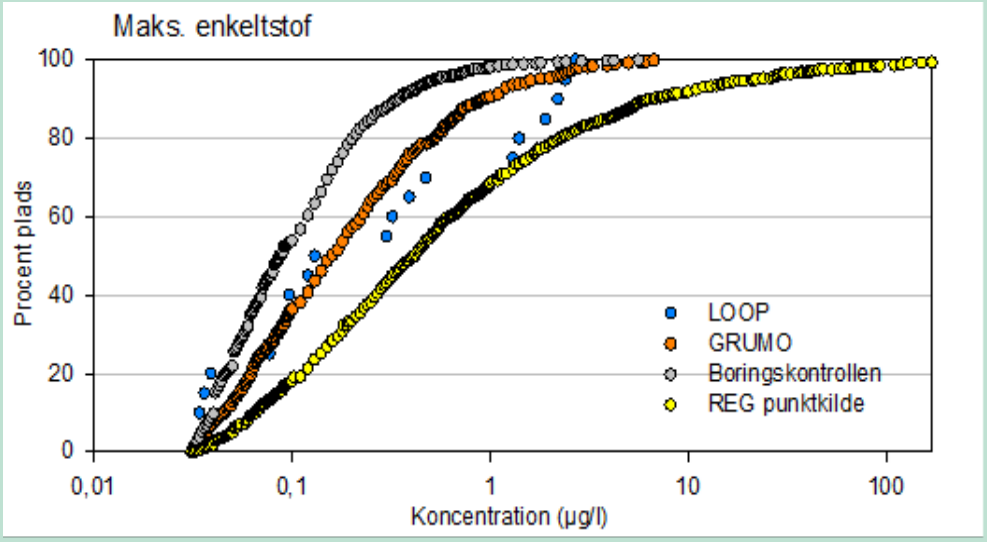
Lave koncentrationer, hvor alle enkelte stoffer er under 0,05 µg/l (gælder ikke DMS og DPC) i en indvindingsboring

Denne indikator kan pege på, at fund i en indvindingsboring kan henføres til en **fladekilde**. I forhold til Miljøprojekt nr. 1502 fra 2013 er det nu en forholdsvis svag indikator, idet ny viden og modelleringen tyder på, at koncentrationer over 0,05 µg/l for f.eks. DPC og DMS hyppigt ses både i forbindelse med punktkilder og fladekilder. Nedenstående overvejelser skal inddrages i vurderingen:

- Koncentrationen på de 0,05 µg/l er baseret på en statistisk bearbejdning og kan derfor i nogle situationer være højere. Især for DMS og DPC er det ret almindeligt, at fladekilder resulterer i højere koncentrationer (se også FIGUR 3.7 i afsnit 3.2).
- Ligger der potentielle punktkilder inden for en afstand på ca. 1 km som erfaringsmæssigt kan være kendetegnende for længden af en forureningsfane med pesticider og er der samtidig tale om en større indvinding? Hvis dette er tilfældet, kan der også være tale om en påvirkning fra en punktkilde. Især hvis der er tale om få forskellige stoffer.
- Er der tale om en større indvinding? Så skal man være opmærksom på en øget fortynding og dermed at selv lave koncentrationer kan være et potentielt bidrag fra en punktkilde.

3.3.1 Baggrund, forudsætninger og cases

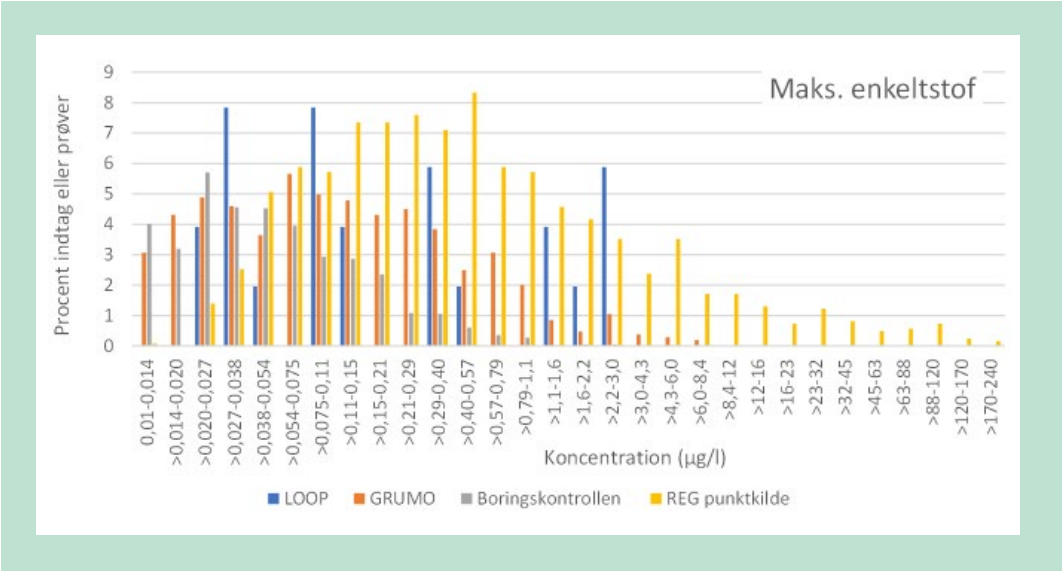
En statistisk gennemgang af fund i datasættene viser en forskel i hyppigheden af fund inden for bestemte koncentrationsintervaller. Det er interessant at se på forskellen mellem LOOP-datasættet og punktkildedatasættet, selvom datagrundlaget i LOOP-datasættet er begrænset. I FIGUR 3.10, fremgår det, at hyppigheden af fund < 0,05 µg/l er lille i punktkildedatasættet, men højere i LOOP datasættet.



FIGUR 3.10 Procentpladsfordelinger for maks. enkeltstof for prøver/indtag, hvor stoffet er påvist >0,03 µg/l. Non-detects (ikke påvist) indgår ikke i beregning af procentpladserne Maks.

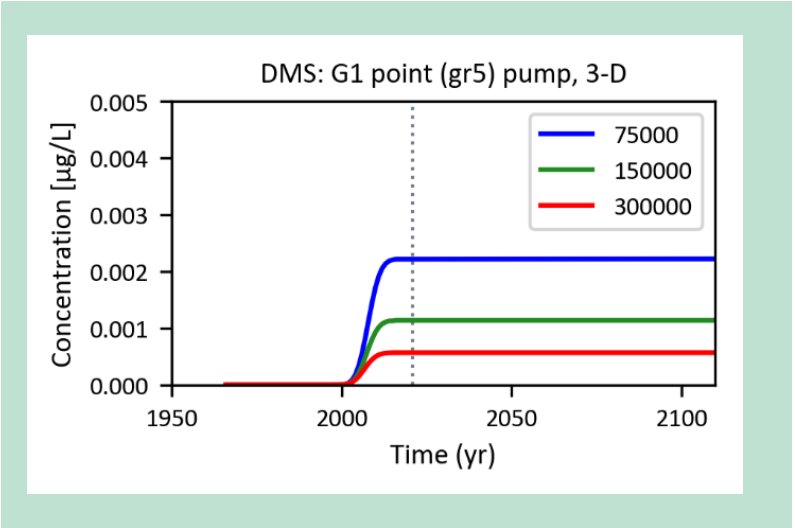
enkeltstof er den højeste koncentration for et enkeltstof. Koncentrationer >170 µg/l er ikke vist. Se også appendiks 2

Den statistiske bearbejdelse af data viser, at over 91 % af prøver ved punktkilder har koncentrationer over 0,05 µg/l. Der er svært at ekstrapolere denne information til fund i indvindingsboringer, da størrelsen på indvindingen og fortynding undervejs har stor betydning for niveauet, der måles i indvindingsboringen. Ved større indvindinger vil en punktkilde også resulterer i lave koncentrationer i indvindingsboringer.



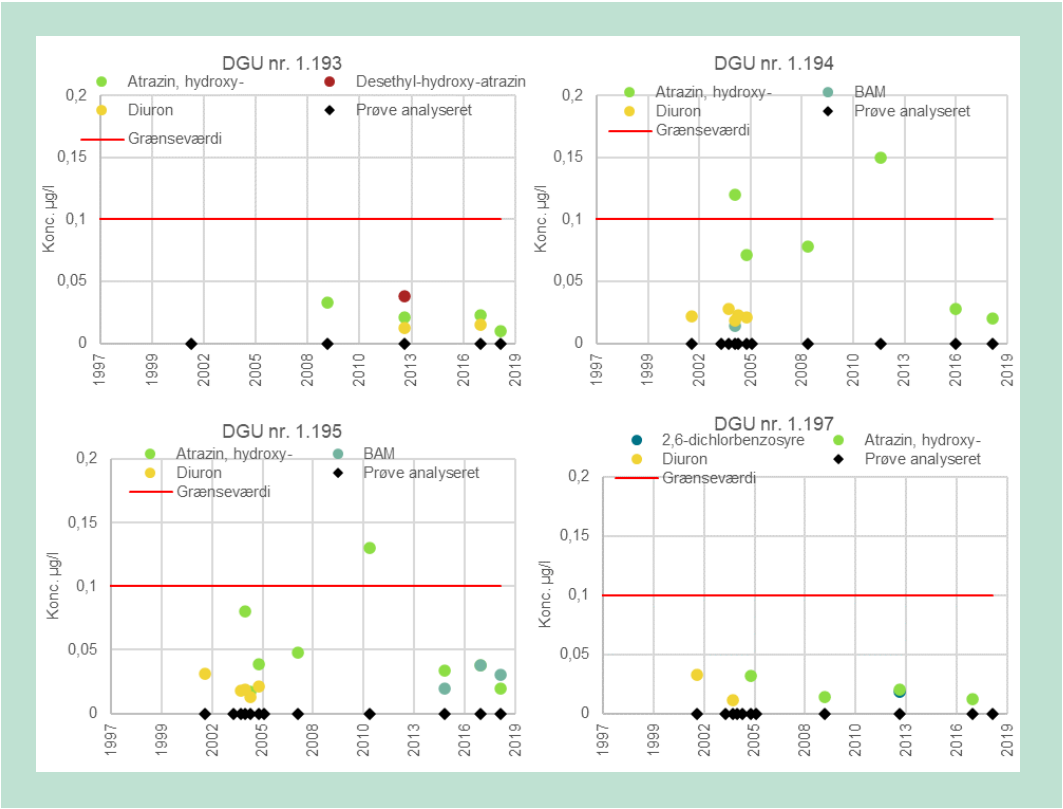
FIGUR 3.11 Frekvensfordelinger for maks. enkeltstof med den højeste koncentration for et enkeltstof (fokusstoffer). Koncentrationer <0,01 µg/l eller >170 µg/l er ikke vist (se også appendiks 2)

I FIGUR 3.12 ses, hvordan den resulterende koncentration i en enkel indvindingsboring fra en punktkilde er direkte afhængig af indvindingens størrelse. For det scenarie modelleret i 3-D vil en 10x10 m^2 punktkilde med DMS resultere i koncentrationer på en faktor 40 under Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriteriet ved en indvinding på 75.000 m^3/år, mens de modellerede koncentrationer for større indvindinger medfører en større fortynding med vand uden DMS og er langt under grundvandskvalitetskriteriet og detektionsgrænsen.

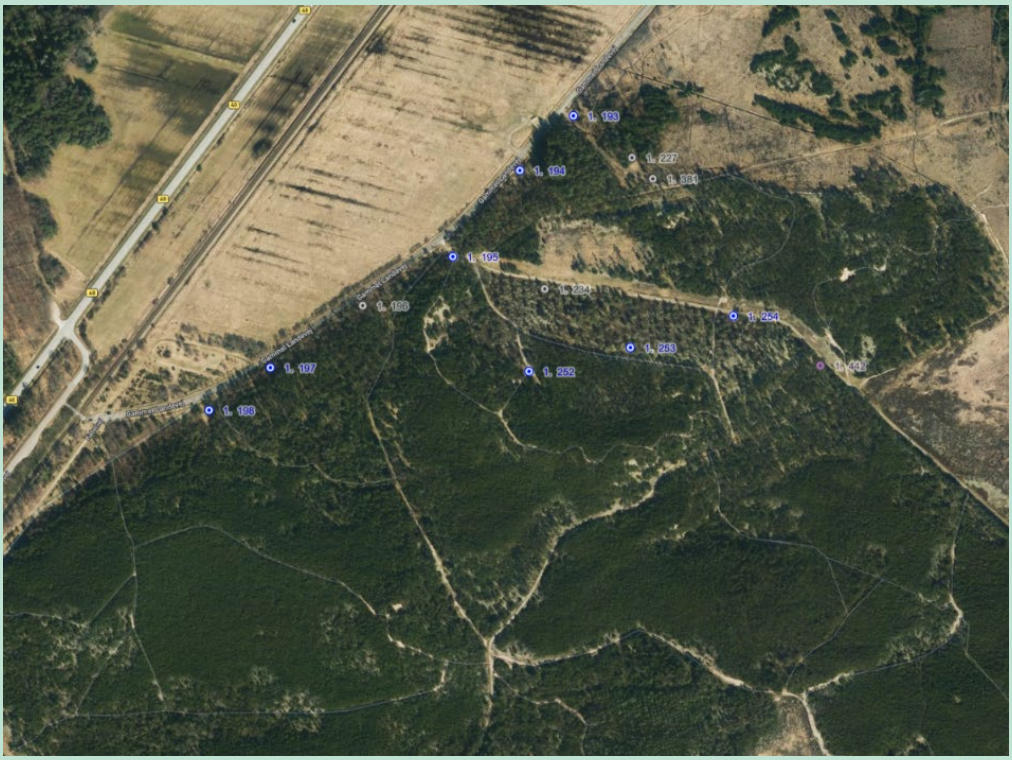


FIGUR 3.12 Betydning af indvindingsmængde i m^3/år på koncentration i boringen for en DMS punktkilde. Den stiplede lodrette linje viser året 2021

Der er ikke gennemgået nogle cases i dette projekt, hvor denne indikator er opfyldt. Der er dog i FIGUR 3.13 vist fund i nogle boringerne tilhørende Skagen Vandværk. Der er i alt 33 boringer tilhørende Skagen Vandværk, hvor der er fund af pesticider i en række af boringerne. Boringerne med fund er beliggende i Skagen Klitplantage. Placering af boringerne er vist i FIGUR 3.14.



FIGUR 3.13 Fund i udvalgte indvindingsboringer tilhørende Skagen Vandværk. Placeringen er vist i FIGUR 3.14



FIGUR 3.14 Placering af udvalgte boringer tilhørende Skagen Vandværk

I 9 af boringerne med fund er der konstateret indhold med hydroxyatrazin, som er et nedbrydningsprodukt af atrazin. I fem af disse boringer er der ligeledes konstateret indhold af diuron. Derudover er konstateret diuron som eneste stof i 4 boringer, som ligger i den vestlige del af plantagen. Ud over at have anvendt atrazin og diuron i landbruget, har man også anvendt stofferne i forbindelse med skovbrug. Generelt har niveauet for de to stoffer ligget under 0,05 µg/l, dog har der i 2011 og 2012 været fund af hydoxyatrazin på niveau med grundvandskvalitetskriteriet på 0,1 µg/l. Der er ikke umiddelbart nogen potentielle punktkilder i området, og det er usikkert, hvor meget dyrkning og sprøjtning, der har været i forbindelse med skovdriften. I 2018 overgår plantagen til en biodiversitets-skov.

Boringerne med fund af pesticider tilhørende Skagen Vandværk er konstateret over et område på 0,6-0,8 km^2. Det er et stort areal, hvor der er konstateret mindre niveauer af de samme stoffer. Da der ikke er nogen egentlige punktkilder i området, vurderes fundene at kunne henføres til en belastning som følge af skovdriften i plantagen. Grundvandet i området er forholdsvis ubeskyttet og ligger meget terrænnært, hvilket også gør det sårbart overfor en fladepåvirkning.

3.4 Indikator 4

Tilstedeværelse af et eller flere moderstoffer (dog ikke bentazon) i en indvindingsboring

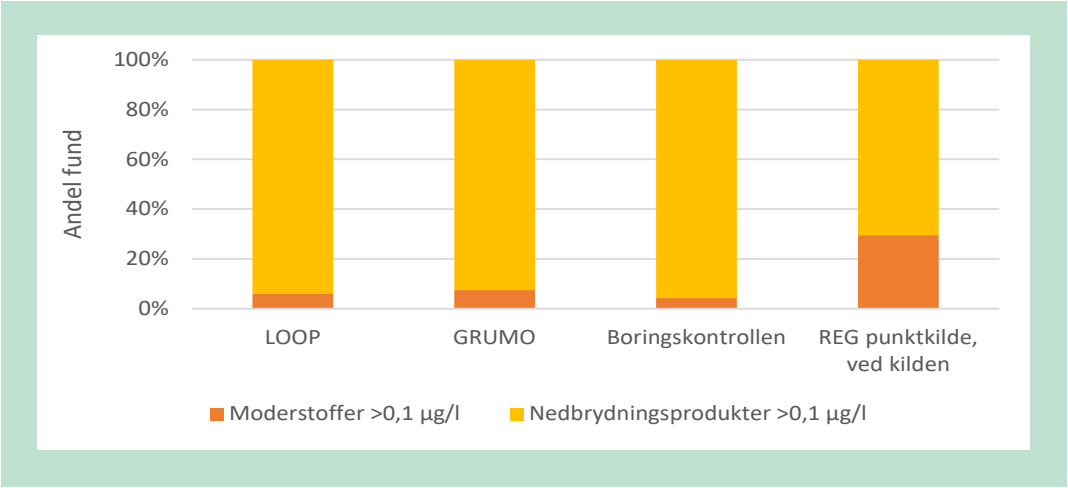
Denne indikator kan pege på, at fund i en indvindingsboring stammer fra en **punktkilde.**

Nedenstående overvejelser skal inddrages i vurderingen:

- Fund af moderstoffer i dybe filtre kan være tegn på, at boringskonstruktionen er utæt. Det anbefales at sikre boringens tilstand inden der igangsættes arbejde vedr. opsporing af potentielle punktkilder.
- Bentazon adskiller sig fra de øvrige moderstoffer, idet den er persistent. Da bentazon ikke nedbrydes konstateres det både i grundvandsovervågningen og ved punktkilder. Mange moderstoffer nedbrydes i dyrkningsfladen og det er oftest kun er metabolitter eller nedbrydningsprodukter herfra, der konstateres i grundvandsovervågningen, mens moderstoffer stort set kun konstateres ved punktkilder. Derfor er tilstedeværelse af bentazon ikke en indikation på punktkildeforurening, men det er heller ikke en modindikator.
- Indikatoren er særlige stærk for phenoxysyrer, dvs. dichlorprop og MCPP, da det er stoffer, der ofte konstateres ved punktkilder.

3.4.1 Baggrund, forudsætninger og cases

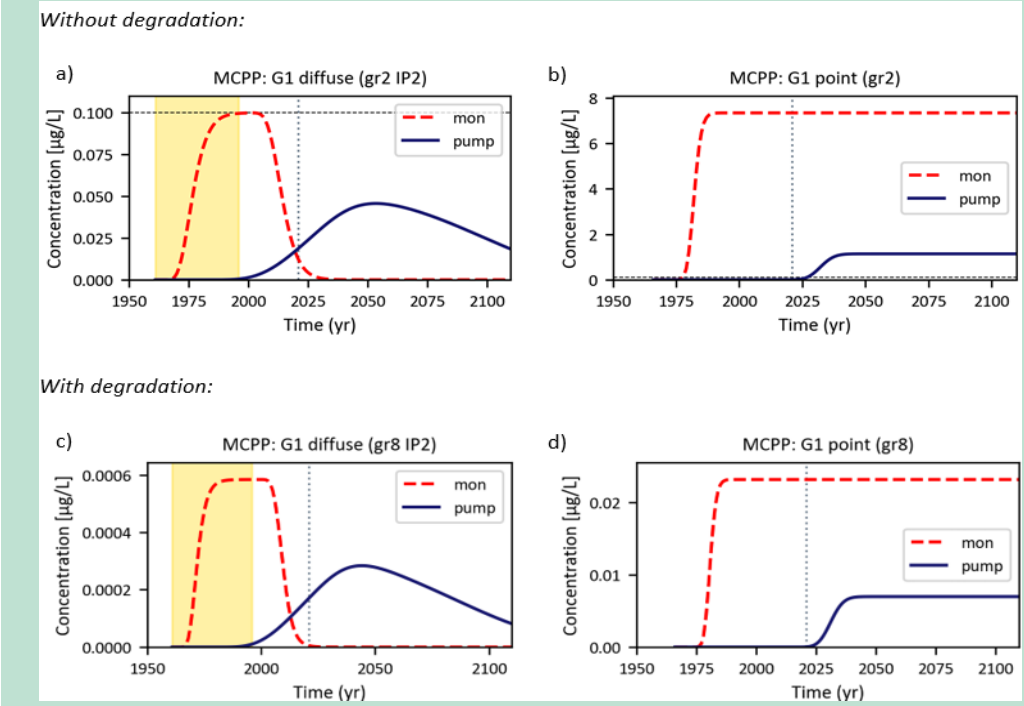
Som en del af den statiske bearbejdning af fund, beskrevet i appendiks 2, er fordelingen af overskridelser for moderstoffer og nedbrydningsprodukter testet for fokusstofferne i de nye datasæt. Andelen af moderstoffer er betydeligt højere ved punktkilder (ved kilden) end i de andre datasæt (se FIGUR 3.15). Følgende fokusstoffer indgår ikke i indikatoren: bentazon, 2,4-dichlorphenol, 2,6-dichlorphenol, 4-nitrophenol, BAM, 2,6-dichlorbenzosyre og dichlobenil. Bentazon indgår ikke i indikatoren fordi den stort set vil optræde som moderstof. 2,4-dichlorphenol, og 2,6-dichlorphenol er udtaget fordi de både er anvendt som moderstoffer (biocider) og kan være nedbrydningsprodukter eller urenheder af phenoxysyrer eller andre pesticider. 4-nitrophenol, er udtaget fordi stoffet kan stamme fra en række industrielle kilder. BAM var udtaget fra denne opgørelse i det oprindelige skelneværktøj, idet moderstoffet dichlobenil ikke har været anvendt i den landbrugsmæssige drift på markerne. Dichlobenil har derimod været anvendt som totalt ukrudtsmiddel på bl.a. gårdspladser, i frugtplantager og i byområder. BAM nedbrydes videre til 2,6-dichlorbenzosyre. For flere detaljer henvises der til Appendiks 2.



FIGUR 3.15 Fordeling af fund over grundvandskvalitetskriterier for moderstoffer og metabolitter i de 4 datasæt. Hvert indtag (LOOP, GRUMO, og boringskontrollen) eller prøve (REG punktkilde) er i opgørelsen repræsenteret ved de moderstoffer og nedbrydningsprodukter, der er påvist over kravværdien i indtaget, dvs. vægtet efter hvor mange forskellige stoffer der er påvist >0,1 µ/l

Som det fremgår, er der en større repræsentation af moderstoffer i punktkilde datasættet. Desuden ses der i dag stort set ingen moderstoffer i LOOP datasættet.

Der er udført en række modelberegninger for fokusstofferne, som er beskrevet i appendiks 5. Der er bl.a. modelleret et scenarie for input af MCPP uden og med nedbrydning i Jyllandsmodellen, hvoraf de modellerede gennembrudskurver ses i FIGUR 3.16. I scenariet uden nedbrydning for fladekilder observeres, at MCPP-koncentrationer i moniteringsboringer må forventes allerede i dag at være aftagende for scenario 1 Jylland. Dette understøttes af LOOP data, som ikke viser fund af MCPP i 2020.



FIGUR 3.16 Gennembrudskurver for MCPP med og uden nedbrydning i Jyllandsscenariet (geologi 1). Input koncentrationerne var 250 µg/l for en punktkilde og 0,1 µg/l for en fladekilde.

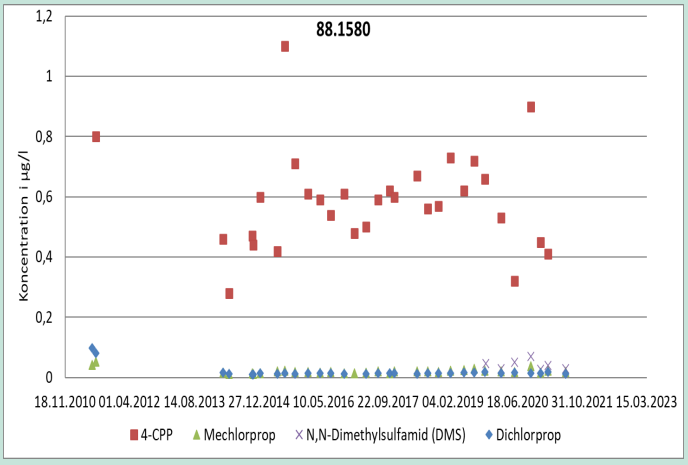
Det gule område i den venstre figur viser anvendelsesperioden for forbindelsen, og den stiplede lodrette linje viser året 2021. Den vandrette stiplede linje viser den maksimalt tilladte koncentration på 0,1 µg/l

Som det fremgår af modelleringen, vil en fladebelastning med MCPP og glyphosat, som nedbrydes i den aerobe del af akviferen, være for svag til at resultere i målbare koncentrationer i pumpe/moniteringsboringer. Derfor vil disse stoffers tilstedeværelse i indvindingsboringer være indikation på en punktkilde. Samme indikator vil gøre sig gældende for DMST som nedbrydes med samme rate og har samme input funktion som MCPP (Gr8, ip2). Det samme gælder for tilstedeværelse af dimethachlor, tolylfluanid, chlorothalonil og glyphosat, som alle har så høj sorption, at de teoretisk set ikke burde kunne påvises i dybere grundvand. Dimethachlor er også hurtigt nedbrudt videre til dens metabolitter, ligesom MCPP.

Det skal understreges, at tilstedeværelse af moderstoffer i en indvindingsboring også kan skyldes utætheder i boringer. Det anbefales at sikre boringens tilstand inden der igangsættes arbejde vedr. opsporing af potentielle punktkilder.

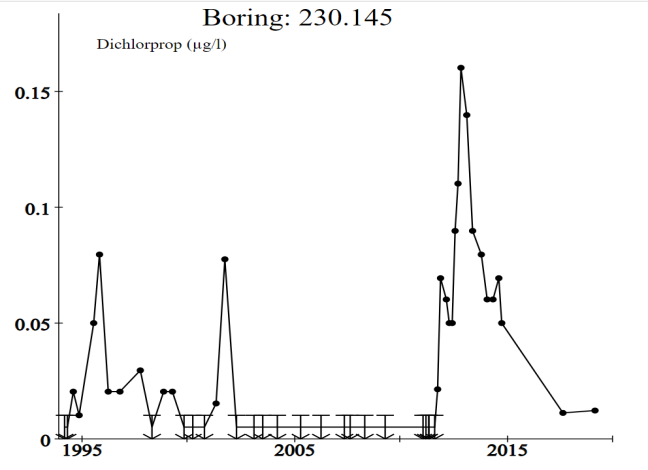
En række cases, der underbygger denne indikator, fremgår af TABEL 3.1 og appendiks 6.

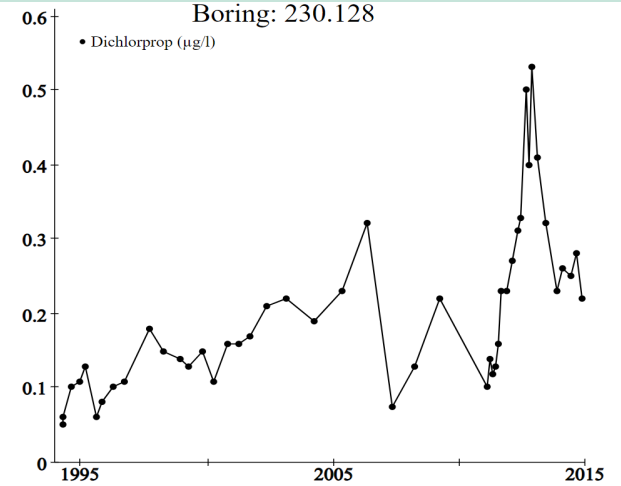
TABEL 3.2 Eksempler på cases med fund af moderstoffer. Se også appendiks 6

Kort beskrivelse af observationen	Forurenings-kilden	Sikkerhed i vurdering
Åbo (se Appendiks 6, afsnit 6)		
I flere af indvindingsboringer på Åbo kildeplads træffes der indhold af MCPP og dichlorprop i store dybder. I boring 88.1580 påvises der både mechlorprop og dichlorprop. Det samme gør sig gældende for flere af boringer i området. Flere undersøgelser har peget på en losseplads syd for kildepladsen som en mulig punktkilde  	Der ligger en losseplads opstrøms kildepladsen som kan være potentiel punktkilde samt flere landbrugsejendomme	Ringe. Der er ikke fundet særlige høje pesticidkoncentrationer ved punktkilden. Det er muligt, at forureningen dog allerede er udvasket. Hydrogeologiske data understøtter hypotesen om en punktkildeforurening

Skelstofte (se Appendiks 6, afsnit 4)

I indvindingsboringer ved Skelstofte er der over en periode fra 1995 frem til 2015 påvist dichlorprop i indvindingsboring 230.128 og 230.145 i varierende koncentrationer.





Der er identificeret en punktkilde nord for indvindingsboringen

Høj: Punktkilden er bekræftet som kilden til den påviste forurening pba. af flere undersøgelser, opsporingsarbejdet i hele området og grundvandsmodel

3.5 Indikator 5

Nærliggende indvindingsboringer med sammenlignelige pumpeydelser og indvindingsdybde er påvirket med meget forskellige (>0,5 størrelsesorden) koncentrationsniveauer

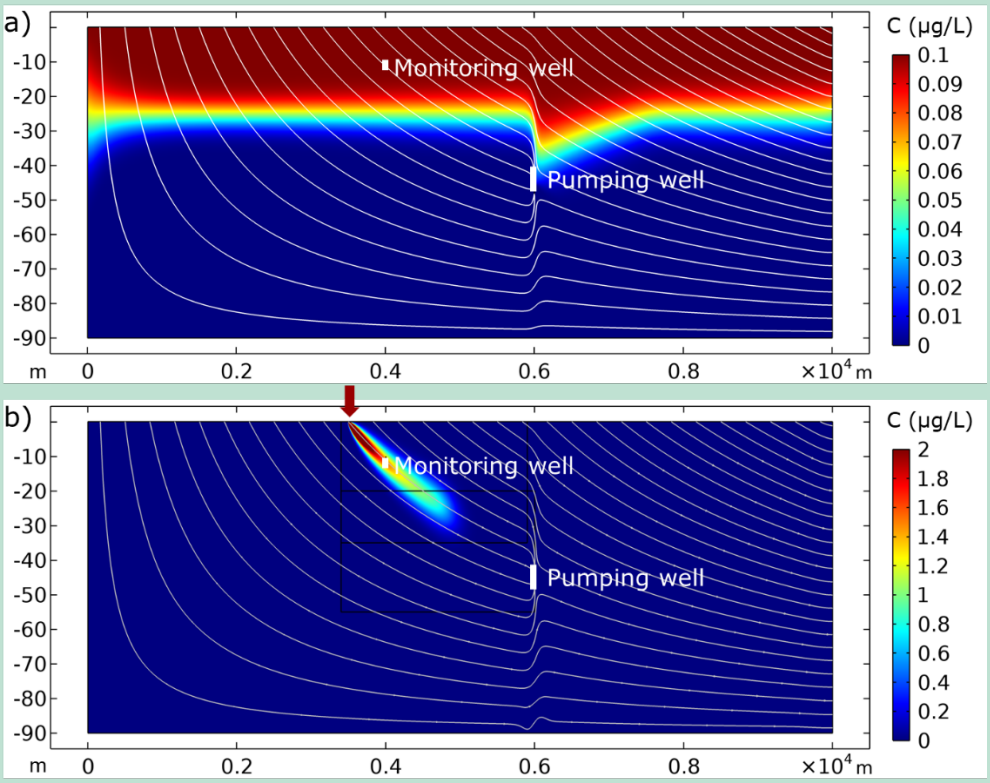
Denne indikator kan pege på, at fund i en indvindingsboring stammer fra en **punktkilde** eller en kraftig fladekilde med et lille areal**. Ændringer i koncentrationen som resultat af ændring i pumpeydelser i en indvindingsboring peger også på en punktkilde.**

Nedenstående overvejelser skal inddrages i vurderingen:

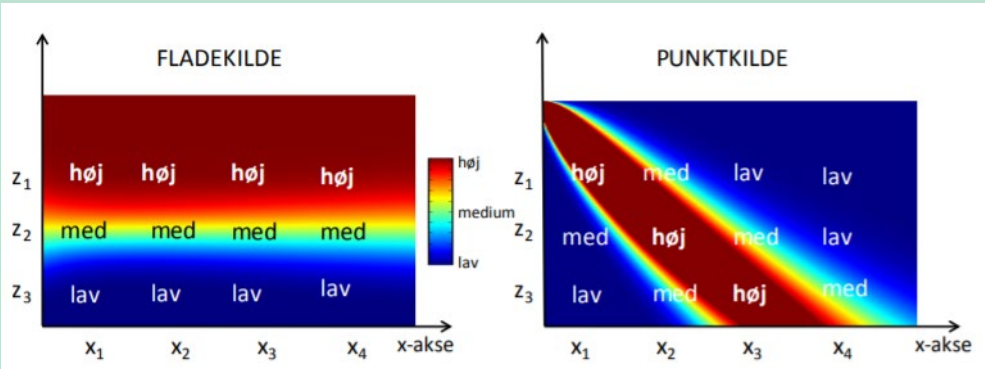
- Indikatoren bygger primært på modellering og konceptuel forståelse af en typisk forureningsfane fra en punktkilde som resulterer i forholdsvise smalle faner. Det bemærkes, at kraftige fladekilder på små arealer, eksempelvis en jordbærmark, vil også kunne resultere i en forholdsvis smal fane.
- Hvordan er boringerne placeret i forhold til hinanden, strømningsretningen og placering af en potentiel punktkilde?
- Hvordan er boringerne placeret i forhold til evt. fladekilder. Er der for eksempel helt forskellige arealanvendelser i forskellige områder af boringernes indvindingsopland?
- Indvinder boringerne fra ca. den samme dybde i magasinet? Hvis ikke, er der muligvis ikke tale om en reel variation i koncentrationsniveauerne, men mere et spørgsmål om i hvilke dybde, der er gennembrud af forureningen.

3.5.1 Baggrund, forudsætninger og cases

Den rumlige variation i koncentrationerne i grundvandsmagasinet under hhv. en fladekilde og en punktkilde ser meget forskellige ud, hvilket fremgår af FIGUR 3.17 og FIGUR 3.18.



FIGUR 3.17 Simulerede koncentrationsprofiler for en fladekilde (a) og en punktkilde (b) af bentazon i 2021 med input koncentrationer på hhv. 0,1 µg/l og 100 µg/l. De hvide linje viser strømningsfeltet (se også appendiks 5)

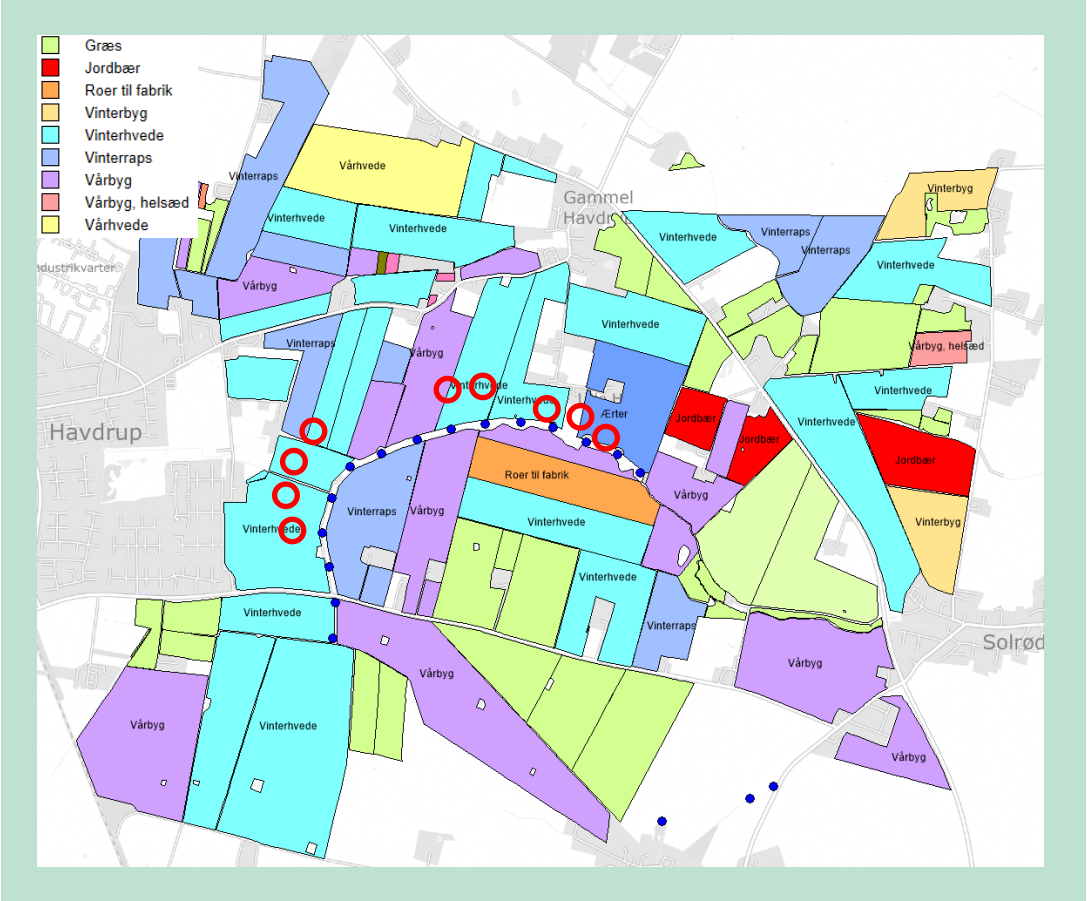


FIGUR 3.18 En illustration af den rumlige variation af koncentrationerne under en fladekilde (til venstre) og en punktkilde (til højre), fra Miljøprojekt 1502, 2013

Mens modelresultaterne viser, at der for fladekilden ses store vertikale variationer, men ingen horisontale variationer, er der variationer i alle dimensioner under en punktkilde (se FIGUR 3.18). Det betyder, at placeringen af en nedstrøms boring, bliver meget afgørende for hvilken koncentration, der måles i boringen.

På flere af de store kildepladser er indvindingsboringerne placeret inden for få hundrede meter fra hinanden og indvinder fra samme opland med et vis overlap i indfangningsradius. Når der i

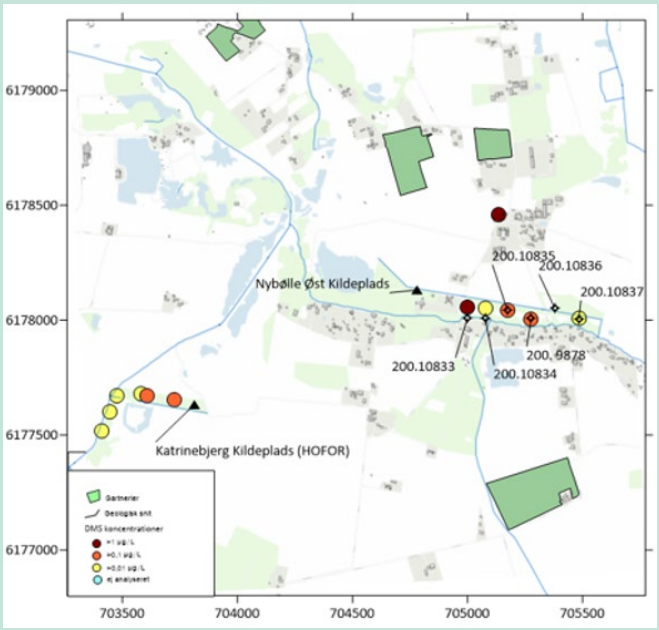
disse kildepladser ses store forskelle i pesticidbelastning af de enkelte boringer, kan dette tyde på at der er tale om påvirkning fra en punktkilde eller en fladekilde med et lille areal (såsom en jordbærmark), som typisk resulterer i en forholdsvis smal fane der kan påvirke enkelte boringer. I FIGUR 3.19 er vist de dyrkede marker i 2014 i området omkring Havdrup, hvor der er konstateret DMS i flere indvindingsboringer. DMS kan stamme fra dyrkning af jordbærmarker, som i dette område, kun udgør en mindre del i forhold til det samlede dyrkede areal. Der er tale om et øjebliksbillede, men det illustrerer arealer, hvor der dyrkes korn i forhold til arealer, hvor der dyrkes jordbær. De påvirkede boringer er markeret med en rød ring. I Havdrup er de østligste boringer, dem der har de højeste koncentrationer, op til en faktor 10 højere end kildepladsens vestlige boringer (se også Appendiks 6).

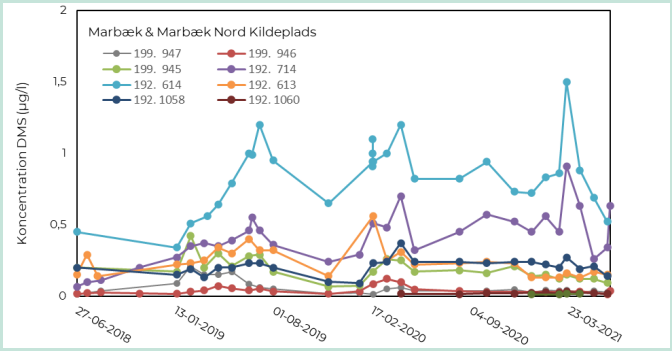


FIGUR 3.19 Anvendelsen af marker i 2014 i området omkring Havdrup, hvor der er konstateret DMS i indvindingsboringerne

Flere af de undersøgte cases, hvor man har identificeret kilden til forureningen, underbygger denne indikator. Dette fremgår i nedenstående tabel og i appendiks 6. Tabellen giver også eksempler, hvor indikatoren anvendes uden, at der er sikkerhed for, at forurening skyldes en punktkilde for at eksemplificere de gråzoner, der ofte vil forekomme ved anvendelse af indikatorerne.

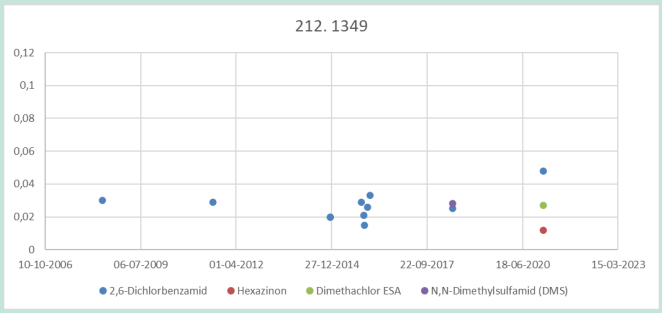
TABEL 3.3 Eksempler på cases. Se også appendiks 6

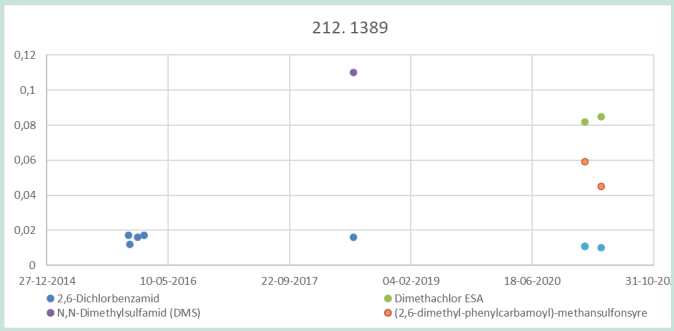
Kort beskrivelse af observationen	Forureningskilden	Sikkerhed i vurdering
Nybølle (se Appendiks 6, 11)		
En række boringer er påvirket med bl.a. høje koncentrationer af DMS, mens naboboringerne er upåvirket. Pumpetests viser stor indflydelse på koncentrationsniveauet i boring 200.10833 og 200.10834 som formentlig er påvirket af en punktkilde eller en mindre fladekilde i nærheden. 	Der er ikke bekræftet en punktkilde på trods undersøgelser af nærtliggende potentielle punktkilder	Det er ikke bekræftet at forureningen skyldes punktkilde
Agersø (se Appendiks 6, afsnit 2)		
Indvindingsboring 219.166 er forurenet med bl.a. CTA og DMS. Nærliggende boring B101, ca. 30 meter derfra og filtersat i samme magasin, er ikke påvirket med DMS eller CTA.	Der er identificeret en punktkilde med CTA og DMS ca. 200 meter fra indvindingsboringerne.	Høj, der er i projektet udført opsporingsarbejde af alle potentielle punktkilder i oplandet. Punktkilden ligger opstrøms indvindingsboringen.
Marbæk (se Appendiks 6, afsnit 12)		
Kildepladsen består af en række indvindingsboringer med en indbyrdes afstand på ca. 200-300 meter. Flere af boringerne er påvirket med DMS (over en strækning på ca. 400 meter). Justering af indvindingsmængde på de påvirkede boringer har dog resulteret i store ændringer i koncentrationen af DMS i de nærliggende boringer, hvilke tyder på, at der er tale om en forholdsvis smal forureningsfane.	Der er konstateret meget kraftig forurening med DMS under og nedstrøms en jordbærmark i tilknytning til en maskinstation. Begge kilder bidrager sandsynligvis til fund.	Høj, der er i projektet udført opsporingsarbejde af alle potentielle punktkilder i oplandet, og eneste bekræftet kilde er jordbærmarken og den tilknyttede maskinstation, som også ligger direkte opstrøms de påvirkede indvindingsboringer



Slimminge (se Appendiks 6, afsnit 1)

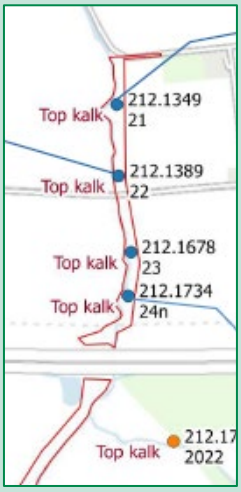
HOFORs kildeplads i Slimminge består af en række boringer med en indbyrdes afstand på ca. 200-300 meter. Ved sammenligning mellem boringerne 212.1389 og 212.1349, som ligger ca. 150 meter fra hinanden, observeres markant højere koncentrationer af dimetachlor ESA i 212.1349 (0,085 µg/l vs. 0,03 µg/l). Det tyder på påvirkning fra en forureningsfane.





Der er blevet identificeret en punktkilde ca. 800 meter fra kildepladsen med høje niveauer af dimetachlor OA og ESA. Punktkildens omfang er endnu ikke fuldstændigt kortlagt, men indledende vurderinger viser, at den kan bidrage med ca. 15-40 % af det konstaterede indhold på kildepladsen. Det er dog sandsynligt, at der også er bidrag fra fladekilder i området beliggende mellem punktkilden og boringerne.

Middel. Eneste mulig punktkilde er identificeret. Det er dog sandsynligt, at nogle af kildepladsens boringer også er påvirket fra de dyrkede arealer.



3.6 Indikator 6

Samme stof genfindes i varierende koncentrationer i en indvindingsboring

Denne indikator kan pege på, at fund i en indvindingsboring stammer fra en **punktkilde.**

Nedenstående overvejelser skal inddrages i vurderingen:

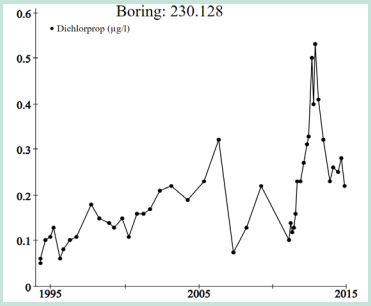
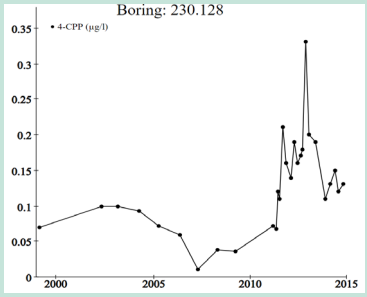
- Er variationen betydelig og ikke resultat af analyseusikkerheder? Som udgangspunkt skal der være tale om mindst en halv størrelsesorden forskel.
- Har indvindingsmængden fra boringen været stabil? Ændringer i indvindingsmønsteret kan også påvirke variationen i de fund, der er i en aktiv indvinding.
- Er der tale om en reel tidsserie eller er det først for nyligt blevet analyseret for det specifikke stof? Såfremt der kun for nylig er analyseret for stoffet/stofferne, er denne indikator svag.

3.6.1 Baggrund, forudsætninger og cases

Jf. Miljøprojekt nr.1502 vil der på grund af, at grundvandets strømningsretning kan variere med tiden, kunne observeres varierende koncentrationer af et pesticid i en boring, der ligger nedstrøms en specifik punktkilde. De specifikke stoffer, der optræder, er dog sandsynligvis de samme, når de stammer fra en punktkilde. Modelleringer har vist, at dette ikke gælder fladekilder, hvor variationen i koncentrationer (som følge af tidslige variationer i anvendelsen) kun ses i terrænære filtre, mens dybere filtre viser en mere konstant koncentration af et specifikt stof.

I nedenstående tabel er der beskrevet en case, der underbygger denne indikator. Den ene case stammer fra Miljøprojekt nr. 1502 og tager udgangspunkt i en GRUMO-boring på Samsø. Her ses der bl.a. en stærk varierende koncentration af bentazon i boringen.

TABEL 3.4 Eksempler på cases. Se også appendiks 6

Kort beskrivelse af observationen	Forureningskilden	Sikkerhed i vurdering
Skelstofte (se Appendiks 6, afsnit 4)		
I indvindingsboringer på Skelstofte er der over en periode fra 1995 frem til 2015 påvist dichlorprop og 4-CPP i indvindingsboring 230.138 i varierende koncentrationer.  	Der er identificeret en punktkilde nord for indvindingsboringen	Høj: Punktkilden er bekræftet som kilden til den påviste forurening pba. flere undersøgelser, opsporingsarbejdet i hele området og grundvandsmodel

3.7 Indikator 7

Variation i hvilke specifikke stoffer, der optræder over tid i en indvindingsboring

Denne indikator kan pege på, at fund i en indvindingsboring stammer fra en **fladekilde.** Denne indikator indgik også i Miljøprojekt nr. 1502. Indikatoren skal anvendes ved fund i en boring over en længere periode, helst over 10 år, netop for at kunne se et skifte i pesticider.

Nedenstående overvejelser skal inddrages i vurderingen:

- Er mønsteret det samme i de nærliggende indvindingsboringer? Jo mere entydigt et skift i hvilke stoffer, der optræder over tid ses, jo stærkere er indikatoren.
- Er der tale om en reel tidsserie, eller er der først for nyligt blevet analyseret for nogle af stofferne?
- Er mønsteret det samme i flere på hinanden efterfølgende prøvetagninger, således at man kan se aftagende koncentrationer af visse stoffer, og tiltagende koncentrationer af andre? Dette vil også styrke vurderingen i forhold til indikatoren.
- Særligt for BAM ses der i mange boringer faldende koncentrationer af BAM i dag, mens der i samme boringer træffes DMS.
- Hvilke stoffer er der tale om, hvilken anvendelsesperiode har de haft, og forventes de at være nogenlunde lige mobile, så de ikke forsinkes i forskellige grad i deres transport igennem jordlagene?

3.7.1 Baggrund, forudsætninger og cases

En fladekilde vil typisk give varierende input af hvilke specifikke stoffer, der optræder over tid. Dette skyldes formentlig, at forskellige pesticider anvendes forskellige år eller i forskellige sæsoner, og dermed udvaskes på forskellige tidspunkter. Dette gælder primært for meget mobile stoffer, hvor retardationen ikke spiller en særlig stor rolle. I modsætning hertil er udvaskningen fra punktkilder mere konstant med mindre, der ændres på nedsivningsforholdene omkring punktkilden.

Forskellig sammensætning af stoffer er særligt tydeligt i LOOP tidserierne både i dataserier fra 2003 og i de nye data fra LOOP prøvetagning i forbindelse med nærværende projekt. I nedenstående tabel fremgår det, at der i de prøvetagne LOOP-boringer nu er sket en ”erstatning” af de påviste stoffer. Der påvises ikke længere nitrophenol, phenoxysyrer, bentazon og triaziner, mens der i stedet for er observeret DPC og MDPC i boringerne. Det skal dog bemærkes, at det er sandsynligt, at DMS, DPC og MDPC også fandtes i boringerne tidligere end 2007, idet de ikke var en del af analyseprogrammet. Fraværet af de tidligere påviste stoffer nitrophenol, phenozxysyrer, bentazon og triaziner støtter dog hypotesen om tidsforskudt udvaskning, og dermed kan en variation i hvilke stoffer, der påvises i en boring over tid, fortsat betegnes som indikator på en fladekilde, især når der foreligger analyser for en længere periode.

TABEL 3.5 LOOP-boringer med fund i 2021 sammenlignet med evt. tidligere fund (fra appendiks 3)

DGU nr.	Stof i 2021	Tidligere fund af stoffer	Antal fund	Koncentrationsinterval
40.868	DPC (0,058 µg/l)	Triaziner (1 stk.) Bentazon 4-nitrophenol	1 4 1	0,013 µg/l 0,013-0,028 µg/l 0,013 µg/l
48. 957	DMS (0,077 µg/l)	Triaziner (1 stk.) 4-nitrophenol Metribuz-desam-diket Diuron	1 1 2 1	0,055 µg/l 0,018 µg/l 0,018-0,023 µg/l 0,011 µg/l
48. 960	DMS (0,39 µg/l)	4-nitrophenol Metribuz-desam-diket AMPA	1 1 1	0,023 µg/l 0,16 µg/l 0,01 µg/l
159. 941	DPC (0,031 µg/l)	Triaziner (4 stk.) MCPP Glyphosat	47 1 1	0,01-0,123 µg/l 0,024 µg/l 0,02 µg/l
159. 956	DPC (0,025 µg/l)	Triaziner (16 stk.) BAM Bentazon Isoproturon	96 20 4 1	0,01-0,39 µg/l 0,01-0,13 µg/l 0,01-0,011 µg/l 0,018 µg/l
159. 958	DPC (0,025 µg/l)	Triaziner (2 stk.)	9	0,01-0,24 µg/l
159. 961	DPC (0,13 µg/l) MDPC (0,08 µg/l)	Triaziner (3 stk.) BAM Glyphosat AMPA Bromoxynil	42 1 1 1 1	0,01-0,07 µg/l 0,03 µg/l 0,02 µg/l 0,05 µg/l 0,05 µg/l
159. 963	DPC (0,097 µg/l) MDPC (0,06 µg/l)	Triaziner (3 stk.) Bentazon Metamitron	5 3 1	0,01-0,24 µg/l 0,005-0,04 µg/l 0,01 µg/l
165. 285	DMS (2,4 µg/l)	4-CPP 4-nitrophenol Metribuz-desam-diket	1 1 1	0,063 µg/l 0,019 µg/l 0,021 µg/l
165. 288	DPC (2,2 µg/l) MDPC (0,41 µg/l) DMS (0,53 µg/l)	4-nitrophenol	3	0,014-0,041 µg/l
230. 227	DPC (2,7 µg/l) MDPC (0,45 µg/l)	4-nitrophenol	2	0,031-0,099 µg/l
230. 261	DPC (0,085 µg/l) MDPC (0,03 µg/l)	4-nitrophenol Dichlorprop MCPP	1 2 1	0,014 µg/l 0,013-0,02 µg/l 0,02 µg/l

Der er umiddelbart ikke nogen cases, hvor denne indikator kan illustreres i indvindingsboringer med undtagelse af en række cases vedr. BAM og DMS, som præsenteres i afsnit 3.9 og 3.10 .

3.8 Indikator 8

Flere fund af phenoxysyrer og deres nedbrydningsprodukter i koncentrationer over 0,1 µg/l (dog ikke chlorphenoler) i en indvindingsboring

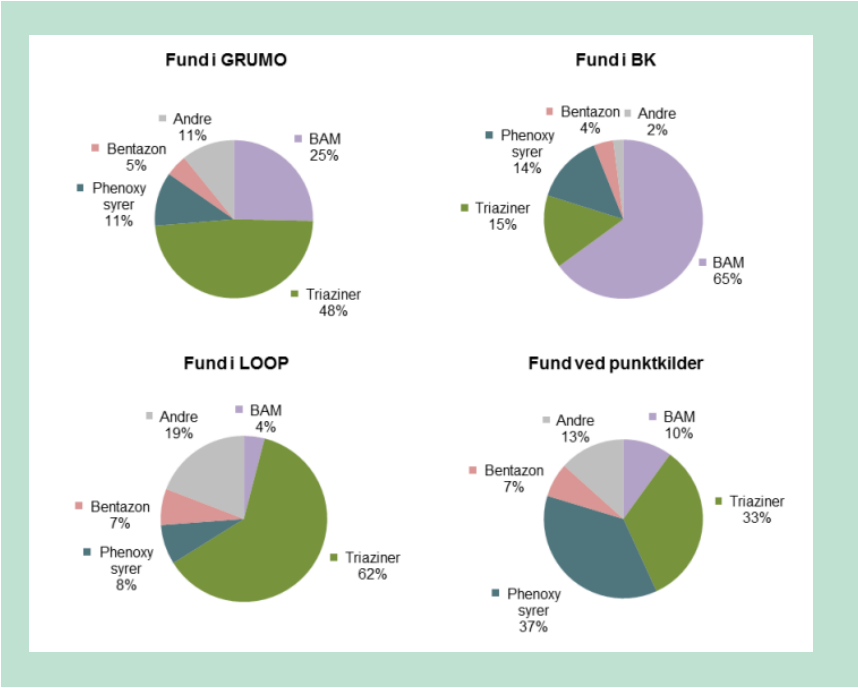
Denne indikator kan pege på, at fund i en indvindingsboring stammer fra en **punktkilde.**

Nedenstående overvejelser skal inddrages i vurderingen:

- Fund af moderstoffer i dybe filtre kan være tegn på, at boringskonstruktionen er utæt. Det anbefales at sikre boringens tilstand inden, at der igangsættes arbejde vedr. opsporing af potentielle punktkilder.
- Chlorphenoler kan have andre kilder end landbrug.
- Koncentrationsniveauer kan variere, hvis der er tale om indvindinger, som er meget større end 80.000 m^3/år, idet fortynding kan resultere i koncentrationer lavere end 0,1 µg/l.
- Er mønsteret det samme i de nærliggende indvindingsboringer? Såfremt der er en variation mellem boringer, som er placeret i nærheden af hinanden, kan dette være tegn på, at en eller flere boringer kan være påvirket af en forureningsfane.
- Er mønsteret det samme i flere på hinanden efterfølgende prøvetagninger? Dette styrker vurderingen i forhold til indikatoren. Hvis der er tale om et enkelt fund, som ikke genfindes, er indikatoren mindre værd.
- Ligger der potentielle punktkilder inden for en afstand på ca. 1 km, som erfaringsmæssigt kan være kendetegnende for længden af en forureningsfane med pesticider? Dette kan medtages såfremt, at koncentrationerne ligger lige under den angivne grænse og dermed styrke indikatoren, hvis der findes en nærliggende punktkilde

3.8.1 Baggrund, forudsætninger og cases

Denne indikator indgik også i Miljøprojekt nr. 1502, 2013 på baggrund af en statistisk bearbejdning af data fra 2013, som er vist på FIGUR 3.20



FIGUR 3.20 Fordelingen af samtlige fund over detektionsgrænsen fordelt på pesticidgrupperne triaziner og phenoxysyrer, enkeltstofferne bentazon og BAM samt øvrige enkeltstoffer i de forskellige datasæt (Miljøprojekt 1502, 2013)

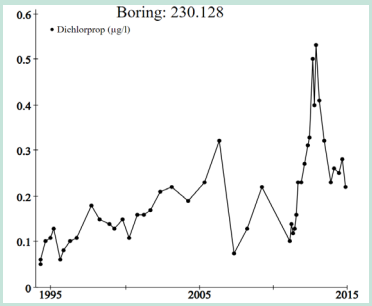
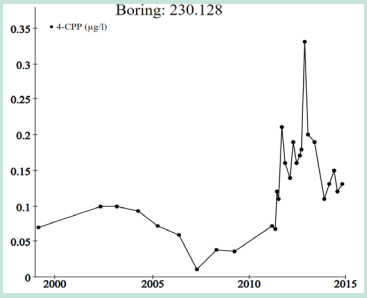
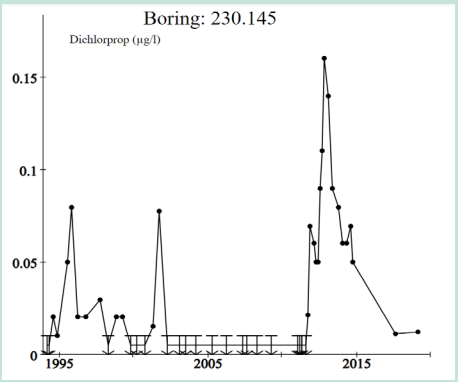
Samme øvelse er gentaget i 2021. Her ser man, at der ikke længere findes phenoxysyrer i LOOP-boringer, som må anses at være repræsentative for fladekilder, mens der træffes høje indhold af phenoxysyrer ved punktkilder, som vist af nedenstående tabel. Desuden ses der phenoxysyrer kun i enkelte GRUMO-indtag i 2021 og i mindre grad i boringskontrollen 2021 (se appendiks 2).

TABEL 3.6 Fund af phenoxysyrer i datasæt fra 2021

GRUMO Standatkode_stofnavn	Indtag, antal testede	Pct. fund	Pct. >0,1 µg/l	Pct. >1 µg/l	Pct. >10 µg/l
4512_Mechlorprop	1043	1,2	0,4	0,2	0,0
4510_Dichlorprop	1043	1,1	0,3	0,0	0,0
0410_4-CPP	1043	0,4	0,2	0,2	0,0
3125_2-(2,6-dichlorphenoxy)propionsyre (2,6-DCPP)	1043	0,4	0,2	0,0	0,0
REG punktkilde, ved kilden Standatkode_stofnavn	Prøver, antal testede	Pct. fund	Pct. >0,1 µg/l	Pct. >1 µg/l	Pct. >10 µg/l
4512_Mecoprop	1224	18,0	13,6	5,6	2,3
410_4-CPP	1224	14,8	11,4	5,2	1,3
4510_Dichlorprop	1224	13,0	9,2	4,8	1,8
3125_2-(2,6-dichlorphenoxy)propionsyre (2,6-DCPP)	1222	7,5	5,4	2,5	0,7

Et par cases, hvor denne indikator har fundet anvendelse, er vist i nedenstående tabel og i appendiks 6. Tabellen giver også eksempler, hvor indikatoren anvendes, hvor det ikke vides om, forurening skyldes en punktkilde for at eksemplificere de gråzoner, der ofte vil forekomme ved anvendelse af indikatorerne.

TABEL 3.7 Eksempler på cases med fund af phenoxysyrer. Se også appendiks 6

Kort beskrivelse af observationen	Forureningskilden	Sikkerhed i vurdering
Skelstofte (se appendiks 6, afsnit 4)		
I indvindingsboringer på Skelstofte er der over en periode fra 1995 frem til 2015 påvist dichlorprop og 4-CPP (over/omkring 0,1 µg/l) i indvindingsboringer 230.128 og 230.145   	Der er identificeret en punktkilde nord for indvindingsboringen	Høj: Punktkilden er bekræftet som kilden til den påviste forurening pba. flere undersøgelser, opsporingsarbejdet i hele området og grundvandsmodel
Åbo (se Appendiks 6, afsnit 6)		
I flere af indvindingsboringer på Åbo kildeplads træffes der indhold af MCPP og dichlorprop i store dybder i lave koncentrationer (>0,05µg/l). I flere af boringer i området påvises phenoxysyrer. Flere undersøgelser har peget på en losseplads syd for kildepladsen som en mulig punktkilde	Der ligger en losseplads opstrøms kildepladsen, som kan være en potentiel punktkilde samt flere andre landbrugsejendomme	Ringe. Der er ikke fundet særlige høje pesticidkoncentrationer ved punktkilden. Dog er det muligt at forureningen allerede er udvasket. Hydrogeologiske data understøtter hypotesen om en punktkildeforurening

4-CPP
+ BAM
+ DMS
88.969
88.169
88.673
88.541
88.1490
88.573
88.674
88.572
4-CPP
+Dichlorprop
+MCPP
+DMS
4-CPP
+Dichlorprop
+MCPP
88.1580
88.1491

3.9 Indikator 9

Fund af DMS i en indvindingsboring i område uden landbrugsmæssig anvendelse

Denne indikator kan pege på, at fund i en indvindingsboring stammer fra en **fladekilde.** Dette er typisk områder, hvor der ikke anvendes pesticider i forbindelse med dyrkning af afgrøder på markarealer. Det kan således være bebyggede områder, hvor der er anvendt sprøjtemidler til ukrudtsbekæmpelse på befæstede arealer, malede træoverflader, hvor der er anvendt biocider i træbeskyttelse mm.

Nedenstående overvejelser skal inddrages i vurderingen:

- Har boringen tidligere været påvirket af andre "by"-pesticider, eksempelvis BAM? Selvom stofferne ikke har samme anvendelse, har de ofte været anvendt i samme områder (f.eks. BAM fra anvendelse på befæstede og DMS fra malede træbygninger).
- Er der bebyggede område, hvor der for nyligt har været landbrugsområde? Hvis dette er tilfældet, skal der sandsynligvis også ses på den landbrugsmæssige anvendelse og dermed om der kan være en punktkilde i forbindelse hermed (f.eks. tidligere landbrug), eller om der kan være fladekildebelastning fra afgrøder.
- Ligger der potentielle punktkilder inden for en afstand på ca. 1 km som erfaringsmæssigt kan være kendetegnende for længden af en forureningsfane med pesticider og er der samtidig tale om en større indvinding? Hvis dette er tilfældet, kan der også være tale om en påvirkning fra en punktkilde.

3.9.1 Baggrund, forudsætninger og cases

DMS konstateres overordnet set hyppigere i bebyggede områder end stoffer, som hovedsageligt anvendes som landbrugspesticider, (f.eks. DPC fra chloridazon). I hver tredje indvindingsboring, som er placeret i et område med mere end 50 % bebyggelse, konstateres der fund af DMS. Til sammenligning er det kun i 10 % af boringerne i bebyggede områder, hvor der konstateres DPC (se afsnit 2.6). Fund af DMS i bebyggede områder er ligeledes oftere i højere koncentrationer end for DPC. Mere end halvdelen af fundene med DMS, som konstateres i indvindingsboringer i områder med mere en 50 % bebyggelse, er i koncentrationer på højere end 0,05 µg/l.

3.10 Indikator 10

BAM og DMS påvises i samme boring i beliggende nær bebyggede områder i lave koncentrationer, eller der påvises DMS i en boring, der tidligere har været påvirket af BAM

Fund af BAM og/eller DMS i en indvindingsboring nær bebyggede områder i lave koncentrationer, er indikator på en **fladekilde** fra ikke landbrugsmæssig anvendelse**.**

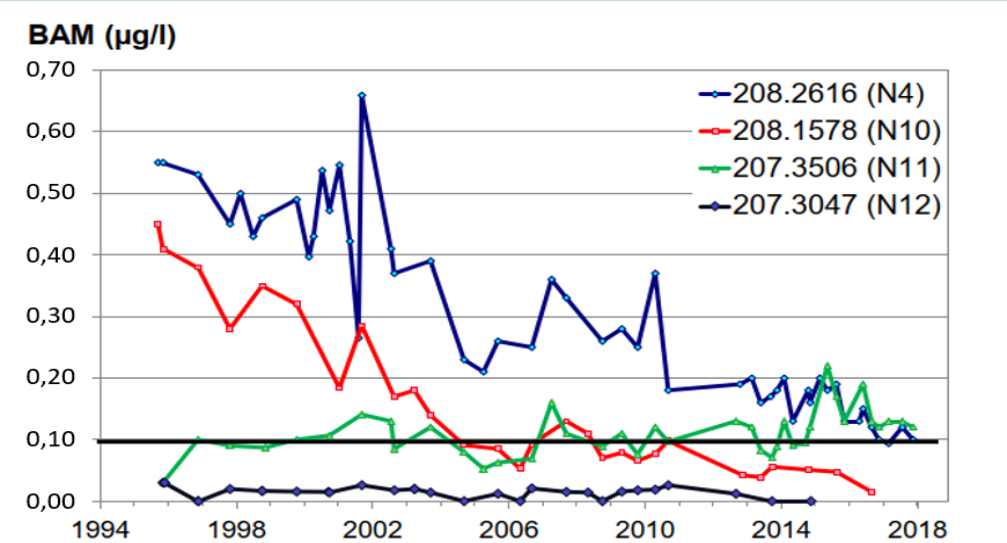
Nedenstående overvejelser skal inddrages i vurderingen:

- BAM og DMS har ikke haft samme anvendelse, men begge pesticider har ofte været anvendt i byområder. BAM (dichlobenil) har været anvendt til bekæmpelse af ukrudt og DMS (tolylfluanid) som biocider i træoverflader (bygninger, skure, osv.). Det vil sige typiske bymæssige fladekilder.
- Ved meget små indvindinger (5000-10.000 m^3/år) kan fladebelastning fra bebyggede område resultere i koncentrationer over detektionsgrænsen, hvis boringen er beliggende i byområdet og dermed kan koncentrationsniveauerne være høje.

3.10.1 Baggrund, forudsætninger og cases

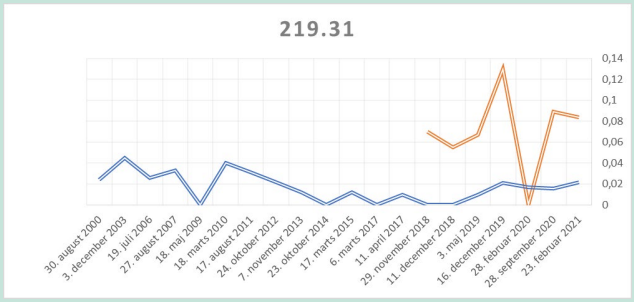
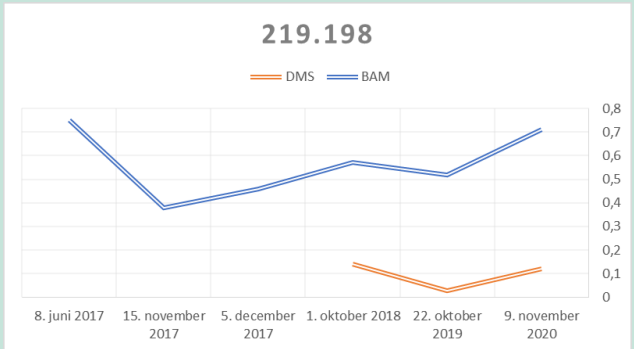
Indikatoren er en justering af den tidligere indikator fra Miljøprojekt, hvor fund af BAM i lave niveauer var en indikator på en fladekilde. Billedet for fund af BAM i landbrugsområder i forhold til byområder ligner mønsteret for DMS. I indvindingsboringer, der er placeret i landbrugsområder, konstateres der BAM i ca. 9 % af boringerne, mens det er i mere end hver fjerde boring, der er placeret i bebygget område. BAM har været anvendt i store mængder i forbindelse med dyrkning af frugt/bær, gårdspladser/befæstede arealer/indkørsler i landområder, men det tyder på, at det er den bymæssige anvendelse, der er den største årsag til fund af BAM i indvindingsboringer. Derfor holder antagelsen fra 2013 om, at fund af BAM ofte kan henføres til en fladekilde i byområder. Se også afsnit 3.2.

Anvendelsen af dichlobenil ophørte i 1996. Data fra boringskontrollen viser, at BAM koncentrationer toppede omkring år 2000 og er stærkt faldende siden da. Et eksempel på denne tendens er illustreret i FIGUR 3.21. Dette betyder, at man kan forvente, at boringer som har været påvirket af BAM, snart ikke længere vil være forurenet med BAM. Til gengæld viser flere cases, at mange af disse boringer i dag er påvirket med DMS, hvilket understøtter hypotesen bag denne indikator. Flere case-eksempler er opsummeret i
TABEL 3.8.
.



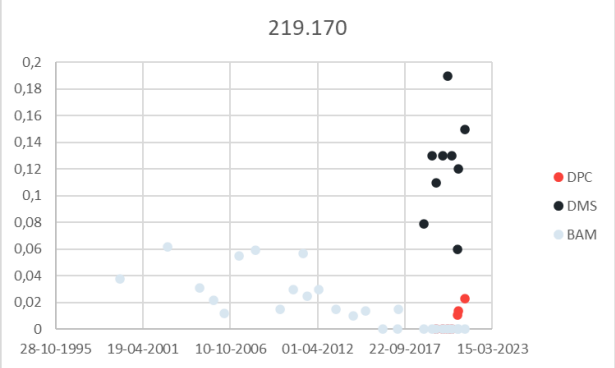
FIGUR 3.21 Udvikling i BAM koncentrationer over tid på Hvidovre vandværk (Kilde: modificeret fra HOFOR)

TABEL 3.8 Cases med fund af BAM og DMS. Se også appendiks 6

Kort beskrivelse af observationen	Forureningskilden	Sikkerhed i vurdering
Agersø (se Appendiks 6, afsnit 2)		
Der er påvist indhold af DMS i indvindingsboring 219.31, som ligger i udkanten af Agersø By. I samme boring har der tidligere været påvist BAM. Samme stoffer er påvist i nærliggende GRUMO-boring 219.198, hvilket også understøtter hypotesen om fladepåvirkning. Boring 219.31 er en lille indvinding med 3-7.000 m^3/år  	Der er rimelig sikkerhed for, at der ikke findes en punktkilde, der kan påvirke denne indvindingsboring, med baggrund i et opsporingsprojekt på hele opland samt strømningsretningen.	Høj, der er i projektet udført opsporingsarbejde af alle potentielle punktkilder i oplandet.

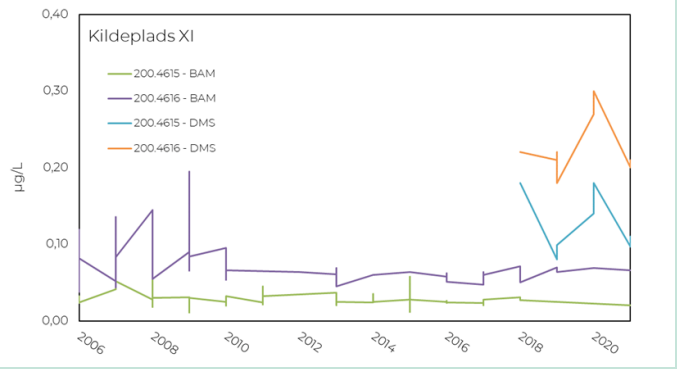
Omø (se Appendiks 6, afsnit 3)

Boring 219.170 er beliggende i et sommerhusområde i det sydlige del af øen. Boringen har frem til 2014 været påvirket med lave indhold af BAM, som i dag har aftaget. I boringen påvises der i dag DMS på til 0,2 µg/l. Boringen indvinder ca. 5000 m^3/år. Der er også påvist spor af DPC, som vurderes at stamme fra de nærliggende marker.	Der er rimelig sikkerhed om at der ikke findes en punktkilde, der kan påvirke denne indvindingsboring, med baggrund i et opsporingsprojekt på hele opland.	Middel. Eneste mulig punktkilde er identificeret. Det er dog sandsynligt, at nogle af kildepladsens boringer også er påvirket fra de dyrkede arealer.



Kildeplads XI (se Appendiks 6, afsnit 9)

Kildeplads XI indvinder fra 4 boringer i nærheden af et byområde. I 2018 er der blevet påvist koncentrationer af DMS i indvindingsboringer tilhørende Kildeplads XI i Ballerup, der overstiger Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie med op til 4,6 gange. I samme boringer er der siden 1999 været spor af BAM, som stedvist overstiger grundvandskvalitetskriteriet. Der er ikke påvist andre enkeltpesticider end BAM i de fire indvindingsboringer. BAM-koncentrationerne fluktuerer stabilt omkring grundvandskvalitetskriteriet på 0,1 µg/l, hvorfor der er en indikation på, at forureningen stammer fra en fladekilde.	Der er ikke kendskab til punktkilder i området	Ringe. Der er ikke udført opsporing af punktkilder i området. Dog er der heller ikke tegn på, at der tidligere har været jordbærmarker i området i og omkring kildepladsen, hvorfor en punktkildeforurening ikke forventes i området.



3.11 Faktorer til vurdering af fund af DMS i landbrugsområder

Når der konstateres fund af DMS i en indvindingsboring i et område, hvor der har været dyrket afgrøder med anvendelse af tolylfluanid, kan det være vanskeligt at vurdere, hvorvidt det skyldes en fladekilde og/eller en punktkilde. Der er en række komplicerende faktorer, der skal tages med i den samlede vurdering sammen med de øvrige indikatorer. I sådanne områder kan det ofte være svært at konkludere noget i forhold til fund før, der er gennemført opsporende forureningsundersøgelser af potentielle punktkilder i oplandet.

Komplicerende faktorer, der bør inddrages:

- Den regelrette anvendelse af tolylfluanid, f.eks. kan være i forbindelse med dyrkning af bær og frugt, kan forårsage højere input koncentrationer end mere traditionelle fladekilder.
- Modelkørsler viser, at det kan være vanskeligt at skelnen mellem punkt- og fladekilder, da erfaringer med inputkoncentrationerne ofte er ens for de to kildetyper.
- Dyrkning af jordbærmarker sker samme sted i 3 år, hvor efter dyrkningen flyttes til andre arealer, mens der ikke er omdrift ved frugtplantager, som derved er placeret samme sted i en årrække.
- I nærheden af de dyrkede marker, vil der være en landbrugsdrift, gartneri eller andet, som har håndteret pesticiderne. Her vil der med en vis sandsynlighed være en potentiel punktkilde (f.eks. påfyldnings- og vaskeplads)

3.11.1 Baggrund, forudsætninger og cases

Den regelrette anvendelse af tolylfluanid, hvilket f.eks. kan være i forbindelse med dyrkning af bær og frugt kan føre til en fladebelastning. Ofte er arealet af en jordbærmark mindre end arealer, hvor der f.eks. dyrkes kornafgrøder. I jordbruget vil man normalt rotere rundt med de fleste af afgrøderne år for år (sædskifte) for at beskytte dem mod skadedyr og svampeangreb. Det er især enårige afgrøder, der flyttes i sædskifte. Der findes en række flerårige afgrøder, som jordbær og græs m.fl., der står få år på samme areal, og så er der bærbuske, frugttræer, juletræer og tilsvarende, der står mange år på samme areal.

Angående jordbær er formålet med sædskifte, forebyggelse mod sygdomme og skadedyr, hvilket tilrådes hvert 5-6 år. Af hensyn til visnesyge bør man blandt andet undgå lucerne, kartofler og korsblomstrede afgrøder i sædskiftet. Det vil sige, at man typisk har jordbær på samme areal 3 år ad gangen, og så vender man tilbage, når der er gået 5 til 6 år uden jordbær. Historisk set har det ikke været mange hektar med jordbær på den enkelte bedrift, og de har måske været cirkuleret rundt på tre til fire faste arealer på skift.

Så selvom dyrkningen kan være mere intensiv på jordbærmarker, så forekommer det i kortere perioder i forhold til marker med kornafgrøder.

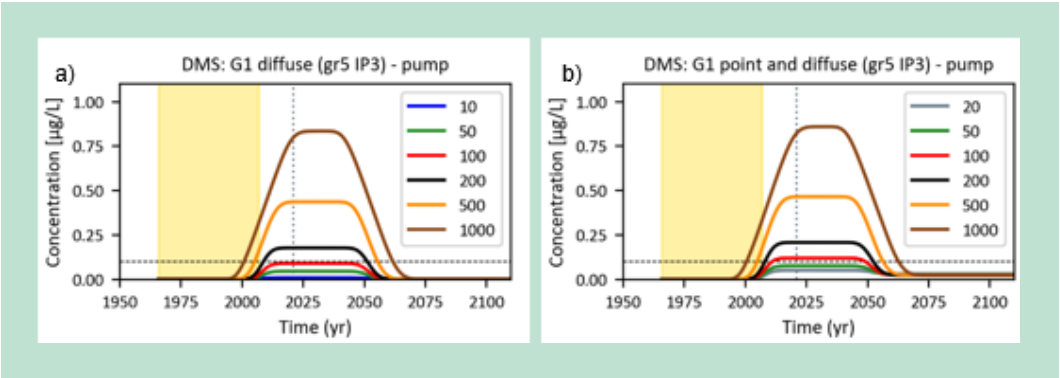
Dyrkning af bær og frugt udgør kun en mindre del i forhold til de samlede dyrkede arealer i Danmark. Det drejer som om ca. 1 % af de dyrkede arealer i Danmark, som er frugt og bær avl (se afsnit 2.6). Udviklingen af dyrkede arealer med frugt og bær i Danmark har kun ændret sig en smule igennem årene. Dette er ligeledes vist i afsnit 2.6, hvor de dyrkede arealer er fordelt på de fem regioner. Her fremgår det, at det er i Region Syddanmark og Region Sjælland, hvor der har været og fortsat dyrkes flest arealer med gartneriafgrøder.

Erfaringer fra bl.a. en case i Marbæk viser, at aftrykket fra en jordbærmark, kan have samme koncentrationsniveauer, som der konstateres ved typiske punktkilder såsom påfyldning- og vaskepladser. Det er fortsat usikkert, hvorvidt det skyldes dyrkningen på marken eller der kan være sket spild i forbindelse med påfyldning af tolylfluanid i marken. Dette vil med stor sandsynlighed aldrig kunne afgøres.

Tolylfluanid har også været anvendt i forbindelse med dyrkning af frugt, som ofte sker på plantager uden omdrift. Det vil sige, at der foregår dyrkning på de samme arealer over en lang årrække.

Driften, som har stået for håndtering af tolylfluanid i forbindelse med dyrkning, vil ofte ligge i nærheden af markerne. Derfor vil der også være en potentiel punktkilde her såfremt midlerne har været håndteret af selve driften. Dette kan være påfyldnings- og vaskepladser, oplag mm.

Der er udført en række modelberegninger, hvor betydning af fladekilder i nærheden af punktkilder er undersøgt. Resultaterne er illustreret af FIGUR 3.22 og er yderligere diskuteret i appendiks 5. Figuren viser, at når der ligger en punktkilde i umiddelbar nærhed af en fladekilde, er det fladekilden der er afgørende for de resulterende koncentrationer, hvis fladekilden er større end 100 meter i strømningsretning. Dette gælder både moniterings- og indvindingsboringerne.



FIGUR 3.22 Gennembrudskurver for DMS i en indvindingsboring for (a) en diffuse kilde af forskellige størrelser (længde i m) og (b) for kombinationen af fladekilde i forskellige størrelser (længde i m) som indeholder en punktkilde på 10 meter

Dette gør det meget svært at skelne, om et fund i en indvindingsboring stammer primært fra den regelret anvendelse på de dyrkede bær/frugt arealer eller fra håndtering af pesticiderne i den nærliggende ejendom (punktkilde). Punktkildens andel i påvirkning af indvindingsboringen vil dog stige med tiden, idet udvaskning fra punktkilden må forventes at være langsommere end fra de dyrkede arealer. For DMS vil dette indtræffe omkring 2050 i det modellerede scenarium.

Der er observeret flere fund af DMS i forbindelse med dyrkning af jordbær. Dette ses bl.a. i de to cases fra Marbæk og Havdrup (se appendiks 6). I det følgende beskrives de to cases, hvor forurening med DMS sandsynligvis kan henføres til en jordbærmark.

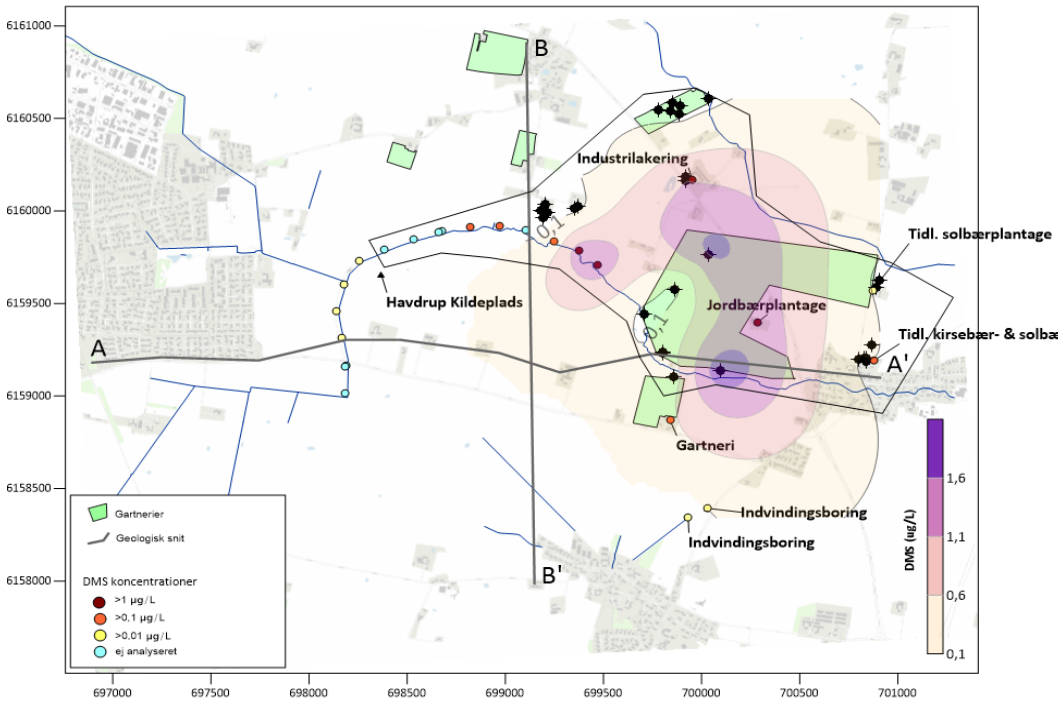
TABEL 3.9 Cases med fund af DMS i nærheden af jordbærmark

Kort beskrivelse af observationen	Forureningskilden	Sikkerhed i vurdering
Marbæk (se Appendiks 6, afsnit 12)		
Kildepladsen består af en række indvindingsboringer med en indbyrdes afstand på ca. 200-300 meter. Flere af boringerne er påvirket med DMS (over en strækning på ca. 400 meter). Justering	Der er konstateret meget kraftig forurening med DMS under og nedstrøms en jordbærmark. Der er dog også bidrag	Høj. Der er i projektet udført opsporingsarbejde af alle potentielle punktkilder i oplandet, samt grundige undersøgelser af jordbærmarken, som ligger opstrøms indvindingsboringerne

af indvindingsmængde på de påvirkede boringer har dog resulteret i store ændringer i koncentrationen af DMS i de nærliggende boringer, hvilke tyder på at der er tale om en forholdsvis smal forureningsfane.	fra den tilhørende punktkilde (en maskinstation i tilknytning til marken).	

Havdrup (se Appendiks 6, afsnit 7)

HOFORs kildeplads i Havdrup består af en række boringer, som alle er påvirket med DMS. Især de østligste boringer er påvirket med høje koncentrationer på over 1 µg/l på trods af, at der er indvundet nær 100.000 m^3/år fra hver boring, se **FIGUR 3.23**.	Formentlig en nærliggende jordbærmark, hvor der er påvist DMS i jorden. Der er dog ikke påvist niveauer i det primære magasin under jordbærmarken, der kan give anledning til den observerede påvirkning af indvindingsboringerne. De højeste koncentrationer ved jordbærmarken er kun 2 µg/l.	Middel. Der er udført interviews på alle lokaliteter indenfor undersøgelsesområdet og udført undersøgelser af potentielle punktkilder. GEUS har udført undersøgelser i den nærliggende jordbærmark



FIGUR 3.23 Oversigtskort over Havdrup Kildeplads samt påviste DMS-koncentrationer. På figuren fremgår de 5 undersøgte lokaliteter, hvor der er påvist koncentrationer af DMS i det primære grundvandsmagasin, som overstiger Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie. De højeste koncentrationer er påvist ved en tidligere jordbærplantage, hvor man har påvist DMS koncentrationer op til 2,0 µg/l i kalkmagasinet.

3.12 Faktorer til vurdering af fund DPC >0,1 µg/l i landbrugsområder

Når der konstateres fund af DPC i en indvindingsboring i et område, hvor der bl.a. har været roer, og hvor der har været anvendt chloridazon, kan det være vanskeligt at vurdere, hvorvidt det skyldes en fladekilde og/eller en punktkilde. Høje koncentrationer i indvindingsboringer har vist sig at kunne henføres til regelretanvendelse i forbindelse med dyrkning af bl.a. roer.

Der er en række komplicerende faktorer, der skal tages med i den samlede vurdering sammen med de øvrige indikatorer. I sådanne områder kan det ofte være svært at konkludere noget i forhold til fund før der er gennemført opsporende forureningsundersøgelser af potentielle punktkilder i oplandet.

Komplicerende faktorer, der bør inddrages:

- Den regelrette anvendelse af chloridazon, anvendt i forbindelse med dyrkning af roer, kan forårsage højere input koncentrationer end mere traditionelle fladekilder.
- Modelkørsler viser, at det kan være vanskeligt at skelnen mellem punkt- og fladekilder, da erfaringer med inputkoncentrationerne ofte er ens for de to kildetyper.
- Dyrkningen af majs overtog gradvis roer som foderafgrøde fra starten af 1980'erne. Derfor kan der i områder, hvor der i dag dyrkes majs, tidligere være dyrket roer (Miljøprojekt 2172). Der er her geografiske forskelle, hvilket er beskrevet i boks 2.
- Der kan forekomme spild eller i andet i forbindelse med dyrkning i marken, hvilket dog kan være svær at lokalisere på et større areal, og derved ikke udpeges som område med punktkilde.
- I nærheden af de dyrkede marker, vil der være en landbrugsdrift, maskinstation mm, som har håndteret pesticiderne. Her vil der med en vis sandsynlighed være en potentiel punktkilde (f.eks. påfyldnings- og vaskeplads)
- I områder med tidligere saftstationer (typisk inden for 60 km), er der en øget sandsynlighed for, at der har været dyrket sukkerroer, som kan forårsage en fladebelastning samt været tilknyttet en drift med potentielle punktkilder (Miljøprojekt 2172).

3.12.1 Baggrund, forudsætninger og cases

Moderproduktet, chloridazon, har primært været anvendt til ukrudtsbekæmpelse ved dykning af roer, løg (spise- og blomsterløg) og rødbeder. Ifølge Miljøprojekt 2172 viser interviews med landmænd og landbrugskonsulenter, at midler med chloridazon (Pyramin) bl.a. blev anvendt ved såning af roer, således at roerne ikke fik konkurrence af ukrudt ved spiring. Det oplyses desuden, at midlerne ikke var særlig effektive, og at de i stor udstrækning blev erstattet af midler med metamitron (Goltix m.fl.), som var mere bredspektret i forhold til bekæmpelse af ukrudt. I boks 2 er en kort beskrivelse af roedyrkningen i Danmark.

Nedbrydningsproduktet til chloridazon, desphenyl chloridazon (DPC), er som nævnt i appendiks 2 det hyppigst påviste stof i bl.a. LOOP (33,3%), som præsenterer et muligt forureningsniveau lige under dyrkede marker og dermed en potentiel fladekilde. Koncentrationerne af DPC i LOOP var i 2021 op til 2,7 µg/l. I forbindelse med regionernes forureningsundersøgelser af punktkilder, er DPC ligeledes det hyppigst påviste stof, som påvises i op til 66 % af indtagene. I begge datasæt er koncentrationen i ca. hvert 7. indtag over grundvandskvalitetskriteriet. Der er således noget, der tyder på, at både en påvirkning fra en fladekilde og fra en punktkilde kan give høje inputkoncentrationer. Dette har også været årsagen til, at det på baggrund af scenariemodelleringerne ikke har været muligt at skelne bidraget en indvindings- eller moniteringsboring fra de to kildetyper med DPC.

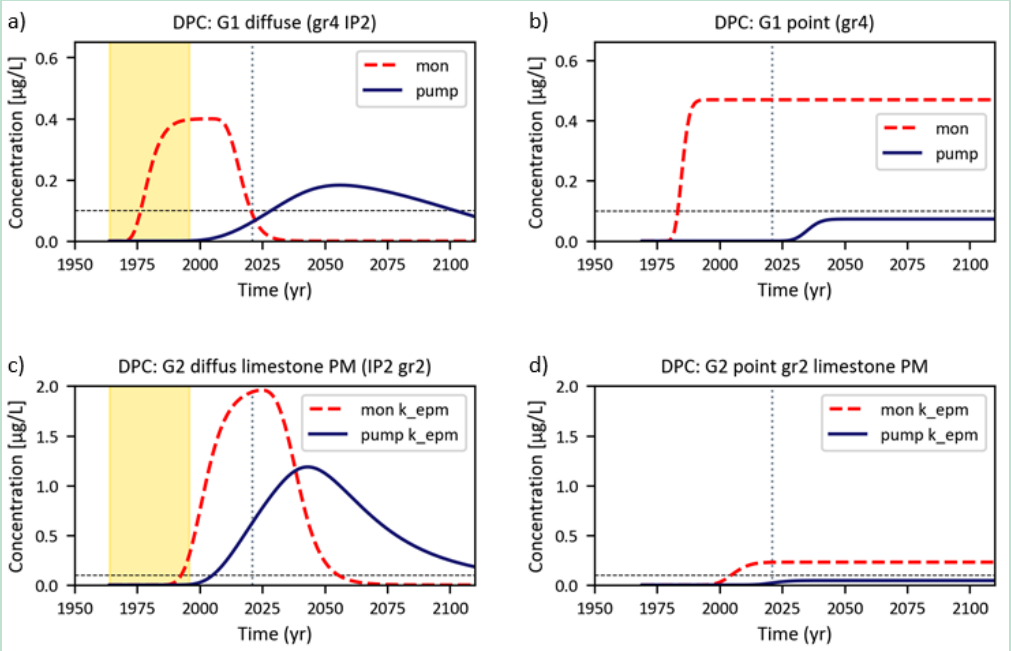
Boks 2 Roedyrkning i Danmark

Generelt dyrkes afgrøder i omdrift, således at en afgrøde som roer kun dyrkes med års mellemrum på den enkelte mark, hvor der de mellemliggende år dyrkes andre afgrøder som f.eks. korn, hvor der ikke bruges midler med chloridazon. Der skal være roefrie år, gerne 4 til 5 år, inden man vender tilbage med roer på samme areal (sædskifte).

Helt generelt har der været store arealer med foderroer i Jylland og på Fyn og i mindre omfang på Sjælland og Sydhavsøerne. På Fyn og Sjælland og i mindre grad i Jylland, har der været dyrket sukkerroer tillige med foderroer. Det er samme afgrødeart, men forskellige sorter. Mange ejendomme havde begge dele på Fyn (måske også lidt i Østjylland tæt på Lillebæltsbroen), hvilket gav et relativt stort areal med roer i en periode fra midt i 1970'erne til begyndelsen af 1990'erne. En periode, hvor roedyrkningen var blevet effektiviseret med mulighederne for at bekæmpe ukrudt og skadedyr med sprøjtemidler.

Foderroer anvendes som foder på kvægbrug (ikke svinebrug). I midten af 1980'erne begyndte majsdyrkningen at vinde indpas på kvægejendommene, men det blev sat tilbage i 1987, hvor sommeren praktisk talt udeblev, så det var først i begyndelsen af 1990'erne, at denne udvikling slog igennem, hvorved foderroearealet hurtigt svandt ind. Der er ikke en sammenhæng mellem nuværende arealer med majsdyrkning og tidligere arealer med roedyrkning, da sædskifteforhold og strukturudvikling med koncentrering af kvæghold til få områder i Danmark, jordopkøb, forpagtning af jord og sammenlægning af marker gør det meget vanskeligt at få beskrevet dyrkningshistorien for de fleste arealer 30 til 40 år tilbage. Majs dyrkes i dag især i Sønderjylland samt Vest- og Nordjylland og på Fyn. I disse områder findes arealer med overlap fra roedyrkning til majsdyrkning.

Modelsimuleringerne i appendiks 5 viser, at der både ved Jyllands og Sjællandsmodellen kan forekomme et højere bidrag af DPC forurening fra fladekilder end fra punktkilder. Dette er vist i FIGUR 3.24.



FIGUR 3.24 Simulerede gennembrudskurver for DPC i Jyllandsmodellen (G1) og Sjællandsmodellen (G2) uden nedbrydning. Inputkoncentrationerne var 0,5 µg/l for G1 og 2 µg/l G2 (fladekilde til venstre) og 20 µg/l (punktkilde til højre). Det gule område i den venstre figur viser

stoffets anvendelsesperiode, og den stiplede lodrette linje viser året 2021. Den vandrette stiplede linje viser den maksimalt tilladte koncentration på 0,1 µg/l

I forbindelse med modelsimuleringerne er der anvendt en input koncentration for punktkilder på 20 µg/l og 0,5 µg/l for fladekilder i sandet geologi (G1) og 2 µg/l for fladekilder i leret geologi (G2). FIGUR 3.24 viser, at der konstateres koncentrationer i enkelte LOOP-indtag, som ligger over 1 µg/l, hvilket drejer sig om 4 af de 51 analyserede LOOP-indtag. To af indtagene, 230.226 og 230.227, med filter hhv. 3 og 5 m u.t., er f.eks. placeret i en mark med anvendelse "Roer til fabrik" jf. Markblokke fra 2014. Det vil sige, at input koncentrationer for DPC fra landbrugsjord kan være endnu højere end de modellerede, og dermed kan fladekilder resulterer i høje koncentrationer i indvindingsboringerne.

På baggrund af data fra 2014 med oplysninger om afgrøder på marker er der foretaget en vurdering af hyppigheden af fund af DPC i indvindingsboringer i forhold til, hvad der er blevet dyrket på de nærliggende marker. Fundene i indvindingsboringer i nærheden af marker med korn, frø og spirer mm., græs og kløver mm. ligger oftest under 0,02 µg/l, mens for indvindingsboringer, der ligger i nærheden af marker, hvor der dyrkes majs og roer, ligger fundene oftere over grundvandskvalitetskriteriet på 0,1 µg/l (Miljøprojekt 2172).

Driften, som har stået for håndtering af chloridazon i forbindelse med dyrkning, vil ofte ligge i nærheden af markerne. Derfor vil der også være en potentiel punktkilde her såfremt midlerne har været håndteret af selve driften. Dette kan være påfyldnings- og vaskepladser, oplag mm.

I nedenstående tabel er der angivet et par case eksempler, som er yderligere beskrevet i appendiks 6.

TABEL 3.10 Cases med fund af DPC

Kort beskrivelse af observationen	Forureningskilden	Sikkerhed i vurdering
Omø (se Appendiks 6, afsnit 3)		
DPC er bl.a. påvist i indvindingsboring 219.24 med ca. 0,5 µg/l, som indvinder fra et sandmagasin. På trods af ændring i indvinding er der ikke nogen betydelig ændring i koncentrationen. Det tyder altså på, at det er en fladebelastning, der påvirker kildepladsen	Der er gennemført forureningsundersøgelser på alle omkringliggende potentielle lokaliteter uden, at der er påvist en punktkilde, som vurderes at kunne være årsag til fundene i indvindingsboringen.	Høj. Der er udført opsporingsarbejde på alle potentielle punktkilder, og der er ikke fundet en punktkilde med DPC. På markerne syd for boringen har der været dyrket roer, hvor der med stor sandsynlighed har været anvendt chloridazon.
Aike (se Appendiks 6, afsnit 5)		
I Aike vandværk er der påvist forurening med DPC, der varierer horisontalt i koncentrationer mellem "ikke-påvist" og 0,12 µg/L. Vandværkets indvinding sker fra 4 boringer; DGU 131.974, 131.989, 131.990 og 131.991, placeret i en plantage ved Gørding i Esbjerg Kommune, og vandværket har en indvindingstilladelse på 500.000 m^3/år.	Forureningskilden vurderes at stamme fra både en fladekilde og en punktkilde. Vurderingen bygger på flere punktkildeundersøgelser, hvor DPC er blevet påvist. Dog ses der også en påvirkning fra en opstrøms beliggende fladekilde, og det vurderes, at forurening fra begge kilder påvirker vandkvaliteten i vandværket.	Middel. Der er udført opsporingsarbejde af alle potentielle punktkilder i oplandet.

3.13 Opsamling på indikatorer

Nærværende projekt har resulteret i alt 10 indikatorer, som kan anvendes til vurdering af, hvorvidt et fund kan henføres til en punktkilde og/eller en fladekilde. Situationen omkring nogle af de hyppigst fundne pesticidstoffer i bl.a. grundvandsovervågningen, DMS og DPC, viser, at der kan være særlig komplicerende faktorer, der bør overvejes, når fund med disse stoffer skal vurderes i forhold til, om de kan henføres til en punktkilde og/eller en fladekilde. Der er således ikke tale om egentlige indikatorer, men faktorer, som bør inddrages, når der er fund med DMS og DPC i landbrugsområder. Indikatorer og komplicerende faktorer for DMS og DPC er listet i TABEL 3.11.

TABEL 3.11 Opsamling på 10 indikatorer og komplicerende faktorer for DMS og DPC

Indikator nr.	Beskrivelse	Kilde	Supplerende vurderinger
1	Tilstedeværelse af mange stoffer (mindst 5 stoffer over detektionsgrænsen og/eller mindst 3 stoffer over Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie)	Punktkilde	Er mønsteret det samme i de nærliggende indvindingsboringer? Såfremt der er en variation mellem boringer, som er placeret i nærheden af hinanden, kan dette være tegn på, at en eller flere boringer kan være påvirket af en forureningsfane. Vær opmærksom på, at indikatoren ikke kan bruges "baglæns" Det vil sige, at fund i meget lavere koncentrationer end 3 µg/l stadig kan skyldes en punktkilde. Ligger der potentielle punktkilder inden for en afstand på ca. 1 km, som erfaringsmæssigt kan være kendetegnende for længden af en forureningsfane med pesticider? Dette kan medtages såfremt, koncentrationerne ligger lige under de angivne grænser og dermed styrke indikatoren, hvis der findes en nærliggende punkt-kilde.
2	Fund i høje koncentrationer (mindst et stof > 1 µg/l) i en indvindingsboring, dog > 3 µg/l for DMS og DPC	Punktkilde	Koncentrationen på de 1 µg/l og 3 µg/l for DMS og DPC er baseret på en statistisk bearbejdning og kan derfor i nogle situationer være lavere. Dette er især tilfældet ved meget høje indvindingsmængder, hvor fortynding vil resultere i meget lavere koncentrationer, hvorved det kan være vanskeligt at afgøre om fundet kan henledes til en punktkilde og/eller fladekilde. Ligger der potentielle punktkilder inden for en afstand på ca. 1 km, som erfaringsmæssigt kan være kendetegnende for længden af en forureningsfane med pesticider? Dette kan medtages såfremt, koncentrationerne ligger lige under de angivne grænser og dermed styrke indikatoren, hvis der findes en nærliggende punktkilde. Vær opmærksom på, at indikatoren ikke kan bruges "baglæns" Det vil sige, at fund i meget lavere koncentrationer end 3 µg/l stadig kan skyldes en punktkilde. Arealet af punktkilden er afgørende for effekten i indvindingsboringer. Der kan forekomme punktkilder med arealer, som er en faktor 2-5 større end de modellerede 10 meter i grundvandsstrømning og dermed påvirke en boring med endnu højere koncentrationer.

Indikator nr.	Beskrivelse	Kilde	Supplerende vurderinger
3	Lave koncentrationer, hvor alle enkelte stoffer er under 0,05 µg/l (gælder ikke DMS og DPC) i en indvindingsboring	Fladekilde	Koncentrationen på de 0,05 µg/l er baseret på en statistisk bearbejdning og kan derfor i nogle situationer være højere. Især for DMS og DPC er det ret almindeligt, at fladekilder resulterer i højere koncentrationer. Ligger der potentielle punktkilder inden for en afstand på ca. 1 km som erfaringsmæssigt kan være kendetegnende for længden af en forureningsfane med pesticider og er der samtidig tale om en større indvinding? Hvis dette er tilfældet, kan der også være tale om en påvirkning fra en punktkilde. Især hvis der er tale om få forskellige stoffer. Er der tale om en større indvinding? Så skal man være opmærksom på en øget fortynding og dermed at selv lave koncentrationer kan være et potentielt bidrag fra en punktkilde.
4	Tilstedeværelse af et eller flere moderstoffer (dog ikke bentazon) i en indvindingsboring	Punktkilde	Fund af moderstoffer i dybe filtre kan være tegn på, at boringskonstruktionen er utæt. Det anbefales at sikre boringens tilstand inden der igangsættes arbejde vedr. opsporing af potentielle punktkilder. Bentazon adskiller sig fra de øvrige moderstoffer, idet den er persistent. Da bentazon ikke nedbrydes konstateres det både i grundvandsovervågningen og ved punktkilder. Mange moderstoffer nedbrydes i dyrkningsfladen og det er oftest kun er metabolitter eller nedbrydningsprodukter herfra, der konstateres i grundvands-overvågningen, mens moderstoffer stort set kun konstateres ved punktkilder. Derfor er tilstedeværelse af bentazon ikke en indikation på punktkildeforurening, men det er heller ikke en modindikator. Indikatoren er særlige stærk for phenoxysyrer, dvs. dichlorprop og MCPP, da det er stoffer, der ofte konstateres ved punktkilder.
5	Nærliggende indvindingsboringer med sammenlignelige pumpeydelser og indvindingsdybde er påvirket med meget forskellige (>0,5 størrelsesorden) koncentrationsniveauer	Punktkilde	Indikatoren bygger primært på modellering og konceptuel forståelse af en typisk forureningsfane fra en punktkilde som resulterer i forholdsvise smalle faner. Det bemærkes, at kraftige fladekilder på små arealer, eksempelvis en jordbærmark, vil også kunne resultere i en forholdsvis smal fane. Hvordan er boringerne placeret i forhold til hinanden, strømningsretningen og placering af en potentiel punktkilde? Hvordan er boringerne placeret i forhold til evt. fladekilder. Er der for eksempel helt forskellige arealanvendelser i forskellige områder af boringernes indvindingsopland? Indvinder boringerne fra ca. den samme dybde i magasinet? Hvis ikke, er der muligvis ikke tale om en reel variation i koncentrationsniveauerne, men mere et spørgsmål om i hvilke dybde, der er gennembrud af forureningen.
6	Samme stof genfindes i varierende koncentrationer i en indvindingsboring	Punktkilde	Er variationen betydelig og ikke resultat af analyseusikkerheder? Som udgangspunkt skal der være tale om mindst en halv størrelsesorden forskel.

Indikator nr.	Beskrivelse	Kilde	Supplerende vurderinger
			Har indvindingsmængden fra boringen været stabil? Ændringer i indvindingsmønsteret kan også påvirke variationen i de fund, der er i en aktiv indvinding. Er der tale om en reel tidsserie eller er det først for nyligt blevet analyseret for det specifikke stof? Såfremt der kun for nylig er analyseret for stoffet/stofferne, er denne indikator svag.
7	Variation i hvilke specifikke stoffer, der optræder over tid i en indvindingsboring	Fladekilde	Er mønsteret det samme i de nærliggende indvindingsboringer? Jo mere entydigt et skift i hvilke stoffer, der optræder over tid ses, jo stærkere er indikatoren. Er der tale om en reel tidsserie, eller er der først for nyligt blevet analyseret for nogle af stofferne? Er mønsteret det samme i flere på hinanden efterfølgende prøvetagninger, således at man kan se aftagende koncentrationer af visse stoffer, og tiltagende koncentrationer af andre? Dette vil også styrke vurderingen i forhold til indikatoren. Særligt for BAM ses der i mange boringer faldende koncentrationer af BAM i dag, mens der i samme boringer træffes DMS. Hvilke stoffer er der tale om, hvilken anvendelsesperiode har de haft, og forventes de at være nogenlunde lige mobile, så de ikke forsinkes i forskellige grad i deres transport igennem jordlagene?
8	Flere fund af phenoxysyrer og deres nedbrydningsprodukter i koncentrationer over 0,1 µg/l (dog ikke chlorphenoler) i en indvindingsboring	Punktkilde	Fund af moderstoffer i dybe filtre kan være tegn på, at boringskonstruktionen er utæt. Det anbefales at sikre boringens tilstand inden, at der igangsættes arbejde vedr. opsporing af potentielle punktkilder. Chlorphenoler kan have andre kilder end landbrug. Koncentrationsniveauer kan variere, hvis der er tale om indvindinger, som er meget større end 80.000 m3/år, idet fortynding kan resultere i koncentrationer lavere end 0,1 µg/l. Er mønsteret det samme i de nærliggende indvindingsboringer? Såfremt der er en variation mellem boringer, som er placeret i nærheden af hinanden, kan dette være tegn på, at en eller flere boringer kan være påvirket af en forureningsfane. Er mønsteret det samme i flere på hinanden efterfølgende prøvetagninger? Dette styrker vurderingen i forhold til indikatoren. Hvis der er tale om et enkelt fund, som ikke genfindes, er indikatoren mindre værd. Ligger der potentielle punktkilder inden for en afstand på ca. 1 km, som erfaringsmæssigt kan være kendetegnende for længden af en forureningsfane med pesticider? Dette kan medtages såfremt, at koncentrationerne ligger lige under den angivne grænse og dermed styrke indikatoren, hvis der findes en nærliggende punktkilde

Indikator nr.	Beskrivelse	Kilde	Supplerende vurderinger
9	Fund af DMS i en indvindingsboring i område uden landbrugsmæssig anvendelse	Fladekilde	Har boringen tidligere været påvirket af andre "by"-pesticider, eksempelvis BAM? Selvom stofferne ikke har samme anvendelse, har de ofte været anvendt i samme områder (f.eks. BAM fra anvendelse på befæstede og DMS fra malede træbygninger). Er der bebyggede område, hvor der for nyligt har været landbrugsområde? Hvis dette er tilfældet, skal der sandsynligvis også ses på den landbrugsmæssige anvendelse og dermed om der kan være en punktkilde i forbindelse hermed (f.eks. tidligere landbrug), eller om der kan være fladekildebelastning fra afgrøder. Ligger der potentielle punktkilder inden for en afstand på ca. 1 km som erfaringsmæssigt kan være kendetegnende for længden af en forureningsfane med pesticider og er der samtidig tale om en større indvinding? Hvis dette er tilfældet, kan der også være tale om en påvirkning fra en punktkilde.
10	BAM og DMS påvises i samme boring i beliggende nær bebyggede områ-der i lave koncentrationer, eller der påvises DMS i en boring, der tidligere har været påvirket af BAM	Fladekilde	BAM og DMS har ikke haft samme anvendelse, men begge pesticider har ofte væ-ret anvendt i byområder. BAM (dichlobenil) har været anvendt til bekæmpelse af ukrudt og DMS (tolylfluanid) som biocider i træoverflader (bygninger, skure, osv.). Det vil sige typiske bymæssige fladekilder. Ved meget små indvindinger (5000-10.000 m3/år) kan fladebelastning fra bebyg-gede område resultere i koncentrationer over detektionsgrænsen, hvis boringen er beliggende i byområdet og dermed kan koncentrationsniveauerne være høje.
Komplicerende faktorer			
	Faktorer til vurdering af fund af DMS i landbrugsområder		Den regelrette anvendelse af tolylfluanid, f.eks. kan være i forbindelse med dyrkning af bær og frugt, kan forårsage højere input koncentrationer end mere traditionelle fladekilder. Modelkørsler viser, at det kan være vanskeligt at skelnen mellem punkt- og flade-kilder, da erfaringer med inputkoncentrationerne ofte er ens for de to kildetyper. Dyrkning af jordbærmarker sker samme sted i 3 år, hvor efter dyrkningen flyttes til andre arealer, mens der ikke er omdrift ved frugtplantager, som derved er placeret samme sted i en årrække. I nærheden af de dyrkede marker, vil der være en landbrugsdrift, gartneri eller andet, som har håndteret pesticiderne. Her vil der med en vis sandsynlighed være en potentiel punktkilde (f.eks. påfyldnings- og vaskeplads)
	Faktorer til vurdering af fund DPC >0,1 µg/l i landbrugsområder		Den regelrette anvendelse af chloridazon, anvendt i forbindelse med dyrkning af roer, kan forårsage højere input koncentrationer end mere traditionelle fladekilder. Modelkørsler viser, at det kan være vanskeligt at skelnen mellem punkt- og flade-kilder, da erfaringer med inputkoncentrationerne ofte er ens for de to kildetyper.

Indikator nr.	Beskrivelse	Kilde	Supplerende vurderinger
			Dyrkningen af majs overtog gradvis roer som foderafgrøde fra starten af 1980'erne. Derfor kan der i områder, hvor der i dag dyrkes majs, tidligere være dyrket roer (Miljøprojekt 2172). Der kan forekomme spild eller i andet i forbindelse med dyrkning i marken, hvilket dog kan være svær at lokalisere på et større areal, og derved ikke udpeges som område med punktkilde. I nærheden af de dyrkede marker, vil der være en landbrugsdrift, maskinstation mm, som har håndteret pesticiderne. Her vil der med en vis sandsynlighed være en potentiel punktkilde (f.eks. påfyldnings- og vaskeplads) I områder med tidligere saftstationer (typisk inden for 60 km), er der en øget sandsynlighed for, at der har været dyrket sukkerroer, som kan forårsage en fladebelastning samt været tilknyttet en drift med potentielle punktkilder (Miljøprojekt 2172).

Appendix

Appendiks 1 Gennemgang af stoffer

Katerina Tsitonaki, Sandra Roost &
Anna Krog

WSP
2021

Indhold

1.	**Indledning**	3
1.1	Fund i udvalgte europæiske lande	5
2.	**Udviklingen i salget af pesticider**	7
2.1.1	Landbrugsmæssig anvendelse	7
2.1.2	Offentlig anvendelse	8
2.1.3	Privat anvendelse	8
2.2	Herbicider	9
2.2.1	TFMP	1
2.2.2	Alachlor	3
2.2.3	Metazachlor	3
2.2.4	Dimethachlor	4
2.2.5	Desphenyl chloridazon, DPC	5
2.2.6	Clopyralid	6
2.2.7	Phenoxysyrer	10
2.2.8	Glyphosat	17
2.2.9	Bentazon	19
2.3	Fungicider & Biocider	20
2.3.1	Chlorothalonil	20
2.3.2	Metalxayl/Metalaxyl-M	21
2.3.3	N,N – Dimethylsulfamide (DMS)	23
2.3.4	1,2,4-triazol	25
3.	**Egenskaber**	**27**
3.1	Mobilitet i jord	27
3.2	Nedbrydning	29
3.3	Herbicider	31
3.3.1	TFMP	31
3.3.2	Alachlor	33
3.3.3	Metazachlor	35
3.3.4	Dimethachlor	38
3.3.5	Desphenyl chloridazon, DPC	41
3.3.6	Clopyralid	44
3.3.7	Phenoxysyrer	46
3.3.8	Glyphosat	48
3.3.9	Bentazon	49
3.4	Fungicider & Biocider	50
3.4.1	Chlorothalonil	54
3.4.2	Metalaxyl/Metalaxyl-M	56
3.4.3	N,N – Dimethylsulfamide (DMS)	58
3.4.4	1,2,4 – triazol	
4.	**Referencer**	**61**

1. Indledning

Gennem årene har der været anvendt mere end 500 forskellige pesticider i Danmark, hvor salget, og dermed forbruget, har været svingende i forhold til de forskellige anvendelser, som f.eks. ved landbrugsafgrøder, renholdelse af befæstede arealer, skovbrug m.m. Disse forskellige anvendelser har afgørende betydning for, hvor og hvordan pesticiderne er spredt i grundvandet, og hvilke anvendelser, der kan korreleres med hvilke fund.

Udviklingen af pesticider kan deles op i tre generationer (Helweg, 1988). Den første generation stammer fra slutningen af 1800-tallet. Disse stoffer bestod hovedsageligt af uorganiske stoffer med højt indhold af metaller (Cu, AS, Pb og Hg). Stofferne var generelt toksiske og efterlod metallerne i jorden, hvor de kunne akkumuleres.
Fra midten af 1940'erne kommer 2. generation, der indeholder mindre toksiske stoffer, og som ved deres totale nedbrydning vil kunne indgå i det normale kredsløb. Tredje generation af pesticiderne introduceres i slutningen af 1960'erne. De indeholder nu udelukkende organiske stoffer uden metaller og mere specifikke mod det ukrudt og lignende, som man ønsker at bekæmpe. Dog er det typisk disse stoffer og deres nedbrydningsprodukter, som man i dag finder i overflade- og grundvand.

Til dette projekt er der indsamlet data vedrørende herbicider (ukrudtsmidler) og fungicider (svampemidler) svarende til 3. generations pesticider og biocider samt deres relevante[1] nedbrydningsprodukter. Formålet har været at lave en opsamling på udvalgte stoffer, som dels skal bidrage til inputfunktioner til de scenariemodelleringer, der er en del af nærværende projekt. Derudover er der tale om en historisk opsamling, som kan bruges for fremtiden i forbindelse med opsporing af pesticidkilder samt input til prognoser for varigheden af fund af de pågældende stoffer i grundvandet og eventuelle nye stoffer.

I alt er 23 stoffer blevet udvalgt til dette projekt, som der vil være særligt fokus på. De udgøres af både moderprodukter og nedbrydningsprodukter. Baggrunden for at netop disse 20 stoffer er blevet medtaget er, at disse ofte konstateres i grundvandsovervågningen og på flere af de større kildepladser samt i de forureningsundersøgelser, der udføres på punktkilder (Appendiks 2). Nogle af de udvalgte stoffer anvendes fortsat i dag, mens andre har været forbudt i en længere årrække. De 23 fokusstoffer er vist i TABEL 1-1.

[1] *Relevante nedbrydningsprodukter inkluderer de respektive nedbrydningsprodukter, som udgør den største risiko i forhold til overflade- og grundvandsrisiko.*

TABEL 1-1 Pesticider samt nedbrydningsprodukter gennemgået i denne rapport. Stoffer markeret med (*) bliver stadigt markedsført.

Pesticidtype	Stofgruppe	Moderstof	Udvalgte metabolitter/urenheder
Herbicider	Aryloxyphenoxypropi-onater	Fluazifob-P-butyl Fluazifob-P	TFMP*
	Chloroacetanilider	Alachlor*	Alachlor ESA Alachlor OA
		Metazachlor*	Metazachlor ESA* Metazachlor OA*
		Dimethachlor*	Dimethachlor ESA* Dimethachlor OA*
	Pyridiner	Chloridazon	DPC* MDPC*
		Clopyralid*	-
	Phenoxysyrer	2,4-D MCPA* Mechlorprop (MCPP) Dichlorprop*	2-CPP 4-CPP 2,4-dichlorphenol 2,6-dichlorphenol 4-chlor-2-methylphenol 2,6-dichlorprop
	Phosphono glyciner	Glyphosat	AMPA
	Benzothiazinoner	Bentazon	
Fungicider	Chloronitriler	Chlorothalonil*	CTAS (R417888)* R182281* R611965* R471811
	Phenylamider	Metalaxyl* Metalaxyl-M*	CGA62826* CGA108906* NOA409045
	Sulphamider	Tolylfluanid Dichlofluanid	N,N-DMS*
	Triazoler	Amitrol (og mange flere)	1,2,4- triazol*

Dataindsamlingen er to-foldig, idet der både er indsamlet data for anvendelsesmønster og data for de fysisk-kemiske egenskaber for de respektive pesticider.

Der er indhentet data vedrørende salget af pesticider, anvendt til ukrudtsbekæmpelse (herbicider) og svampebekæmpelse (fungicider) siden 1956, samt fungicider anvendt som biocider anvendt i f.eks. træbeskyttelse og maling. I det omfang det har været muligt, er der også indhentet data vedrørende salget af disse til den landbrugsmæssige anvendelse samt salget til private haver og til bekæmpelse på offentlige arealer. Yderligere er der indhentet information på Middeldatabasen og Bekæmpelsesmiddeldatabasen til vurdering af doseringen af de en-

kelte aktivstoffer ved anvendelse, hvilke afgrøder stofferne har været specificeret på og anvendelsesperiode og mønster. Til slut er der blevet søgt på de enkelte pesticider samt biocider i den såkaldte SPIN-database, som er en database, der har fokus på stoffer i produkter, der bliver markedsført i de nordiske lande.

Til dataindsamling for de fysiske-kemiske egenskaber for enkeltpesticiderne, er der blevet søgt på "Pesticide Properties DataBase" (PPDB) (Lewis et al., 2016). Der er indsamlet data for enkeltpesticider og deres nedbrydningsprodukter ved eksisterende litteratur og udredningsprojekter. Rapporter udgivet af Den Europæiske Fødevaresikkerhedsautoritet (EFSA), er blevet gennemgået for de respektive stoffer. I tilfælde af rapporter ældre end 2010, er der lavet en yderligere søgning efter artikler og rapporter.

I forbindelse med stigende pesticidfund i grundvandet blev "VArslingsystemet for udvaskning af Pesticider til grundvand" (VAP) initieret i 1998 og har været fungerende frem til i dag med en styregruppe bestående af medlemmer fra Miljøstyrelsen, GEUS, samt Aarhus Universitet. Moniteringsprogrammet har til formål at overvåge mulige grundvandspåvirkninger fra regelret anvendelse af en række pesticider godkendt til sprøjtning på marker (GEUS, 2019). Prøverne er udtaget via dræn eller sugeceller fra én meters dybde på forskellige forsøgsmarker samt fra grundvandet nedstrøms og opstrøms forsøgsmarkerne. Der er indhentet resultater fra varslingssystemet, dersom data eksisterer for de udvalgte stoffer.

1.1 Fund i udvalgte europæiske lande

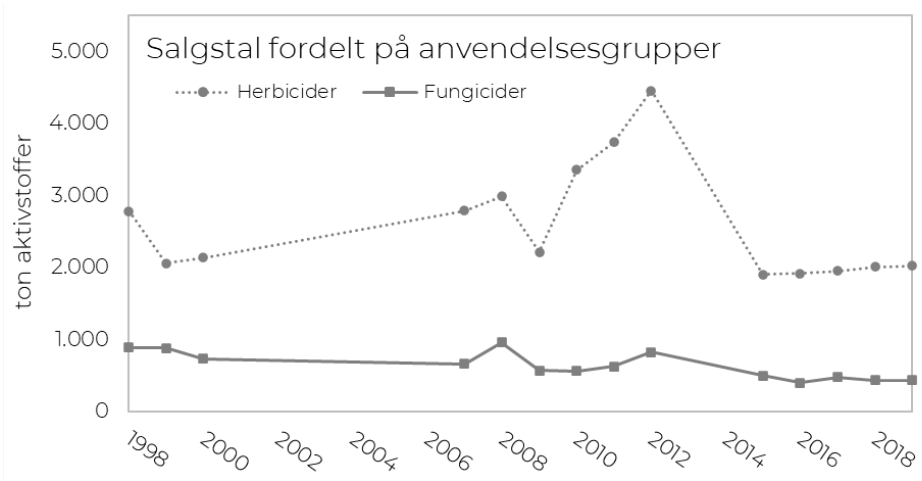
Den første paneuropæiske grundvandsundersøgelse for polære, organiske og persistente forureningsstoffer blev udført i 2010 af Loos et al. (2010). Hertil blev der i Danmark samt 22 andre europæiske lande undersøgt for bl.a. pesticider og deres nedbrydningsprodukter på 164 forskellige lokaliteter. Af de 59 undersøgte stoffer var DEET det mest hyppigt detekteret stof (84%) med koncentrationer op til 0,5 µg/L. Derudover blev DPC, MDPC og DMS også påvist i flere grundvandsprøver. Flere lande har i dag intensiveret moniteringen af deres grundvandsressource med bedre målemetoder og dermed lavere detektionsgrænser, hvorfor flere og flere pesticider og især nedbrydningsprodukter bliver påvist.

I Schweiz er bentazon, metolachlor og atrazin de mest hyppigt påviste pesticider i koncentrationer over grænseværdien for enkeltpesticider på 0,1 µg/L. Disse overgås dog af flere nedbrydningsprodukter, hvor metolachlors nedbrydningsprodukt, metolachlor ESA (CGA 354743), blev påvist i 59 forskellige boringer i koncentrationer over 0,1 µg/L i perioden 2017 til 2019. Siden 2011 og frem til 2019 har DPC været årligt påvist i koncentrationer over grænseværdien i mindst 77 grundvandsboringer (NAQUA, 2021). Ét af de nyligste konstaterede stoffer i det schweiziske grundvand, er nedbrydningsproduktet fra chlorothalonil, chlorothalonil R471811. Stoffet har først været en del af deres grundvandsovervågning siden 2017 og blev påvist i flere boringer end chlorothalonil R417888 (Kiefer, et al. 2020).
Chlorothalonil R471811 er ikke en del af den danske grundvandsovervågning eller en del af regionernes analysepakke, når de undersøger pesticidpunktkilder, men indgår i det landsdækkende kvalitetstjek i efteråret 2021 (mst.dk).

I Tyskland og Polen detekteres DPC stadigt i et stort omfang i deres grundvand, og i Tyskland påvises MDPC og DMS også i høje koncentrationer og i flere boringer. Nedbrydningsprodukter fra pesticider brugt til rapsmarker findes også i høj grad i Polens grundvandsressourcer. Her er der tale om metazachlor OA, alachlor ESA samt acetochlor ESA. Acetochlor har ligesom metazachlor aldrig været tilladt som sprøjtemiddel i Danmark, men er dog påvist i det danske grundvandet.

2. Udviklingen i salget af pesticider

I 1956 begyndte kemikaliekontrollen at registrere salget af pesticider i Danmark (Hedemand & Strandberg, 2009). Der er således blevet indsamlet data vedrørende salget af herbicider og fungicider (som sprøjtemidler og biocider) siden 1956 og til i dag. Udviklingen af salget er illustreret i FIGUR 2-1.



FIGUR 2-1 Totale salgstal for herbicider og fungicider i Danmark fra 1998 til 2018 (data er fra forskellige bekæmpelsesmiddelsstatistik-rapporter)

Hvert år udkommer der sprøjtemiddelstatistikker, der blandt andet opgør data for salg og belastning af pesticider. I dette afsnit, vil statistikker for salg af sprøjtemidler og biocider blive gennemgået både med henhold til overordnet salg i Danmark, salg i dansk landbrug, offentlige arealer og salg ved privat forbrug.

I denne rapport er de 10 moderstoffer til pesticider, listet i TABEL 1-1, blevet udvalgt. I de følgende afsnit vil de blive inddelt i 2 afsnit; herbicider og fungicider. For hvert stof vil der være en redegørelse for salget i de forskellige anvendelsesområder; landbrug, offentlig eller privat, såfremt data er tilgængelige.

Den totale mængdemæssige omsætning af herbicider og fungicider i Danmark i perioden 1998-2019 fremgår af TABEL 2-1 og FIGUR 2-1. Der ses en svag stigning af pesticider i perioden 1999 til 2008, hvor der dernæst skete et stort fald i salget. Dette hænger sammen med den nye plantebeskyttelsesforordning i 2009, udstedt af Europa-Parlamentets og Rådets forordning (EF) om markedsføring af plantebeskyttelsesmidler (EF Nr. 1107/2009). Ifølge Plantebeskyttelsesforordning artikel 46 ville hver medlemsstat have en given afviklingsperiode til at bortskaffe, oplagre, markedsføre og anvende eksisterende lagre. Denne bestemmelse kan være årsagen til en markant stigning efter 2009 og frem til 2012/2013, da der kan have forekommet hamstring før endt markedsføring af de forskellige pesticider. Dette kan også forklare det markante fald i 2015.

TABEL 2-1 Totale salg af bekæmpelsesmidler i tons aktivstoffer, herunder herbicider og fungicider, i Danmark i perioden 1998-2019. (mst.dk)

Pesticidtype	1998	2000	2007	2008	2009	2011	2012	2015	2019
Herbicider (ukrudtsmidler)	2.781	2.136	2.792	2.988	2.218	3.742	4.462	1.903	2.026
Fungicider (Svampemidler)	891	734	662	958	572	626	823	499	436

2.1.1 Landbrugsmæssig anvendelse

Salget af pesticider i landbruget til regelret anvendelse på marker fremgår af TABEL 2-2. Over 90% af det totale salg af herbicider er gået til landbrugsmæssig anvendelse, hvilket er nogenlunde det samme for det totale salg af fungicider (80% til 90%). Igen ses der et forhøjet salg i 2012 både for herbicider og fungicider til regelretanvendelse på marker. Dog er det faldet med mere end 50% frem til i dag.

TABEL 2-2 Salg af pesticider i landbruget til markanvendelse i tons aktivstof, 1997-2019. Salg af pesticider som bejdsemidler fremgår i parentes. (mst.dk)

Pesticidtype	1997	1998	1999	2000	2006	2007	2008	2009	2012	2019
Herbicider (ukrudtsmidler)	2.726	2.619	1.892	1.982	2.479	2.583	2.927	2.012	4.471	1.981
Fungicider (Svampemidler)	794 (75)	770 (47)	715 (41)	614 (36)	536 (39)	557 (36)	864 (50)	484 (17)	809 (11)	385 (38)

2.1.2 Offentlig anvendelse

Til opgørelse af det offentlige forbrug af sprøjtemidler, bliver der indrapporteret for både kommune, regioner og stat hvert tredje år efter aftale mellem Miljøstyrelsen, Danske Regioner og Kommunernes Landsforening den 29. marts 2007, hvilken afløste en tilsvarende aftale indgået den 3. november 1998 mellem Miljø- og Energiministeriet, Kommunernes Landsforening, Amtsrådsforeningen og Københavns og Frederiksberg kommune (Miljøstyrelsen, 2018).

Som det fremgår af TABEL 2-3 har der været et generelt fald siden 1995 med i alt 25,7 tons aktivstof og frem til 2016, med 2,5 tons, hvilket er en reduktion på 90%. Det offentlige forbrug udgør under én promille af det samlede pesticidforbrug i Danmark i dag. Den største reduktion i det samlede offentlige forbrug fandt sted i 1995-1999/2000. Efter 2013 steg salget igen og i 2020 var salget tilbage på salgsmængden i 2006, grundet kommuners anvendelse af pelargonsyre, beskrevet senere i afsnittet.

TABEL 2-3 Samlet indrapporteret pesticidforbrug på offentlige arealer fra 1995 til 2020 (kg aktivstof) (mst.dk)

	1995	1999/2000	2002	2006	2010	2013	2016	2020
Kommuner	13.721	3.647	2.383	1.319	1.438	1.262	1.433	3.400
Amter/regioner	1.674	351	329	29	68	16	120	52
Stat	10.301	5.805	2.881	2.667	1.586	1.007	958	936

TABEL 2-4 viser kommunernes forbrug af sprøjtemidler fordelt på sprøjtemiddeltype. Fordelingen er tilnærmelsesvis uændret i forhold til undersøgelsen i 2013 idet herbiciderne stadig er den mest anvendte sprøjtemiddeltype (97%). Forbruget af fungicider udgør 1 % af det samlede offentlige forbrug. Dog ses en markant stigning i kommuners brug af herbicider fra 2016 til 2020. Denne stigning kan henføres til større anvendelse af aktivstoffet pelargonsyre i nogle få kommuner, da dette stof skal anvendes flere gange pr. sæson, og i større mængder pr. areal, for at opnå den samme effekt, som opnås med f.eks. glyphosat (Miljøstyrelsen, 2021).

TABEL 2-4 Offentlige (kommuners) pesticidforbrug i kg aktivstof i kommunerne i perioden 1995-2020 (mst.dk)

Pesticidtype	1995	2000	2002	2013	2016	2020
Herbicider (ukrudtsmidler)	13.643	3.546	2.317	1.249	1.421	3.396
Fungicider (Svampemidler)	47	32	28	6	2,5	2,02

2.1.3 Privat anvendelse

Siden 2007 er der foretaget en årlig opgørelse over salget af ukrudtsmidler til private haver. Opgørelserne er udført på baggrund af indberetninger af salget fra forudgående år fra godkendelsesindehaverne (typisk kemikaliefirmaer) til Miljøstyrelsen. Opgørelsen omfatter kun de bekæmpelsesmidler (ukrudt-, svampe- insektmidler mv.), der er godkendt af Miljøstyrelsen til ikke-professionelles brug i haver (Miljøstyrelsen, 2019).

Salgstal fra før 2007 bygger på salgstal fra havecentre, byggemarkeder mv. (Miljøstyrelsen, 2008). Det er dog ikke muligt at klarlægge, hvorvidt pesticiderne/biocider udelukkende har været anvendt af private, og derfor indeholder opgørelserne anslåede værdier. Udsvingene mellem de enkelte år kan skyldes ændringer i salget i detailforretningerne, og kan derfor ikke udelukkende henføres til øget eller faldende salg til de private forbrugere i de pågældende år. TABEL 2-5 viser det anslåede salg af ukrudtsmidler og svampemidler i perioden fra 2007 til 2020 samt for årene 1996 og 2002. Her ses et lille fald i det private forbrug af ukrudtsmidler i perioden 1996 til 2017 og en signifikant stigning i forbruget af svampemidler fra 2014. Fra 2017 til 2020 sker der en markant stigning i salg af herbicider til privat forbrug. Denne stigning kan igen henføres til større anvendelse af aktivstoffet pelargonsyre eller eddikesyre i stedet for glyphosat (Miljøstyrelsen, 2019).

Et nyt initiativ i forhold til Aftale om Pesticidstrategi 2017-2021 blev der lavet et forbud mod salg af koncentrerede midler til private. Dette indebærer at private fremadrettet kun må købe og anvende pesticider, der sælges som klar-til-brug eller er midler med lav risiko (let-nedbrydelige) f.eks. pelargonsyre. Forbuddet trådte i kraft den 1. juli 2020 (Miljøministeriet, 2017).

Dersom det har været muligt, er salget af pesticider/biocider til private haver medtaget i denne opsamling, da dette viser, hvor stor en andel anvendelsen af private forbrugere, udgør af det samlede salg. Derudover kan salget af pesticider til private anvendes, når der skal ses på forbruget i byområder, som ikke umiddelbart er påvirket af landbrugsarealer, men hvor der observeres fund i indvindingsboringerne (Tuxen, et al., 2013).

TABEL 2-5 Solgte pesticider og dermed antaget forbrug i kg aktivstof til privat forbrug (mst.dk)

Pesticidtype	1996	2002	2007	2008	2012	2014	2015	2017	2020
Herbicider (ukrudtsmidler)	28.375	21.643	29.168	25.860	27.594	25.800	16.583	16.058	112.987
Fungicider (Svampemidler)	322	4	223	72	27	-	308	221	118

2.1.3.1 Biocider

Betegnelsen ”bekæmpelsesmidler” dækker over både pesticider og biocider. Hvor pesticider er den gruppe af midler, der anvendes til plantebeskyttelse (bekæmpelse af ukrudt, svampesygdommen, skadedyr og vækstregulering) dækker betegnelsen biocider produkter, der giver en kemisk beskyttelse af f.eks. overflader og materialer eller produkter mod skadegørere som f.eks. bakterier, svampe eller andre uønskede organismer. Biocider benyttes således til at forlænge et produkts holdbarhed, begrænse spredning af bakterier eller forebygge fysiske skader på materialer. Salget af midler til biocidformål hos private indgår i Bekæmpelsesmiddelstatistikken.

Den 1. september 2014 trådte biocidforordning i kraft i EU, hvilket har medført at flere brancher end tidligere skal sørge for, at deres produkter lever op til biocidreglerne. Ikke alle biocider har været godkendelsespligtige i de år, som Bekæmpelsesmiddelstatistikken omfatter, hvorfor man skal være varsom i tolkningen af biociders salgsudviklingen. Som det fremgår af TABEL 2-6 har salget af biocider været højest i perioden 2016 til 2018.

TABEL 2-6 Salgstal i ton aktivstof for pesticider og biocider opgjort i Bekæmpelsesmiddelsstatistikken. (mst.dk).

	2015	2016	2017	2018	2019
Pesticider	2588	2595	2708	2650	2664
Biocider	135	208	209	178	133

2.2 Herbicider

Herbicider eller ukrudtsmidler er pesticider, der er blevet anvendt til bekæmpelse af ukrudt eller uønsket plantevækst. ”Selektive ukrudtsmidler” dræber bestemte grupper planter, og skåner de dyrkede planter. Herbicider bliver benyttet i et vidt omfang indenfor landbrug, haver og

anden landskabspleje. Desuden bliver ukrudtsmidlet også benyttet til vedligeholdelse af f.eks. veje, jernbaner og græsningsarealer (Tuxen, et al., 2013).

I dette Appendiks er der indsamlet data for de herbicider og deres nedbrydningsprodukter, som er listet i TABEL 1-1.

I alt er 6 herbicider blevet udvalgt til dette projekt. Dette drejer sig både om moderprodukter og nedbrydningsprodukter:

- TFMP (nedbrydningsprodukt fra fluazifop-p-butyl)
- Alachlor
- Clopyralid
- Dimethachlor
- Desphenyl chloridazon, DPC (nedbrydningsprodukt fra chloridazon)
- Metazachlor

2.2.1 TFMP

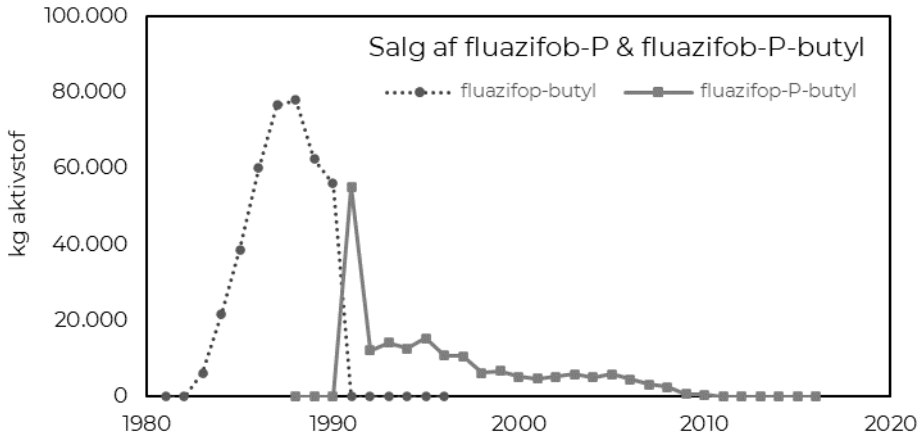
TFMP (5-(trifluoromethyl)-2(1H)-pyridinone) er det endelige nedbrydningsprodukt fra fluazifop-P-butyl og fluazifop-P. Fluazifop er ISO-fællesnavn for en organisk forbindelse, der benyttes som selektivt herbicid. Fluazifop-p er R-isomeren af fluazifop. Mere almindeligt er fluazifop markedsført i dets butylester form, fluazifop-P-butyl. Som det fremgår af FIGUR 2-2, blev salget af fluazifop-butyl erstattet af stoffet fluazifop-P-butyl i årene omkring 1989. Dette skyldes, at R-isomeren er den aktive del af fluazifop-butyl i forhold til S-isomeren af fluazifop-butyl.

Fluazifop-P-butyl og fluazifop-P er ukrudtsmidler, der har været anvendt i landbruget ved dyrkning af roer, raps, ærter, kartofler og grøntsager (Pesticidstatistik, 2000, 2013). Desuden er stoffet blev benyttet til bekæmpelse af ukrudt ved planteskoler og frugtplantager (æbler, pærer og flere forskellige bær) samt godkendt til havebrugsafgrøder som asparges, jordbær, gulerod mv. (Noyé, 1989). Som det fremgår af
TABEL 2-9 har forholdet mellem fluazifop-P og fluazifop-P-butyl ofte været 1:1 i de markedsførte sprøjtemidler.

Fluazifop-P-butyl blev godkendt til anvendelse pr. 1. januar 1989 som det aktive stof i midlerne Fusilade EW[2] (12,5% fluazifop-P-butyl) til bekæmpelse af kvikgræs i forskellige landbrugsafgrøder og havebrugsafgrøder (Noyé, 1989). I 1991 var salget af fluazifop-P-butyl på 55.134 kg aktivstof, men allerede året efter var salget faldet med mere end 20% og har været stabilt faldende siden. I 2008 indførte Miljøstyrelsen væsentlige restriktioner på brugen af fluazifob-P-butyl, hvilket førte til et markant fald i salget af stoffet. Siden 1992 og frem til 2012 var det samlede salg på 132 tons.

Ifølge SPIN-databasen har stoffet fluazifop-P-butyl været anvendt i Finland fra 2002 til 2017, dog fremgår mængderne ikke i databasen. Her blev stoffet generelt anvendt til det landbrugsmæssige erhverv som sprøjtemiddel, men også til mad og fodersmagsstoffer og næringsstoffer. I Danmark er sammenlagt angivet 1,2 tons som markedsført i 2008 og 2009 som sprøjtemiddel.

[2] *Midlet Fusilade EW fremgår hverken i middeldatabasen eller bekæmpelsesmiddeldatabasen.*



FIGUR 2-2 Totale salg af Fluazifop-P-butyl og fluazifop-butyl i Danmark

2.2.1.1 Offentligt forbrug

Fluazifop-P har kun været markedsført til offentlig anvendelse. I TABEL 2-7 fremgår salget til offentlig anvendelse. Her ses det at salget af midler med fluazifop-P og dermed forbruget har været lav.

TABEL 2-7 Det offentlige forbrug af fluazifob-P-butyl i perioden 1995-2002 (i.a.: ikke angivet) (Miljøstyrelsen, 2003)

Offentlige pesticidforbrug	1995	2000	2002
Fluazifop – P – butyl	i.a.	i.a.	i.a.
Fluazifop – P	23	2	0

2.2.1.2 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

I TABEL 2-8 ses det årlige salg af fluazifop-P og fluazifop-P-butyl. Her fremgår det tydeligt, at fluazifop-P-butyl primært er blevet anvendt som sprøjtemiddel i landbruget, da salget i landbruget svarer det totale salg. Fluazifop-P derimod, har ikke været markedsført til landbrugsmæssig anvendelse.

TABEL 2-8 Det landbrugsmæssige forbrug af fluazifop-P-butyl og fluazifop-P i perioden 1991 –2012 (i.a.: ikke angivet) (Miljøstyrelsen, 2013).

Landbrugsmæssigt pesticidforbrug	1991	2000	2007	2010	2012
Fluazifop - P - butyl	55.134	5030	3.137	435	187
Fluazifop - P	0	i.a.	i.a.	i.a.	i.a.

TABEL 2-9 Midler med indhold af fluazifop-P og fluazifob-P-butyl (Middeldatabasen, 2021 og BMD, 2021). Ofte har forholdet mellem fluazifop-P-butyl og fluazifop-P været omtrent 1:1 i de forskellige midler.

Middel	Distributør	Aktivstof	Indhold	Formulering	Branche	Afgrøder*	Godkendt i DK	Udløbsdato/ Forbudt
	DLA Agro A.m.b.A.	Fluazifop-P-butyl Fluazifop-P	125 g/l 107 g/l	Emulsionskoncentrat	Frilandsgartneri, Landbrug, Skovbrug	Andre frø (2,0) Grøntsager(3,0) Kartofler(3,0) Roer(3,0) Vinterraps(1,0) Vårraps(2,0) Ærter(2,0)	2008	2011/ 2013***
Fluazifop-P-butyl	Inter-Trade A/S	Fluazifop-P-butyl Fluazifop-P	250 g/l 213 g/l	Olie i vand emulsion	Frilandsgartneri, Landbrug	Andre frø (1,0) Grøntsager(1,5) Kartofler(1,5) Roer(1,5) Vinterraps(0,5) Vårraps(1,0) Ærter(1,0)	1997	2007/ 2011**
Fusilade Max	Syngenta Nordics A/S	Fluazifop-P-butyl Fluazifop-P	125 g/l 107 g/l	Emulsionskoncentrat	Frilandsgartneri, Landbrug, Skovbrug	Andre frø (2,0) Grøntsager(3,0) Kartofler(3,0) Roer(3,0) Vinterraps(1,0) Vårraps(2,0) Ærter(2,0)	2008	2012/ 2014**
Fusilade X-tra	Syngenta Nordics A/S	Fluazifop-P-butyl Fluazifop-P	250 g/l 213 g/l	Olie i vand emulsion	Frilandsgartneri, Landbrug	Andre frø (1,0) Grøntsager(1,5) Kartofler(1,5) Roer(1,5) Vinterraps(0,5) Vårraps(1,0) Ærter(1,0)	2001	2007/ 2011**
IT-Fluazifo-P-butyl	Inter-Trade Agro A/S	Fluazifop-P-butyl Fluazifop-P	250 g/l 213 g/l	Olie i vand emulsion	Frilandsgartneri, Landbrug	Andre frø (1,0) Grøntsager(1,5) Kartofler(1,5) Roer(1,5) Vinterraps(0,5) Vårraps(1,0) Ærter(1,0)	1997	2007/ 2011**
LFS Fluazifop (parallel-produkt til Fulisade Max)	LFS Kemi	Fluazifop-P-butyl Fluazifop-P	125 g/l 107 g/l	Emulsionskoncentrat	Frilandsgartneri, Landbrug, Skovbrug	Andre frø (2,0) Grøntsager(3,0) Kartofler(3,0) Roer(3,0) Vinterraps(1,0) Vårraps(2,0) Ærter(2,0)	2008	2011/ 2013***

**Tal i parentes indikerer behandlingsindeksen for de forskellige afgrøder i l/ha*

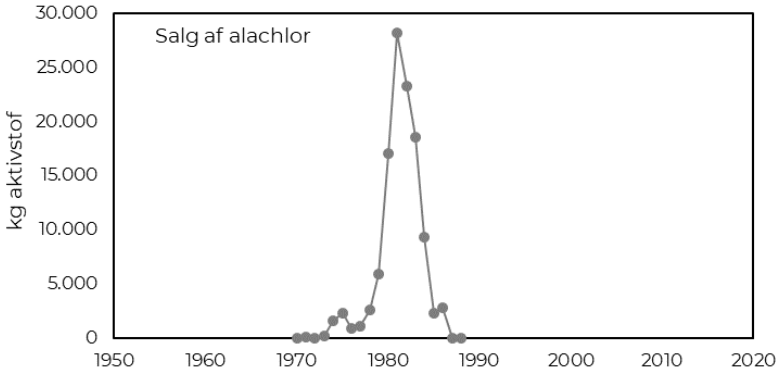
*** Anvendelsesforbud som følge af af bestemmelserne i EU-forordning 1107/2009.*

**** Anvendelsforbud pga. manglende optagelse af aktivstoffet på EU's positivliste Annex I.*

2.2.2 Alachlor

Alachlor er et herbicid, der tilhører chloroacetanilid familien, som også propachlor hører til. Stoffet har været anvendt som ukrudtsbekæmpelse mod både græsser og bredbladet ukrudt i rapsmarker siden 1970 (Miljøstyrelsen, Stoflisten, 2021). Alachlor er det aktive stof i midlet Lasso, som blev markedsført af ét firma Monsanto (BMD, 2021). Salget i Danmark var størst mellem 1979 og 1985, og blev for sidste gang registreret som bekæmpelsesmiddel i Danmark i 1986 (VMR, 2021). Forbruget af alachlor prior 1986 er ukendt, da forbruget af både aktivstoffet og det formulerede produkt, Lasso, efter de dagældende regler var fortrolig (Kjøholt, Skaarup, & Ringgaard, 2007). Det samlede salg af alachlor er illustreret i FIGUR 2-3. I 1986 lå det samlede salg af alachlor på 116 tons.

Det har ikke været muligt at finde mere information om stoffet, ej heller forbruget i nabolande via SPIN-databasen.



FIGUR 2-3 Salgstal for alachlor i DK i kg aktivstof

2.2.3 Metazachlor

Metazachlor er ligesom alachlor og dimethachlor et herbicid under stofgruppen af chloroacetaniliderne. Dette herbicid fungerer som en lipid-biosyntese-hæmmer (Kucharski & Sadowski, 2013). I nabolandene er stoffet blevet anvendt til kontrol af årligt græs og bredbladet ukrudt ved dyrkning af oliefrøafgrøder såsom raps (Kucharski & Sadowski, 2013).

Stoffet metazachlor har aldrig været tilladt som sprøjtemiddel i Danmark. På trods af dette, har der været flere fund af stoffets nedbrydningsprodukter i det danske grundvand (appendiks 2). Stoffet bliver primært brugt til dyrkning af rapsmarker, og det antages, at metazachlor er blevet ulovligt anvendt efter søsterproduktet dimethachlor blev forbudt i 90'erne. Metazachlor er det aktive stof i midlet Butisan, som blev udviklet i slutningen af 70'erne til bekæmpelse af vesteuropæiske kål og rapsmarker. Grundet for stor risiko for grundvandet, godkendte Miljøstyrelsen aldrig brug af stoffet. Dog har midlet været godkendt i Tyskland siden begyndelsen af 1980'erne. I 2016 blev en vognmand taget i tolden med flere liter metazachlor, som var bestilt af en dansk landmand (Danwatch, 2020). Også i Finland er stoffet blevet benyttet som sprøjtemiddel i landbruget med mere end ti tons siden 2004 (SPIN databasen). Det har ikke været muligt at finde andre midler med indhold af metazachlor.

TABEL 2-10 Middel med indhold af metazachlor (Middeldatabasen, 2021 og BMD, 2021)

Middel	Distributør	Aktivt stof	Indhold	Formulering	Branche	Afgrøder	Godkendt i DK	Udløbsdato/ Forbudt
Butisan S	BASF A/S	metazachlor	500 g/l	Flydende	Landbrug (ukrudtsmiddel)	Raps og kål	Aldrig	-

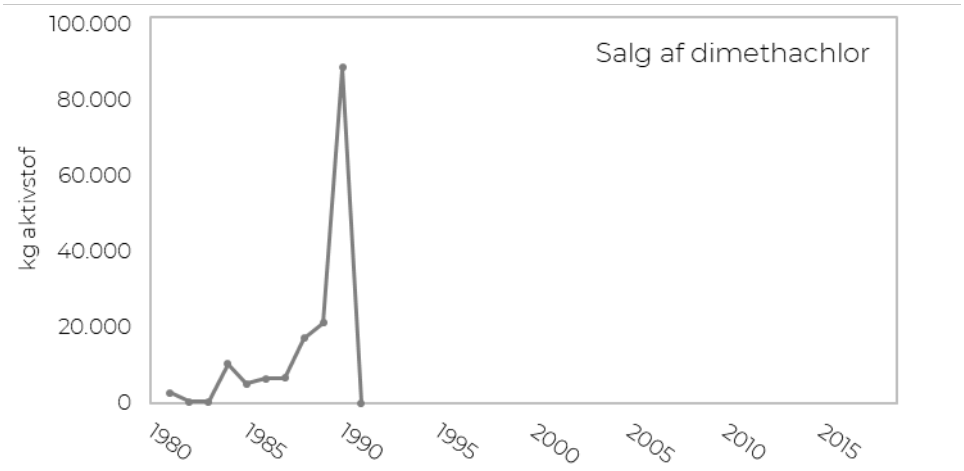
2.2.4 Dimethachlor

Dimethachlor er et herbicid, der har været anvendt som ukrudtsbekæmpelsesmiddel ved dyrkning af raps ved vinter og vår. Stoffet indgår i bekæmpelsesmidlet Teridox 500 EC, som har været anvendt i forbindelse med den landbrugsmæssige anvendelse siden 1980. Det har ikke været muligt at finde andre midler indeholdende dimethachlor. Stoffet har været godkendt i Danmark fra 1980 til 1990 og solgt i samme periode med maksimalt salg i 1990. I 2011 blev dimethachlor forbudt anvendt som følge af bestemmelserne i EF 1107/2009, og indgik i besiddelsesforbuddet i 2012 (BEK nr. 19 af 13/09/2012). Det samlede salg af dimethachlor var omkring 161 tons aktivstof (16 tons/år i 10 år).

Der findes ikke data om forbrug af stoffet på SPIN-databasen, ej heller i nabolandene.

TABEL 2-11 Middel med indhold af dimethachlor (Middeldatabasen, 2021 og BMD, 2021).

Middel	Distri-butør	Aktivstof	Indhold	Formulering	Branche	Afgrøder	Godkendt i DK	Udløbsdato/ Forbudt
Teridox 500 EC	Giba-Geigy	Dimethachlor	500 g/l	Emulsions-koncentrat	Landbrug	Vinter- og våraps (BI : 3L/ha)	1980	1990/2011



FIGUR 2-4 Salgstal for dimethachlor i Danmark

2.2.4.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

Som det fremgår i TABEL 2-12 udgjorde salget af dimethachlor i landbruget den samlede mængde, der har været anvendt ifølge Miljøstyrelsen (1992). Salget steg drastisk i 1990, hvilket kunne skyldes hamstring af ukrudtsmidlet før det ikke længere blev markedsført i Danmark. Der findes ikke oplysninger om salget af dimethachlor til offentlige eller private formål.

TABEL 2-12 Salg af dimethachlor til landbrugsmæssig anvendelse i perioden 1988 til 1991

Landbrugsmæssigt anvendelse	1988	1989	1990	1991
kg aktivstof	17.300	21.350	88.600	-

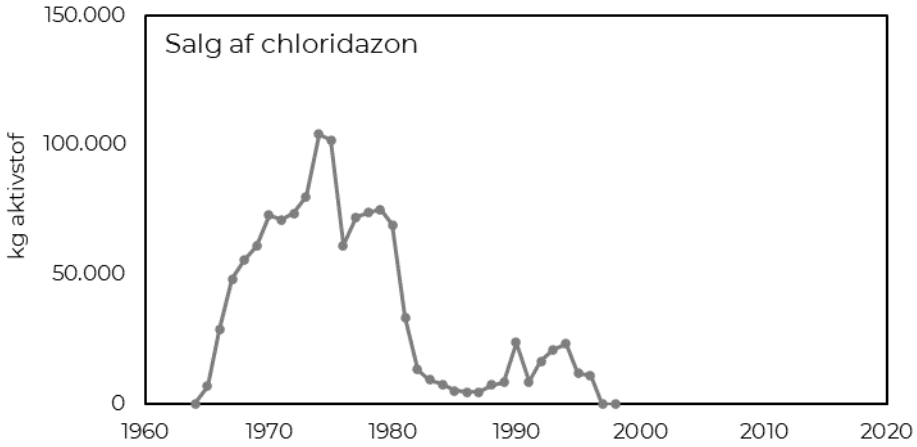
2.2.5 Desphenyl chloridazon, DPC

Stoffet desphenyl chloridazon (DPC) er nedbrydningsproduktet fra det selektive herbicid, chloridazon. Chloridazon har været anvendt til ukrudtsbekæmpelse ved dykning af roer, løg (spise- og blomsterløg) og rødbeder. Chloridazon var indholdsstof i midlerne Alicep, Expander og Pyramin (flere udgaver), som er udgået på det danske marked, idet stoffet blev forbudt i 1996. Midlerne har dels været pulver (salt) og flydende middel (opløsning). Midlerne Alicep og Expander har desuden indeholdt andre aktivstoffer, hhv. chlorbufan og phenmedipham (Middeldatabasen, 2021). Oplysningerne om midler med chloridazon fremgår af TABEL 2-13.

TABEL 2-13 Midler med indhold af chloridazon (Middeldatabasen, 2021).

Middel	Distributør	Aktivstof	Indhold	Formulering	Branche	Afgrøder	Godkendt i DK	Udløbsdato/ Forbudt
Alicep	BASF A/S	Chloridazon Chlorbufan	205 g/kg 196 g/kg	Pulver	Landbrug	Spiseløg Blomsterløg	1980	1990/2011
Expander	BASF A/S	Chloridazon Phenmedipham	240 g/l 120 g/l	Flydende middel	Landbrug	Roer (BI: 3,86 l/ha)		
Pyramin FL	BASF A/S	chloridazon	350 g/l	Flydende middel	Landbrug	Roer Rødbeder (BI: 7,43 l/ha)	1980	1990/2012
Pyramin DF	BASF A/S	chloridazon	650 g/kg	Pulver	Landbrug	Roer Rødbeder (BI: 4 kg/ha)	1980	1996/2011
DLG Pyramin FL	Ikke oplyst	chloridazon	430 g/l	Flydende middel	Landbrug	Roer (BI: 6.05 l/ha)		

Stoffet chloridazon er blevet udviklet og solgt af kemivirksomheden BASF siden 1963. Det samlede salg har været 1.265.288 kg aktivstof. Salget af chloridazon (kg aktivstof) i Danmark fremgår af FIGUR 2-5.

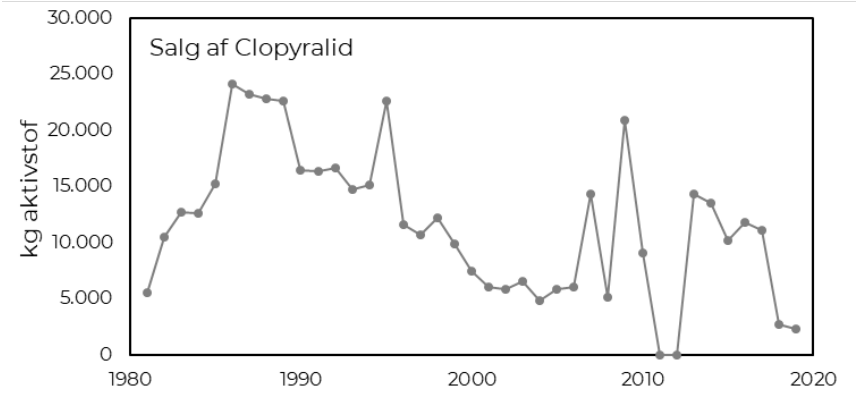


FIGUR 2-5 Salg af chloridazon i perioden 1964 til 1996

Salget er primært sket i perioden ca. 1970 til 1980 med mængder fra 60.000 kg/år til over 100.000 kg/år. Der var et markant fald i salget af chloridazon efter 1980 med en mindre stigning i salget igen fra i starten af 1990'erne, men blev udfaset i Danmark i 1996. Chloridazon har siden 2012 været omfattet af et besiddelsesforbud (Miljø- og Fødevareministeriet, 2012). Desuden er chloridazon i dag forbudt i en række EU-lande (PPDB, 2021), men ifølge SPIN-databasen har Finland markedsført produktet frem 2011. Der fremgår ikke data i SPIN-databasen angående forbruget i Danmark eller andre nordiske lande.

2.2.6 Clopyralid

Clopyralid er et selektivt herbicid, der er blevet anvendt som ukrudtsmiddel i forbindelse med dyrkning af bl.a. roer, kål, byg, havre og raps. Desuden er det blevet anvendt ved etablerede græsarealer (f.eks. ved golfbaner), trækulturer og gran- og ædelgranarter (Middeldatabasen, 2021). Som det fremgår af FIGUR 2-6, har clopyralid været markedsført siden 1981 og frem til i dag, men er nu under afvikling. Clopyralid indgår som aktivstof i over 50 forskellige midler, der har været godkendt eller er under udfasning i Danmark. Heraf er i alt 8 produkter stadig markedsført i Danmark i dag. Disse fremgår af TABEL 2-14.



FIGUR 2-6 Salg af clopyralid i kg aktivstof i Danmark

De store svingninger i salg af clopyralid i perioden 2008 til 2013 kan skyldes nye pesticidafgifter i 2013 (Nielsen, Pedersen, Konrad, & Gyldenkærne, 2020) eller udfasning/afvikling af bestemte bekæmpelsesmidler efter plantebeskyttelsesforordningen EC 1107/2009 trådte i kraft i 2009. Det totale salg aktivstof clopyralid fra 1981 til 2019 er 454 tons aktivstof.

I TABEL 2-14 ses de 8 midler med clopyralid som aktivstof, der stadigt bliver markedsført i Danmark. Her fremgår det, at clopyralid bliver markedsført i blandinger med f.eks. MCPA og benazolin, som begge er stoffer, der er påvist i de danske grundvandsmagasiner. Desuden indgår fluroxypyr og picloram også ofte i blandinger med clopyralid.

TABEL 2-14 De 8 midler med clopyralid som aktivstof, der bliver markedsført i dag.

Middel	Distributør	Aktivt stof	Indhold	Formu-lering	Branche	Afgrøder	Godkendt i DK	Udløbs-dato/ Forbudt
Ariane FG S	Corteva Agriscience	Clopyralid Fluroxypyr MCPA	20 g/l 40 g/l 200 g/l	Olie i vand emulsion	Landbrug	Andre frø, græs & kløver, (vinter- og vår sæd)*	2019	2022/-
ATR Clopico	ATR Landhandel GmbH & Co. KG	Clopyralid Picloram	267 g/l 67 g/l	Flydende	Landbrug	Vinter- & vårraps	2016	2022/-
ATR Clopyralid	ATR Landhandel GmbH & Co. KG	Clopyralid	720 g/kg	Vandopløseligt granulat	Landbrug	Roer, vinter- & vårraps, andre frø	2017	2022/-
Cliophar 600 SL	Nordisk Alkali	Clopyralid	600 g/l	Vandopløseligt koncentrat	Frilandsgartneri, Landbrug	Roer, vinter- & vårraps	2019	2022/-
Galera	Corteva Agriscience	Clopyralid picloram	267 g/l 67 g/l	Flydende	Landbrug	Vinter- & vårraps	2011	2022/-
Korvetto	Corteva Agriscience	Clopyralid Halauxifen-methyl	120 g/l 5 g/l	Emulsionskoncentrat	Landbrug	Vinterraps	2018	2022/-
LFS Clopyralid-Picloram	LFS Kemi	Clopyralid Picloram	267 g/l 67 g/l	Flydende	Landbrug	Vinter- & vårraps	2014	2022/-
Matrigon 72 SG	Corteva Agriscience	Clopyralid	720 g/kg	Vandopløseligt granulat	Landbrug	Roer, vinter- & vårraps, andre frø	2013	2022/-

I TABEL 2-15 er de 10 midler, som indgår i den nyeste bekendtgørelse om brug af kemiske stoffer og blandinger i bekæmpelsesmidler angivet, for hvilke der er meddelt afviklingsperioder efter plantebeskyttelsesmiddelforordningens artikel 46 (Miljøministeriet, 2021). Midlerne har dels været granulat og flydende (opløsning).

Ifølge SPIN- databasen er clopyralid blevet benyttet til landbrugsmæssig anvendelse hvoraf 28,7 tons er blevet benyttet i perioden fra 2000 til 2010, med maksimalt brug i 2007. Også i Finland er produktet blevet markedsført.

TABEL 2-15 Middel med indhold af clopyralid (Middeldatabasen, 2021 og BMD, 2021)

Middel	Distributør	Aktivt stof	Indhold	Formu-lering	Branche	Afgrøder	Godkendt i DK	Udløbs-dato/ Forbudt
Agro Bizz Clopyralid	Lantmännen Agro Bizz A/S	Clopyralid	100 g/l	Flydende	Frilands-gartneri, landbrug	Andre frø*, græs og kløver*, majs*, roer*, vinteraps**, vintersæd***, vårraps***, vårsæd***	2009	2012/2013
Agros Clopyralid	Agro Aps	Clopyralid	750 g/kg	Granulat	Landbrug	Må kun anvendes til ukrudtsbekæmpelse i raps, bederoer, rødbeder, kål og skovkulturer	2013	2015/2017
DLA Agro Clio 100	DLA Agro A.m.b.A	Clopyralid	100 g/l	Flydende	Frilands-gartneri, landbrug	Må kun anvendes til ukrudtsbekæmpelse i bederoer, rødbeder, vinterraps, kålfrø og rosenkål, og i skovkulturer ved pletsprøjtning	2006	2011/2013
DLA Agro Clopyralid	DLA Agro A.m.b.A	Clopyralid	100 g/l	Flydende	Frilands-gartneri, landbrug	Andre frø*, græs og kløver*, majs*, roer*, vinteraps**, vintersæd***, vårraps***, vårsæd***	2004	2011/2013
Inter-Clopyralid 100	Inter- Trade A/S	Clopyralid	100 g/l	Flydende	Frilands-gartneri, landbrug	Andre frø*, græs og kløver*, majs*, roer*, vinteraps**, vintersæd***, vårraps***, vårsæd***	2004	2011/2013
LFS Cliophar	LFS Kemi	Clopyralid	100 g/l	Flydende	Frilands-gartneri, landbrug	Andre frø*, græs og kløver*, majs*, roer*, vinteraps**, vintersæd***, vårraps***, vårsæd***	2005	2011/2013
LFS Clopyralid	LFS Kemi	Clopyralid	100 g/l	Flydende	Landbrug	Andre frø*, græs og kløver*, majs*, roer*, vinteraps**, vintersæd***, vårraps***, vårsæd***	2004	2011/2013
LFS Clopyralid 72SG	LFS Kemi	Clopyralid	720 g/kg	Vand-opløseligt granulat	Landbrug	Andre frø*, græs og kløver*, majs*, roer*, vinteraps**, vintersæd***, vårraps***, vårsæd***	2013	2020/2022

Middel	Distributør	Aktivt stof	Indhold	Formu-lering	Branche	Afgrøder	Godkendt i DK	Udløbs-dato/ Forbudt
Lontrel	Protector ApS	Clopyralid	100 g/l	Flydende	Frilands-gartneri, landbrug	Andre frø*, græs og kløver*, majs*, roer*, vinteraps**, vintersæd***, vårraps***, vårsæd***	2004	2011/2013
Matrigon	Dow AgroSciences Danmark A/S	Clopyralid	100 g/l	Flydende	Frilands-gartneri, landbrug	Andre frø*, græs og kløver*, majs*, roer*, vinteraps**, vintersæd***, vårraps***, vårsæd***	2004	2011/2013
Clopico	Agros	Clopyralid picloram	267 g/l 67 g/l	Flydende	Landbrug	Vinterraps (0.299 l/ha) Vårraps (0,264 l/ha)	2014	2016/2017

** Bl: 1,5 l/ha (0,208 kg/ha)*

*** Bl:1,2 l/ha (0,167 kg/ha)*

**** Bl: 1,0 l/ha (0,139 kg/ha)*

2.2.6.1 Privat forbrug

Opgørelser viser at salget og dermed forbruget af clopyralid til private haver startede i perioden mellem 1996 og 2002 (Pesticiddatabasen, 2007). Det årlige salg af clopyralid til private haver har været faldende siden 2008 og salget sluttede i 2015 (Miljøstyrelsen, 2017). I 2012 skete der også et drastisk fald i salget af clopyralid, hvilket falder sammen med salget af andre herbicider, der indgår i blandingsprodukter med clopyralid som aktivstof. Det skal dog bemærkes, at selve anvendelsen af de solgte midler i de private haver ikke nødvendigvis har fundet sted i det år, salget er blevet registreret. Ukrudtsmidlet er blevet anvendt på private græsplæner og det estimerede totale salg til private haver er ca. 547 kg aktivstof (Miljøstyrelsen, 2017), hvilket er mindre end én promille af den samlede mængde.

TABEL 2-16 Salg af clopyralid til private haver i kg aktivstof i perioden 1996 til 2015 (Miljøstyrelsen, 2017)**.**

Salg af clopyralid til private haver	1996	2002	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
kg aktivstof	-	8	150	171	64	58	57	-	28	11	-

2.2.6.2 Offentligt forbrug

Anvendelsen af clopyralid til offentlige arealer har generelt været lav. Som det fremgår af TABEL 2-17 er der dog en lille stigning i anvendelsen af clopyralid på offentlige arealer i perioden mellem 2000 og 2002. Denne stigning skyldes primært, at stoffet også indgår sammen med en række andre aktivstoffer, såsom MCPA, i blandingsprodukter til bekæmpelse af ukrudt på

græsarealer. Herefter falder anvendelsen af clopyralid drastisk og i 2006 og 2013 er forbruget af clopyralid meget lav.

TABEL 2-17 Clopyralid-forbruget på offentlige arealer i perioden 1995-2013 (Pesticidstatistikken, 2002, 2006, 2013)

Offentlige pesticidforbrug	1995	2000	2002	2006	2013
kg aktivstof	8	4	14	<1	<1

2.2.6.3 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

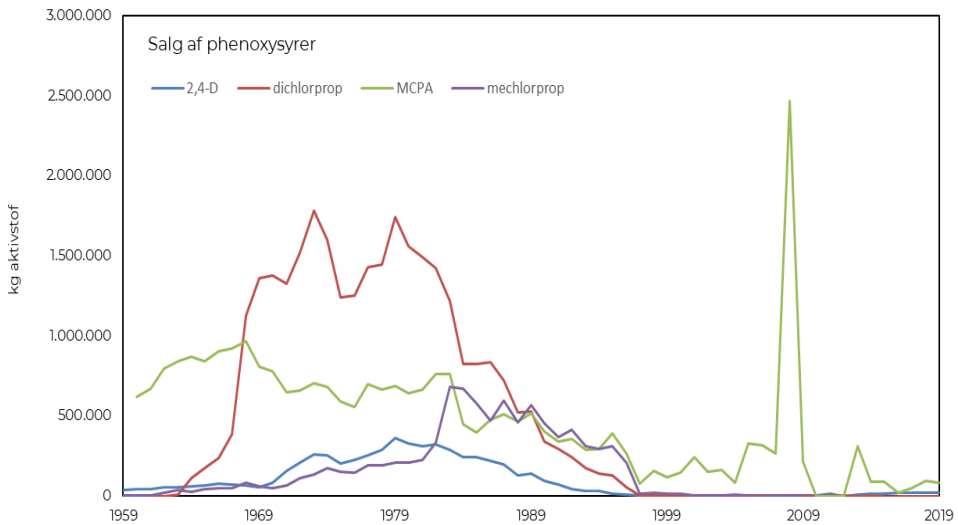
Ifølge Miljøstyrelsens bekæmpelsesmiddelstatistik er clopyralid registreret anvendt i landbruget siden 1981. Anvendelsen af clopyralid i landbruget har været nogenlunde stabilt siden 1981, men er faldet med mere end 75% siden 2017. Til landbrugsmæssig anvendelse er clopyralid primært blevet benyttet til raps ved vintersæd og korn ved både vinter- og vårsæd. Den totale mængde clopyralid, anvendt i landbruget siden 2010, er omkring 95 tons aktivstof (9,5 tons/år).

TABEL 2-18 Mængde clopyralid solgt til anvendelse i landbruget fra 1991 og frem til 2019

Landbrugsmæssigt pesticidforbrug	1991	2000	2009	2012	2017	2018	2019
kg aktivstof	15.049	7.128	5.012	8.170	11.049	2.707	2.331

2.2.7 Phenoxysyrer

Phenoxysyrerne (inkl. metabolitter og urenheder) optræder oftest som fund i datasættet fra punktkilder, hvor mere end hvert tredje fund tilhører denne stofgruppe. Metabolitterne til f.eks. phenoxysyrerne har først fra 2004 været en del af standardanalysepakkerne i grundvandsovervågningen. For boringskontrollerne og sandsynligvis også punktkildeanalyserne har metabolitterne til phenoxysyrerne ikke været en del af vejledningen fra 1997. Afsnittene om phenoxysyrer er opdateret efter den tidligere skelnen-rapport (Tuxen m.fl. 2012).



FIGUR 2-7 Salg af phenoxysyrerne 2,4-D, dichlorprop, MCPA og mechlorprop

2.2.7.1 2,4-D

Stoffet 2,4-D har været anvendt siden 1956 og tilhører phenoxysyregruppen. Det blev benyttet til ukrudtsbekæmpelse i forbindelse med korn, frøgræs og græs i forbindelse med den landbrugsmæssige anvendelse. Det har også været anvendt på materialegårde og anlægsgartnerier samt planteskoler til græsplæner, udyrkede arealer, hække, frøbede mv. I perioden 1960 til 1993 var det ét af de 10 mest solgte pesticider og i dag er der lagt en række begrænsninger ind i anvendelsen af stoffet.

Som det fremgår af FIGUR 2-7 stoppede salget af 2,4-D i 1997, men kom tilbage på markedet i 2008. Salget af 2,4-D toppede i 1982 med et samlet salg på 324 tons. Herefter er der sket i kraftigt fald til i starten af 1990'erne indtil det i 1997 kom på Miljøstyrelsens forbudsliste med begrænsede anvendelsesmuligheder. I dag findes der to produkter, Catch og MUSTANG forte, der stadigt bliver markedsført i Danmark og ét produkt, DMA 600, der endnu ikke er blevet markedsført (BMD, 2021). Produkterne med 2,4-D som aktivstof er enten blevet strøget ud i granulatform eller blandet op og herefter sprøjtet ud på de arealer, der skal bekæmpes.

Landbrugsmæssig anvendelse

Som tidligere beskrevet blev 2,4-D hovedsageligt anvendt i landbrugsmæssige sammenhænge. I TABEL 2-19 fremgår landbrugsmæssige salgstal for 2,4-D i perioden 2008 til 2019. I 2008 og 2009 svarede salget af 2,4-D i landbruget stort set til den samlede mængde, der har været anvendt. I 2010 udgjorde salget i landbruget kun ca. halvdelen af det samlede salg. Det har ikke været muligt at finde data fra de tidligere år.

TABEL 2-19 Salg af 2,4-D til landbrugsmæssig og privat anvendelse i perioden 2008-2019. Tal er angivet i kg aktivstof.

2,4-D	2008	2010	2011	2013	2015	2017	2019
landbrugsmæssig anvendelse	3756	447	11106	9817	15025	18264	18230
Privat anvendelse	-	711	2044	810	1724	1748	-

TABEL 2-20 Middel med indhold af 2,4-D (Middeldatabasen, 2021 og BMD, 2021)

Middel	Distributør	Aktivt stof	Indhold	Formulering	Branche	Afgrøder	Godkendt i DK	Udløbsdato/ Forbudt
Catch	Corteva Agroscience	Florasulam 2,4-D	6,2 g/l 300 g/l	Suspo-emulsion	Landbrug	Andre frø (0,67) Vintersæd (0,67) Vårsæd (0,62)	2011	2022
MUSTANG Forte	Corteva Agroscience	Florasulam 2,4-D aminopyralid	5 g/l 180 g/l 10 g/l	Suspo-emulsion	Landbrug	Vintersæd (0,76) Vårsæd (0,69)	2016	2022
DMA 600*	Corteva Agroscience	2,4-D	600 g/l	Vand-opløseligt koncentrat	Landbrug	Vintersæd (2,0) Vårsæd	2018	2031

Middel	Distributør	Aktivt stof	Indhold	Formu-lering	Branche	Afgrøder	God-kendt i DK	Udløbs-dato/ Forbudt
						(1,3)		
Proxtat-30	Cyanamid Danmark A/S	Mechlorprop 2,4-D	300 g/l 100 g/l	Flydende middel	Landbrug	Andre frø Græs & kløver Vintersæd Vårsæd	1980	1993/1997
Optica Meko-Mix	DLA Agro A.m.b.A.	Mechlorprop 2,4-D	400 g/l 200 g/l	Flydende middel	Landbrug	Andre frø (2,8) Græs og kløver (3,1) Vintersæd (2,6) Vårsæd (2,1)	1997	1999/2011
Resolut -D 500	DuPont Danmark ApS	2,4-D	500g/l	ukendt	Industrielt som biocid	-	1980	1987/?
Herbatox-BV Plænemiddel	KVK Agro A/S	Dicamba Mechlorprop 2,4-D	10 g/l 250 g/l 100 g/l	Flydende midddel	Hus og have	Vintersæd (4,6) Vårsæd (3,9)	1993	2003/2011
Lotus plænerens	Arysta LifeScience Benelux SPRL	Mechlorprop-P Dicamba MCPA 2,4-D	0,46 g/l 0,23 g/l 0,7 g/l 0,7 g/l	Flydende middel	Hus og have	Vintersæd (407) Vårsæd (364)	2012	2013/2017
Dicotex RTU	Tanaco-Danmark A/S	Mechlorprop-P Dicamba MCPA 2,4-D	0,46 g/l 0,23 g/l 0,7 g/l 0,7 g/l	Flydende middel	Hus og have	Vintersæd (407) Vårsæd (364)	2015	2016/2017

Tal i parentes angiver BI i l/ha.

** Produktet er endnu ikke markedsført*

Forbrug på offentlige arealer

Kommunerne har anvendt aktivstoffet 2,4-D til ukrudtsbekæmpelse på offentlige arealer i en periode frem til 2000. I 1995 er der foretaget en opgørelse, som viser et forbrug på 1.630 kg aktivstof. Dette udgjorde 12 % af kommunernes samlede forbrug og 6 % af det samlede forbrug af ukrudtsbekæmpelsesmidler på offentlige arealer (inkl. amterne/regionerne og staten). I

2000 er forbruget reduceret til 175 kg aktivstof, som udgjorde 5 % af kommunernes samlede forbrug (Kristoffersen & Rask, 2007).

Privat forbrug

Aktivstoffet har også været anvendt af ikke-professionelle brugere (private). I 1996 blev der solgt 366 kg aktivstof, hvorefter salget stoppede. Først i 2010 registreres salget igen og 2,4-D har været solgt til privat anvendelse frem til 2017 (Miljøstyrelsen, 2019). Salgstal ses i TABEL 2-19.

2.2.7.2 Dichlorprop

Dichlorprop er mest kendt fra produkter som f.eks. plænerens, hvor indholdet af dichlorprop som aktivstof ligger på 600 g/l. Det har været anvendt i landbruget til bekæmpelse i kornmarker samt til renholdelse af græsarealer, sportspladser, golfbaner, udyrkede arealer m.m.
I forbindelse med anvendelsen i kornmarker, har det både været anvendt som rene midler og i kombinerede midler. Det udspredes ved opblanding i vand og herefter ved sprøjtning af de arealer, som ønskes bekæmpet.

Dichlorprop har været anvendt som aktivstof siden 1963. I 1997 blev der indført anvendelsesrestriktioner af hensyn til grundvandet, hvilket skulle begrænse forbruget. I 1999 lå en normaldosering på 1-3 kg aktivstof pr. ha. Det fremgår i dag af Miljøstyrelsens forbudsliste, med en bemærkning om, at al efterårsanvendelse og den forårsanvendelse, der årligt afsætter mere end 60 gram aktivstof/ha på jordoverfladen er forbudt (www.mst.dk). Data vedrørende dichlorprop udgøres i dette afsnit som en sum af dichlorprop og dichlorprop P (aktiv isomer). I 2001 er det oplyst, at koncentrationen af dichlorprop i produkterne lå mellem 285 og 800 g/l og en dosering på 3 kg pr. ha.

TABEL 2-21 Middel med indhold af dichlorprop (Middeldatabasen, 2021 og BMD, 2021)

Middel	Distributør	Aktivstof	Indhold	Formulering	Branche	Afgrøder	Godkendt i DK	Udløbsdato/ Forbudt
Herbipur Plæneren s Xtra	Klarsø A/S	Dichlorprop-P Dicamba MCPA	1,5 g/l 0,3 g/l 5,2 g/l	Flydende	Hus og have	Vintersæd (155) Vårsæd (155)	2017	2022/-
Toxan Plæneren s klar til brug	SBM Life Science AB	Dichlorprop-P Dicamba MCPA	1,5 g/l 0,3 g/l 5,2 g/l	Flydende	Hus og have	Vintersæd (155) Vårsæd (155)	2014	2022/-
Trim Easyspray Plæneren s	Bayer A/S	Dichlorprop-P Dicamba MCPA	1,5 g/l 0,3 g/l 5,2 g/l	Flydende	Hus og have	Vintersæd (155) Vårsæd (155)	2017	2022/-
Duplosan Super	BASF A/S	dichlorprop-P mechlorprop-P MCPA	310 g/l 130 g/l 160 g/l	Flydende	Landbrug	Andre frø (2,28) Græs og kløver (2,28)	1997	2099/2011

Middel	Distributør	Aktivstof	Indhold	Formu-lering	Branche	Afgrøder	God-kendt i DK	Udløbs-dato/ Forbudt
						Vintersæd (2,15) Vårsæd (2,15)		
DLG D-propionat 50	AgroDan A/S	Dichlorprop	500 g/l	Flydende	Landbrug	Andre frø (3,6) Græs og kløver (3,6) Vintersæd (3,6) Vårsæd (3,6)	1997	2099/2011

Tal i parentes angiver BI i l/ha.

** Produktet er endnu ikke markedsført*

Ifølge FIGUR 2-7 stiger salget af dichlorprop kraftigt kun få år efter det bliver introduceret på det danske marked. Efter 10 år stiger salget af dichlorprop som aktivstof til det højeste niveau på næsten 1.800 tons. Frem til 1975 sker der et lille fald til ca. 1.250 tons, hvorefter det i 1979 igen stiger til ca. 1.750 tons. Herefter falder salget markant og ligger i 1997 på knap 5 tons dichlorprop som aktivstof. I 2010 ligger salget af dichlorprop på ca. 1,5 tons som har været et stabilt niveau siden 2001.

Landbrugsmæssig anvendelse

Den landbrugsmæssige anvendelse af dichlorprop har ligget lige under det samlede salg siden 1993. Siden 2001 fremgår dichlorprop ikke længere på listen over aktivstoffer, der er solgt til landbrugsmæssig anvendelse.

Privat anvendelse

Salget angivet i TABEL 2-22 Salg af dichlorprop til private haver i perioden svarer siden 2002 til det totale salg af dichlorprop, hvorved salget af dichlorprop udelukkende vurderes at stamme fra det private forbrug til bekæmpelse i haver og lignende.

TABEL 2-22 Salg af dichlorprop til private haver i perioden 1996-2019

Dichlorprop til private haver	1996	2002	2008	2009	2010	2012	2013	2016	2017	2019
Kg aktivstof	3.397	1.344	1.294	777	1.493	1987	947	7,8	111	183

2.2.7.3 MCPA

MCPA har haft en meget bred anvendelse og anvendes fortsat i en del brancher såsom landbruget, planteskoler, gartnerier. Det har været anvendt siden 1956, men i dag er der en række begrænsninger på anvendelsen af stoffet. Aktivstoffet, MCPA har været anvendt til bekæmpelse i forbindelse med dyrkning af korn, ærter og frøgræs. Det har været anvendt både som rene midler og kombinerede midler. Derudover anvendes det til bekæmpelse af ukrudt på græsarealer, sportspladser, golfbaner m.m. og udyrkede arealer. Indholdet af MCPA i handelsprodukterne varierer fra 25-75 %. Det udspredes ved sprøjtning og indgår som aktivstof bl.a. i følgende udgåede midler; Herbatox-M750, DLG M-acetat, AB Plænerens, Camboline

Certrol og Kresone 75 (Middeldatabasen 2021) samt nuværende markedsførte midler; Ariane FG S, M-750, Metaxon, Toxan Plænerens klar til brug (Middeldatabasen, 2021).

Produkterne med MCPA blandes op og sprøjtes ud på de arealer, der skal bekæmpes mod ukrudt. Det har ikke været muligt at finde data for salget af MCPA fra 1959.

TABEL 2-23 Middel med indhold af MCPA (Middeldatabasen, 2021 og BMD, 2021)

Middel	Distributør	Aktivstof	Indhold	Formulering	Branche	Afgrøder	God-kendt i DK	Udløbs-dato/ Forbudt
Toxan Plænerens klar til brug	SBM Life Science AB	Dichlorprop-P Dicamba MCPA	1,5 g/l 0,3 g/l 5,2 g/l	Flydende	Hus og have	Vintersæd (155) Vårsæd (155)	2014	2022/-
M-750	Nufarm Deutschland GmbH	MCPA	750 g/l	Vandopløseligt	Landbrug	Andre frø (2,67) Græs og kløver (2,7) Vintersæd (2,0) Vårsæd (2,0)	2012	2022/-
Ariane FG S	Corteva Agriscience	Clopyralid Fluroxypyr MCPA	20 g/l 40 g/l 200 g/l	Olie i vand emulsion	Landbrug	Andre frø (1,96) Græs og kløver (2,91)	2019	2022/-
AB Plænerens	3A Kemi A/S	Clopyralid Fluroxypyr MCPA	20 g/l 40 g/l 200 g/l	Flydende	Hus og have	Andre frø (1,96) Græs og kløver (2,91) Vintersæd (1,64) Vårsæd (1,54)	2010	2010/2011
DLG M-acetat 75 fl.	AgroDan A/S	MCPA	750 g/l	Flydende	Landbrug	Andre frø (2,67) Græs og kløver (2,7) Vintersæd (2,0) Vårsæd (2,0) Ærter (0,177)	1997	2099/2011
Herbatox M 750	KVK Agro A/S	MCPA	750 g/l	Flydende	Landbrug	Andre frø (2,67) Græs og kløver (2,7) Vintersæd (2,0) Vårsæd (2,0) Ærter (0,177)	1997	2099/2011

Tal i parentes angiver BI i l/ha.

** Produktet er endnu ikke markedsført*

Som det fremgår af FIGUR 2-7 toppede salget af MCPA inden for de første ca. 12 år, hvor aktivstoffet havde været på markedet. I 1968 lå salget på ca. 960 tons aktivstof. Herefter er salget faldet hen over årene og i 1997 var salget nede på ca. 80 tons aktivstof. I den efterfølgende periode er salget gået op og ned og i 2010 lå salget af MCPA på ca. 240 tons aktivstof. Salget til landbrugsmæssig anvendelse har i perioden siden 1993 ligget på mellem 1-4 % af det samlede salg af MCPA. I 2004 var forskellen på 14 %, hvor det landbrugsmæssige salg kun lå på ca. 71 tons. I 2008 er forskellen mellem det samlede salg og salget til en landbrugsmæssig anvendelse på 51 %. Årsagen er ikke umiddelbart til at forklare, men der kan være tale om en fejl i de registrerede data fra den landbrugsmæssige anvendelse.

Privat anvendelse

MCPA har også været anvendt i private haver. I TABEL 7 ses en oversigt over salget i perioden 2007-2010 samt årene 1996 og 2002 /11/. Der ses et øget salg i årene 2007 og 2008, som falder i 2009 til et niveau der er lavere end salget i 1996. I 2010 stiger salget dog igen til et niveau svarende niveauet i 1996. Der ses ingen entydig tendens i salget af MCPA, som er både stigende og faldende i perioden fra 1996 til 2010.

TABEL 2-24 Salg af MCPA til private haver fra 2007-2019 samt årene 1996 og 2002

MCPA til private haver	1996	2002	2008	2009	2010	2012	2014	2016	2018	2019
Kg aktivstof	7.804	6.378	8.532	5.703	7.120	7.812	3.984	31	558	635

Offentlig anvendelse

Der er foretaget en opgørelse over forbruget af MCPA på offentlige arealer i staten, kommunerne og regionerne/amterne. Udviklingen i forbruget er vist i TABEL 2-25. Som det fremgår af tabellen har forbruget af MCPA kun udgjort en mindre del af det samlede forbrug af ukrudtsmidler på offentlige arealer (se TABEL 2).

TABEL 2-25 Forbrug af MCPA på offentlige arealer i stat, kommuner og regioner/amter

MCPA på offentlige arealer	1995	1999/2000*	2002	2006	2010	2020
Kg aktivstof	1.627	579	918	469	437	52

**Staten, amterne, København og Frederiksberg Kommunes forbrug blev opgjort i 1999. KL's kommuners salg blev opgjort i 2000.*

2.2.7.4 MCPP

MCPP (også kaldet mechlorprop) udgøres i dette afsnit som en sum af MCPP og MCPP-P (aktiv isomer). MCPP har været anvendt siden 1950. I 1997 blev der indført anvendelsesrestriktioner af hensyn til grundvandet, hvilket skulle begrænse forbruget. MCPP har været anvendt både til landbrugsmæssig bekæmpelse i forbindelse med dyrkning af korn. Derudover har MCPP været anvendt på planteskoler og til bekæmpelse på brakarealer før anlæg og tilplantning, græsplæner, sportspladser, udyrkede arealer mv. Det har indgået som aktivstof med forskelligt indhold i bl.a. følgende handelsprodukter Basagran MP, Stellon 97 og Herbatox. I midler med MCPP er der oftest også iblandet aktivstoffet MCPA, men har også være midler med f.eks. dicamba, bentazon og clopyralid.

Salget af MCPP steg jævnt frem til 1980, hvor salget af MCPP lå på ca. 210 tons aktivstof. I 1980'erne var salget af MCPP højt og det toppede i 1989 med et salg af MCPP på ca. 660 tons aktivstof. Efter reguleringen af stoffet i 1997 sker der et kraftig fald i salget af MCPP og det falder til 16 tons aktiv stof i 1997. Siden 2001 har det samlede salg af MCPP ligget på mellem 1 og 3 tons aktivstof.

TABEL 2-26 Middel med indhold af MCPP (Middeldatabasen, 2021 og BMD, 2021)

Middel	Distributør	Aktivstof	Indhold	Formulering	Branche	Afgrøder	God-kendt i DK	Udløbs-dato/ Forbudt
Herbatox	Bayer A/S	Dicamba Mechlorprop MCPA	12 g/l 250 g/l 150 g/l	Flydende	Landbrug Hus og have	Vintersæd (4,11) Vårsæd (4,11)	2002	2009/2011
Stellon 97	AgroDan A/S	Clopyralid MCPP MCPA	20 g/l 430 g/l 230 g/l	Flydende	Landbrug	Andre frø (2,55) Græs og kløver (2,56) Vintersæd (2,01) Vårsæd (2,01)	1997	2001/2011
Basagran MP	BASF A/S	Bentazon mechlorprop	250 g/l 375 g/l	Suspensions koncentrat	Landbrug	Andre frø (3,35) Græs og kløver (2,59) Vintersæd (2,12) Vårsæd (2,12)	1987	1996/1997

Tal i parentes angiver BI i l/ha.

** Produktet er endnu ikke markedsført*

Landbrugsmæssig anvendelse

I perioden fra 1993 til 2000 er der registreret et salg til landbrugsmæssig anvendelse, som ligger mellem 72-99 % af det samlede salg. Efter 2001 er der i /5/ ikke længere registreret et salg af MCPP til landbrugsmæssig anvendelse. Det vurderes derfor, at størstedelen af salget af MCPP som aktivstof har været til landbrugsmæssig anvendelse frem til 2000. Salgsdata er vedlagt i bilag 3.

Privat anvendelse

MCPP har også været anvendt i private haver. I TABEL 2-27 ses en oversigt over salget i perioden 2007-2010 /11/.

TABEL 2-27 Salg af MCPP til private haver fra 2007-2019 samt årene 1996 og 2002

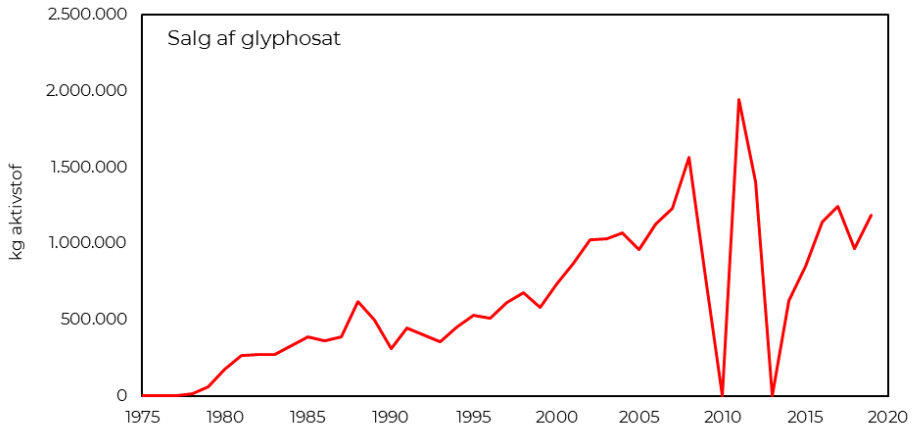
MCPP til private haver	1996	2002	2007	2009	2010	2012	2014	2016	2019
Kg aktivstof	2.092	1.900	2.938	1.282	815	550	1035	2,5	-

Salget af MCPP falder markant fra 2009 til 2010 lige som det ses med dichlorprop og MCPA. Det kan dog ikke på det foreliggende grundlag konkluderes, hvorvidt der er tegn på en tendens. Men det vil salget i de kommende år kunne bidrage med. Men som ét af de eneste aktivstoffer, er salget fortsat faldende i 2010 og udgør kun ca. 3 % af det samlede ukrudtsmiddelsalg. Fra 2014 falder salget markant fra 1035 kg solgt aktivstof til 1,6 kg aktivstof, og i 2017 er der ikke registreret salg.

2.2.8 Glyphosat

Glyphosat har været anvendt siden 1975 og anvendelsen er fortsat godkendt i Danmark. Det er aktivstoffet i totalukrudtsmidlet Roundup. I 2006 blev der anvendt 1.128 ton aktivt stof, hvilket svarede til 42 % af det danske landbrugs anvendte mængde herbicider i 2006. Ud over i landbruget, anvendes glyphosat også meget bredt i flere andre brancher såsom gartnerier, planteskoler, frugtplantager mv.

Totalbekæmpelse af plantevækst med RoundUp anvendes før pløjning til at bekæmpe ukrudt som kvik, som ellers overlever pløjning og kan sprede sig yderligere i næste års afgrøde /4/. Derudover anvendes til ukrudtsbekæmpelse på gårdspladser, udyrkede arealer, veje mm samt til bekæmpelse af bjørneklo. Glyphosat er dog ikke godkendt til anvendelse på befæstede arealer og gårdsplads. Indholdet af glyphosat som aktivstof i bl.a. RoundUp ligger på 10-40 % og bekæmpelsen sker ved sprøjtning. Det samlede salg er vist i FIGUR 2-8.



FIGUR 2-8 Udviklingen i det samlede salg og den landbrugsmæssige anvendelse af glyphosat siden 1975

TABEL 2-28 Salg af glyphosat til private haver og på offentlige arealer i stat, kommuner og regioner/amter fra 2007-2010 samt årene 1996 og 2002. Tal er i kg aktivstof (i.k.=ikke kendt.)

Glyphosat	1995/1996	2002	2006	2010	2014	2019	2020
Landbrugsarealer	533.778	1.022.720	1.128.327	1.629.016	610.549	1.175.481	i.k.
Private haver	14.155	9.445	i.k.	17.547	16.295	12.888	i.k.
Offentlige arealer	13.783	4.328	3.568	2.257	i.k.	i.k.	914

2.2.8.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

Den landbrugsmæssige anvendelse af glyphosat anvendes til bekæmpelse af bl.a. græs i kornmarkerne. Landbruget stod for en meget stor del af det samlede glyphosatsalg. Det har siden 1993, hvor salget er registreret i ligget på mellem 84 og 94 % af det samlede salg. Glyphosat har også været anvendt i private haver. I
TABEL 2-28 ses en oversigt over salget i perioden 2007-2019 samt årene 1996 og 2002.

2.2.8.2 Forbrug på private haver

I årene fra 1996 til 2002 sker der et markant fald i anvendelsen af glyphosat i private haver. Men i 2010 sker der næsten en fordobling i salget i forhold til de to foregående år. Salget af glyphosat udgør dog fortsat en stor andel af det samlede salg af ukrudtsmidler på 45-50 % i årene frem til 2009. I 2010 udgør salget af glyphosat ca. 57 % af det samlede salg af ukrudtsmidler. Siden 2010 er forbruget af glyphosat til private haver faldet lidt igen.

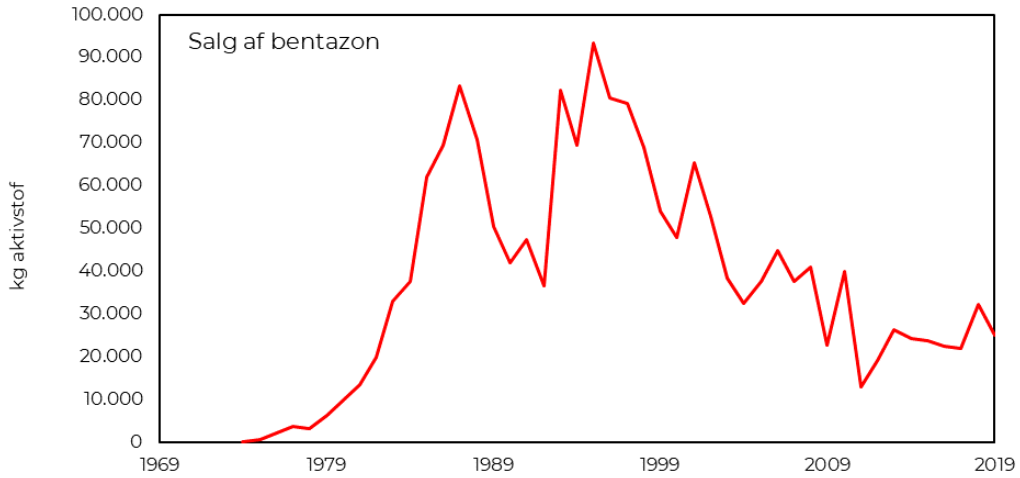
2.2.8.3 Forbrug på offentlige arealer

Der er foretaget en opgørelse over forbruget af glyphosat på offentlige arealer i staten, kommunerne og regionerne/amterne.

TABEL 2-28 viser et markant fald i anvendelsen af glyphosat fra 1995 og indtil 2020, hvor forbruget er reduceret med ca. 95 %. Forbruget af glyphosat har længe udgjort størstedelen af det samlede forbrug af ukrudtsmidler på offentlige arealer. I 2016 var mængden af glyphosat anvendt for staten (ekskl. lokalbaner) 914 kg, hvilket svarer til
95 % af forbruget og i 2020 blev ca. 994 kg glyphosat anvendt til hhv. jernbanevedligeholdelse. Det har hermed været glyphosat, der udgjorde størstedelen af aktivstofforbruget i både 2016 og 2020. 89 % af glyphosatforbruget i 2020 blev anvendt til bekæmpelse af ukrudt på belægninger, 6 % til bekæmpelse af invasive arter og 5 % til øvrig anvendelse (Miljøstyrelsen, 2020).

2.2.9 Bentazon

Bentazon har været anvendt siden 1974. Salget har været faldende siden starten af 1990'erne og blev reguleret i 1995. Det anvendes som aktivstof i midler mod ukrudt i bl.a. korn, kløver-, majs- og ærtemarker og indgår som aktivstof i bl.a. produktet Basagran 480. Indholdet af bentazon ligger på 40 % i de midler, hvor det indgår som aktivstof. Det anvendes fortsat i forbindelse med landbrugsmæssig anvendelse. Det samlede salg er vist i FIGUR 2-9.



FIGUR 2-9 Udviklingen i det samlede salg af bentazon siden 1975

Som det fremgår af FIGUR 2-9 steg salget af bentazon kraftigt fra det kom på markedet i 1974 og indtil 1987, hvor det samlede salg lå på 83 tons bentazon som aktivstof. Herefter skete der et fald frem til 1992, hvor salget var nede på under det halve, nemlig 36 tons. I 1995 toppede salget med 93 tons bentazon og har så været langsom faldende til et salg på 39 tons i 2010. Herefter har salget af bentazon ligget nogenlunde stabilt på ca. 35 kg aktivstof om året i perioden 2010 til 2019.

2.2.9.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

Anvendelsen af bentazon har hovedsageligt været landbrugsmæssig. Siden 1993 svarer den samlede mængde anvendt bentazon til den landbrugsmæssige anvendelse af stoffet.

2.2.9.2 Forbrug på offentlige arealer

Bentazon har i et mindre omfang været anvendt på offentlige arealer. Staten har i 2002 oplyst, at de har anvendt 17 kg aktivstof og i 2013 10 kg aktivstof. Dette er kun en mindre del af statens samlede forbrug, svarende til 1 % (Miljøstyrelsen, 2015).

2.3 Fungicider & Biocider

Fungicider (svampemidler) er i Danmark blevet anvendt mod svampeangreb på f.eks. landbrugsafgrøder gennem bejdsning af udsæd eller sprøjtning af afgrøder. I det danske landbrug steg det årlige fungicidforbrug markant i 1981 sammen med behandlingshyppigheden (Elmholt, 1988). Denne stigning faldt sammen med markedsføringen af et antal meget effektive systemiske fungicider (ergosterolhæmmere), som kunne medføre en signifikant udbyttestigning (Elmholt, 1988). Det store forbrug af svampemidler, kan ses som et led i den generelle stigning i pesticidforbruget, som har fundet sted siden midten af det 20. århundrede.

Foruden at blive anvendt som pesticid til plantebeskyttelse i forbindelse med svampevækst og sygdomme ved f.eks. frugt- og bærproduktion, indeholder flere biocider også svampemidler. Hertil er det særligt biocider anvendt til træbeskyttelse og maling. Kontrollen og restriktionerne af biocider har længe ikke været på niveau med kontrollen af pesticider i forbindelse påvirkning af grundvandet, hvorfor flere aktivstoffer er blevet anvendt som biocider, hvor der var forbud om brug som pesticid.

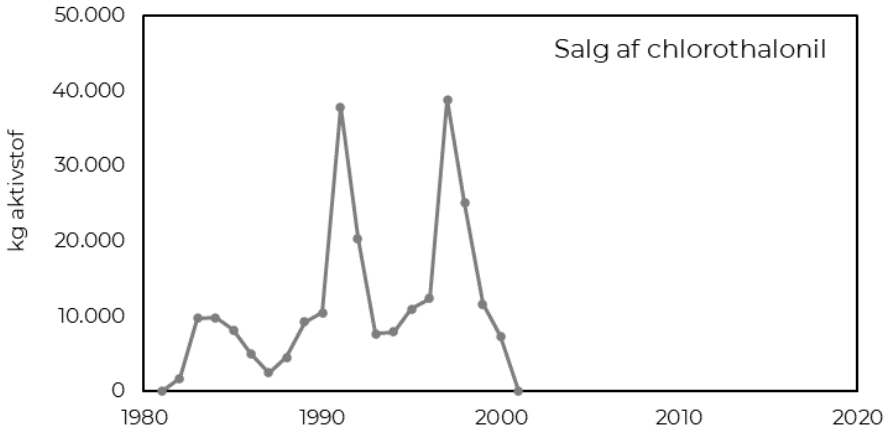
2.3.1 Chlorothalonil

Chlorothalonil er et svampemiddel, der tilhører stofgruppen chloronitriler. Stoffet har været på markedet i Danmark siden 1981 og havde sin maksimale salgsperiode fra 1990. Stoffet har været benyttet både som sprøjtemiddel og som biocid i udendørs træ- og bundmaling (Lassen, et al., 2001). Anvendelse af maling indgår ikke i Miljøstyrelsens salgsstatistik. Som sprøjtemiddel har det primært været brugt i forbindelse med dyrkning af hvede, kartofler, ærter og løg. Stoffet er for nyligt blevet forbudt i EU, grundet dets kræftfremkaldende egenskaber og tilstedeværelsen af potentielt giftige nedbrydningsprodukter i grundvandet.

Chlorothalonil har været aktivstof i produkterne Bravo 500 F og Daconil 500 F, der begge er flydende midler og har været anvendt til hhv. landbrug og frilandsgartneri/landbrug/væksthusgartneri til behandling af bl.a. kartofler.

Som det fremgår af FIGUR 2-10 har salget været meget svingende i perioden fra 1980 til 2000, hvor der i tre perioder har været et højere salg. Fra 1983 til 1985 var salget omkring 9 tons pr. år, og i perioderne 1990-1992 og 1995-1999 var salget hhv. 23 og 20 tons pr år, hvoraf det gennemsnitlige salg pr år er 16 tons pr. år. Salget af chlorothalonil stoppede i 2000, som følge af anvendelsesforbuddet efter bestemmelserne i EU-forordning 1107/2009 og i december 2012 blev det forbudt at besidde chlorothalonil (BEK nr 919 af 13/2012).

I perioden fra 2000 til 2003 er der i SPIN-databasen blevet registreret 10,5 ton anvendt chlorothalonil, som er blevet benyttet til maling og lak i Danmark (SPIN, 2021).



FIGUR 2-10 Salgstal for chlorothalonil i Danmark

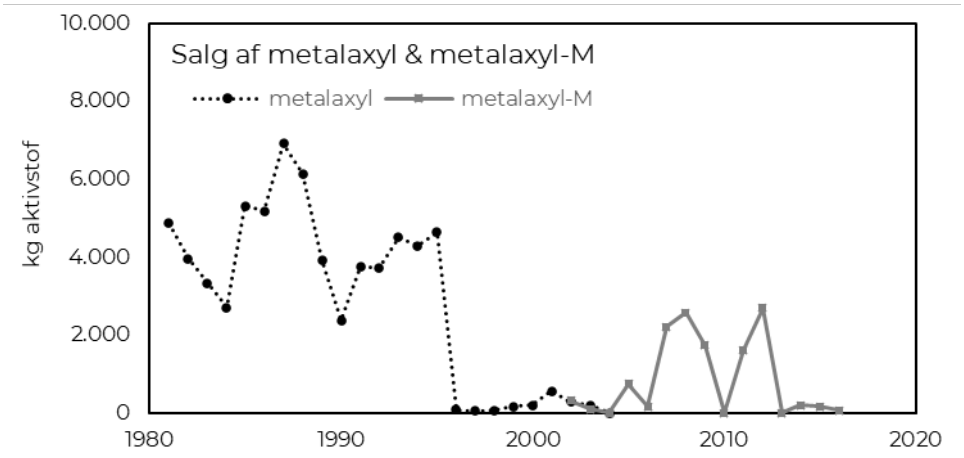
TABEL 2-29 Midler med indhold af chlorothalonil (Middeldatabasen, 2021 og BMD, 2021)

Middel	Distributør	Aktivt stof	Indhold	For-mulering	Branche	Afgrøder	God-kendt	Udløbs-dato/ Forbudt
Bravo 500 F	Syngenta Nordics A/S	chlorothalonil	500 g/l	flydende	landbrug	Andre frø, grøntsager, kartofler, vintersæd, ærter BI: 2,5 l/ha	1991	1995
Daconil 500 F	Zeneca Agro	chlorothalonil	500 g/l	flydende	Frilands-gartneri, landbrug, væksthus-gartneri	Andre frø, grøntsager, kartofler, vintersæd, ærter BI: 2,5 l/ha	1999	2000

2.3.2 Metalxayl/Metalaxyl-M

Metalaxyl er et systemisk phenylamid- fungicid og er et chiralstof, der markedsføres i dets racemiske såvel som i sin enantiomere R-form (metalaxyl-M også kaldet mefonoxam).

Salget af metalaxyl startede i 1981 og blev anvendt som svampemiddel til dyrkning af kartofler og andre grøntsager. Stofferne har desuden været anvendt til bejdsning af såsæd f.eks. vinterraps. Til eksport af såsæd til væksthusanvendelse er stoffet metalaxyl/metalaxyl-M stadigt godkendt til bejdsning og man kan lovligt importere såsæd, der er bejdset med metalxyl/metalaxyl-M til Danmark, da stoffet stadig er godkendt i EU (GEUS, 2021).



FIGUR 2-11 Salgstal for metalaxyl og metalaxyl-M i Danmark

Det kunne forventes, at metalaxyl/metalaxyl-M har været anvendt som biocid, idet det er et svampemiddel, men der er findes ikke oplysninger herom.

Metalaxyl-M blev forbudt anvendt til kartofler i 2013, idet der blev gjort flere fund af dette stof og dets to nedbrydningsprodukter, CGA 62826 og CGA 108906, i grundvandet under VAP marker, i forbindelse med en moniteringsperiode mellem 2012 til 2014 (Rosenbom, et al., 2016). I 2014 blev stofferne medtaget i vandværkernes boringskontrol.

Som det fremgår af FIGUR 2-11 var salget af metalaxyl på sit højeste i perioden 1981 til 1996 med et gennemsnitligt salg på 4.376 kg aktivstof pr. år. Metalaxyl-M blev startet markedsført i 2002, men kun to perioder viser et markant salg af stoffet på 2.174 kg pr år i perioden 2007 til 2009 og 2.157 kg pr. år fra 2011 til 2012, hvilket er markant højere end det gennemsnitlige salg fra 2002 til 2016 på 969 kg pr. år.

Det danske forbrug af metalaxyl og metalaxyl-M er ikke registreret i SPIN-databasen. Dog er der i Finland registreret forbrug af metalaxyl-M til til landbrugsmæssig anvendelse, som brændstofsadditiver og som mad/foder smagsstoffer og næringsstoffer i perioden 2002 til 2018. Der findes ikke informationer om brugen af metalaxyl alene.

TABEL 2-30 Udvalgte midler med indhold af metalaxyl-M (Middeldatabasen, 2021 og BMD, 2021). Stofferne er udvalgt ud fra BEK nr 272 af 24/02/2021.

Middel	Distributør	Aktivstof	Indhold	Formulering	Branche	Afgrøder	Godkendt	Udløbsdato/ Forbudt
Agros Mancomet a	Agros	Metalaxyl-M Manozeb	38,8 g/kg 640 g/kg	Vanddispergerbart granulat	Landbrug (svampemiddel)	Kartofler BI: 1,23 kg/ha	2009	2013
Ridomil MZ	Ciba-Ceigy	Metalaxyl-M Manozeb	75 g/kg 560 g/kg	pulver	landbrug (svampemiddel)	Grøntsager Kartofler BI: 1,34 kg/ha	1980	1995/2011
Apron	Syngenta Nordics A/S	Metalaxyl-M	339,2 g/l	Emulsionskoncentrat	Bejdsemiddel kun erhverv	Plantebeskyttelse	2020	2021

Middel	Distributør	Aktivstof	Indhold	Formulering	Branche	Afgrøder	Godkendt	Udløbsdato/ Forbudt
Cruiser OSR	Syngenta Nordics A/S	fludioxonil thiamethoxam metalaxyl-M	9 g/l 280 g/l 33,3 g/l	Flydende bejdse	Landbrug		2008	2012/2013

2.3.3 N,N – Dimethylsulfamide (DMS)

N,N-Dimethylsulfamide (DMS) er nedbrydningsproduktet fra svampemidlerne tolylfluanid og dichlofluanid. De to moderstoffer har således haft stort set samme anvendelsesområde, men der har generelt været et langt større salg af tolylfluanid sammenlignet med dichlofluanid. I bekæmpelsesmiddelstatistikken er der registreret et total salg på hhv. 172 og 43 tons, som vist i FIGUR 2-12. Det reelle forbrug har imidlertid været meget højere, idet ikke alle anvendelser skulle indberettes til bekæmpelsesmiddelstatistikken, hvilket f.eks. gælder indhold i maling. SPIN-databasen omfatter professionel anvendelse i maling og træbeskyttelse og har data tilbage til 2000. Ifølge SPIN-databasen var den registrerede anvendelse alene i år 2000 på 118 tons for tolylfluanid og 64 tons for dichlofluanid. De danske data i SPIN er som udgangspunkt for produkter til professionel brug. Det betyder, at der kan være et stort mørketal for stoffer i maling og træbeskyttelsesprodukter, idet de fleste private jo selv maler deres huse, stakitter, cykelskure, træterrasser mm.

Som det fremgår af FIGUR 2-12 har tolylfluanid ifølge bekæmpelsesmiddelstatstikken (BMS) været benyttet som pesticid, herunder svampemiddel, i perioden 1973-2000 ved f.eks. frugt-og bærproduktion i landbruget. Midler, hvori tolylfluanid indgår, fremgår i TABEL 2-31. Der er registreret 2-5 sprøjtninger per vækstsæson (Bayer A/S) og ved mindre anvendelse i tomater og prydplanter med 6-10 sprøjtninger per år (Bayer A/S). Desuden er stoffet også tidligere været godkendt til bejdsning af frø til eksport. I 2010 blev anvendelsen af tolylfluanid som pesticid forbudt i EU og indgik i besiddelsesforbuddet i 2012 (BEK nr 919 af 13/2012). Tolylfluanid har derudover været anvendt som biocidmiddel til træbeskyttelse og har været godkendt i EU som aktivstof i træbeskyttelse og konservering af overfladefilm, fx udendørsmaling. Stoffet er stadigt godkendt som biocidaktivstof til brug i maling i EU. Dog har Brancheforeningen meddelt, at stoffet ikke indgår i deres medlemmers produkter, selvom stoffet først kan blive forbudt, når biocidforordningen er færdig i 2025.

TABEL 2-31 Udvalgte midler med indhold af tolylfluanid (Middeldatabasen, 2021 og BMD, 2021)

Middel	Distributør	Aktivstof	Indhold	Formulering	Branche	Afgrøder	Godkendt	Udløbsdato/ Forbudt
Euparen M 50 WG	Bayer A/S	tolylfluanid	500 g/kg	Pulver	Landbrug	-	1991	1996/2011
Euparen Multi	Bayer A/S	tolylfluanid	500 g/kg	Pulver	Frilands-/ Væksthus gartneri	Frugt og bær*, prydplanter og tomater	1996	2007/2011
Euparen Multi (Disp. 08/12-2003)	Bayer A/S	tolylfluanid	500 g/kg	Pulver	Landbrug	Indendørs bejdsning af roefrø	2003	2004/2011

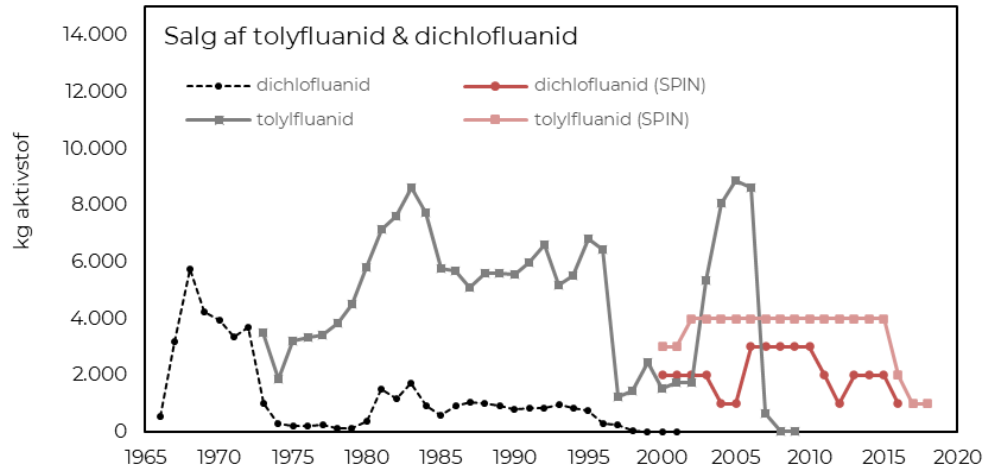
Middel	Distri-butør	Aktivstof	Indhold	Formulering	Branche	Afgrøder	God-kendt	Udløbs-dato/ Forbudt
						beregnet til eksport		
Europaren Multi til Bejdsing	Bayer A/S	tolylfluanid	500 g/kg	Pulver	Industriel	Indendørs bejdsning i lukkede anlæg af roefrø beregnet til eksport.	2006	2007/2011

** æbler, pærer, ribs, solbær, brombær, hindbær og jordbær*

*** parallelprodukt, identisk med Europaren Multi*

Dichlofluanid var godkendt til frugt- og bærproduktion i perioden 1966-1974 med stort set samme anvendelsesområde som tolylfluanid. Stoffet har været forbudt som pesticid ved sprøjtning og bejdsning i EU siden 2003, og import af såsæd bejdset med dichlofluanid har således ikke været tilladt siden. Derudover har dichlofluanid haft en række biocidanvendelser til f.eks. træbeskyttelse og konservering af overfladefilm (f.eks. ved udendørs maling) (BMD, 2021). Begge anvendelser blev forbudt i hhv. 2019 og 2018.

De to moderstoffer har således haft stort set samme anvendelsesområde, men der har generelt været et langt større salg af tolylfluanid sammenlignet med dichlofluanid. I bekæmpelsesmiddelstatistikken er der registreret et total salg på hhv. 172 og 43 tons, som vist i FIGUR 2-12. Det reelle forbrug har imidlertid været meget højere, idet ikke alle anvendelser skulle indberettes til bekæmpelsesmiddelstatistikken, hvilket f.eks. gælder indhold i maling. SPIN-databasen omfatter professionel anvendelse i maling og træbeskyttelse og har data tilbage til 2000. Ifølge SPIN-databasen var den registrerede anvendelse alene i år 2000 på 118 tons for tolylfluanid og 64 tons for dichlofluanid. De danske data i SPIN er som udgangspunkt for produkter til professionel brug. Det betyder, at der kan være et stort mørketal for stoffer i maling og træbeskyttelsesprodukter, idet de fleste private jo selv maler deres huse, stakitter, cykelskure, træterrasser mm.



FIGUR 2-12 Salgstal for dichlofluanid og tolylfluanid i Danmark

2.3.3.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

Som det fremgår i TABEL 2-32 udgjorde salget af tolylfluanid i landbruget efter 2002 den samlede mængde, der har været anvendt ifølge (Miljøstyrelsen, 2001) og (Miljøstyrelsen, 2008).

TABEL 2-32 Salg af tolylfluanid som pesticid til landbrugsmæssig anvendelse i perioden 2005 til 2008 (kg aktivstof)

landbrugsmæssig anvendelse	2005	2006	2007	2008
Tolylfluanid	8.870	8.600	630	0

2.3.3.2 Salg til privat forbrug

Opgørelser viser at salget og dermed forbruget af tolylfluanid som pesticid til private haver sluttede i perioden mellem 1996 og 2002 (Pesticiddatabasen, 2007). Det skal her bemærkes at de anførte salgstal kun er for pesticidanvendelse, hvorfor det private forbrug af tolylfluanid kan være markant højere som biocidanvendelse til f.eks. maling og træbeskyttelse.

TABEL 2-33 Salg af aktivstoffet tolylfluanid i kg aktivstof som pesticid til privat forbrug.

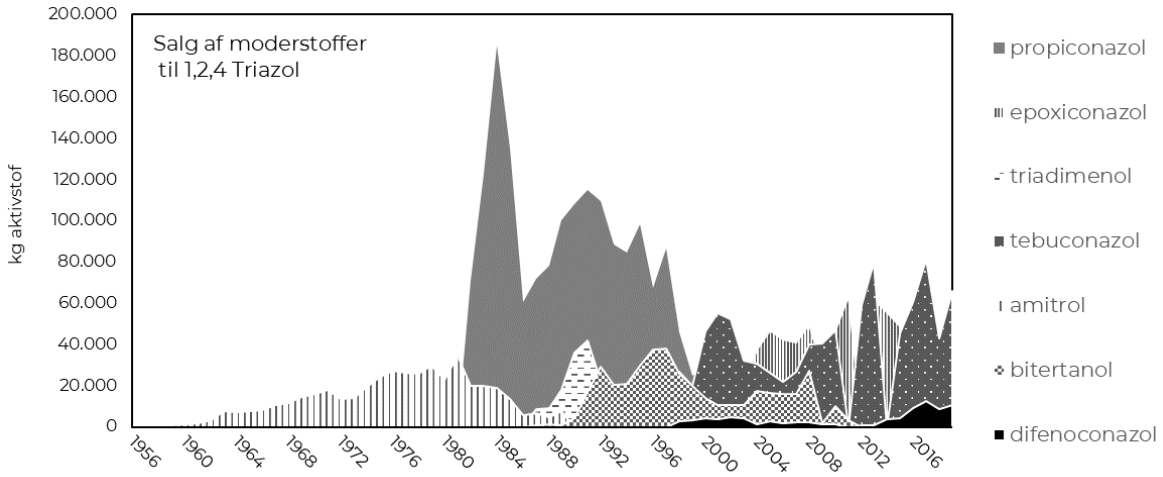
Pesticidforbrug i private haver	1996	2002	2007
Tolyfluanid	322	-	-

2.3.4 1,2,4-triazol

1,2,4-triazol er en metabolit af flere forskellige fungicider, der er kendt som azoler. Disse er blevet anvendt i landbruget både som sprøjte- og bejdsemiddel, men indgår også i stoffer til andre formål som f.eks. træbeskyttelse, nitrifikationshæmning, medicin mv. (COWI, 2019).

1,2,4-triazol kan forekomme i miljøet som nedbrydningsprodukt fra azol-fungicider og andre azolholdige pesticider, som er anvendt i landbruget. Desuden kan der forekomme forurening ved nedbrydning af azol-fungicider, der har været anvendt som biocider i træbeskyttelsesmidler. Yderligere, kan 1,2,4-triazol også forekomme fra nitrifikationshæmmere, der er anvendt i landbruget, nedbrydning af azolholdige lægemidler og ved nedbrydning fra azolholdige industrikemikalier. Naturlig og jævn dannelse af 1,2,4-triazol i miljøet er også blevet påvist i nogle skovjorde, ved nedbrydning af nogle bestemte grupper af mikroorganismer. COWI (2019).

På baggrund af nye data fra EFSA, vurderede Miljøstyrelsen i 2014, at 1,2,4-triazol kunne udgøre en større risiko for forurening af grundvandet end tidligere antaget. Derfor blev der indført flere restriktioner på brugen på friland af de fleste godkendte azolmidler.



FIGUR 2-13 Salgstal for kg aktivstof af azoler i Danmark, hvor 1,2,4-triazol indgår som nedbrydningsprodukt. Amitrol er blevet markedsført siden 1958, men blev i høj grad taget over af det aktive stof propiconazol i 1972. Moderstoffer til 1,2,4-triazol bliver stadig markedsført i Danmark i dag

Amitrol er ikke et fungicid, men et azol-herbicid, der er blevet benyttet i landbruget i perioden 1958 til 1989 med en total mængde på 443 tons aktivstof. Behandlingsindekset for amitrol lå mellem 1 til 10 kg aktivstof pr. hektar, og dermed blev dette middel benyttet i en langt højere grad end azol-svampemidlerne (COWI, 2019). Stoffet blev anvendt til kvikbekæmpelse på udyrkede arealer og sprøjtet efter høst, på stubmarker for at undgå ukrudt, men også til total ukrudtsbekæmpelse ved hegn på ikke-dyrkede områder, under frugttræer og i skove (COWI, 2019). Ifølge SPIN-databasen er amitrol yderligere blevet benyttet som smøremiddel og additiver i 2003.

Propiconazol er et azol-fungicid. Det er det azol-middel, der har haft størst anvendelse i Danmark med næsten 2 millioner kg aktivstof, hvor 1,8 millioner kg blev brugt til landbrugsmæssige formål i forbindelse med sprøjtning af korn (1-3 behandlinger pr. sæson). I SPIN-databasen er 580 tons propiconazol registreret anvendt fra 2000 og frem til 2019, hvoraf 24,6 tons er anvendt som sprøjtemiddel i landbruget. Størstedelen er blevet anvendt i kategorien "ikke-landbrugspesticider og konserveringsmidler" på næsten 430 tons. Desuden er stoffet også registreret i maling/lak (72 tons) og imprægneringsmaterialer (52 tons). Ud af 510 tons markedsført propiconazol er omkring 240 tons anvendt som biocider og 150 tons til træbeskyttelse (SPIN-databasen, 2021). Propiconazol har været anvendt siden 1982, men er nu kommet med på listen over plantebeskyttelsesmidler, for hvilke der er meddelt afviklingsperioder ved artikel 46 i plantebeskyttelsesmiddelsforordningen (Miljøministeriet, Bekendtgørelse om brug af kemiske stoffer og blandinger i bekæmpelsesmidler, 2021), hvor forbud mod anvendelse og besiddelse trådte i kraft i marts 2020.

På denne liste indgår også flere midler med aktivstoffet epoxiconazol (Miljøstyrelsen, 2021). Dette stof indgår i en lang række svampemidler og har været anvendt siden 2003 til i dag, hvorunder en total mængde på 0,5 million kg aktivstof er blevet solgt. Det er blevet anvendt til bekæmpelse af flere sygdomme i roer og majs og ved sprøjtning af korn. Brug af epoxiconazol er ikke registreret på SPIN-databasen.

Tebuconazol er endnu et fungicid i azol-gruppen, der er blevet anvendt i landbruget, som sprøjtemiddel til dyrkning af korn ved en til tre behandlinger pr. sæson. Det er også blevet benyttet i begrænset forbrug ved behandling af frugt og grønt og ved bekæmpelse af flere knoldbægersvampe i raps. Det er blevet anvendt siden 1996 og frem til i dag. Stoffet indgår også i

listen over plantebeskyttelsesmidler, for hvilke der er meddelt afviklingsperiode efter plantebeskyttelsesmiddelforordningens artikel 46. Indtil i dag er der blevet anvendt 900 tons aktivstof i landbruget, hvoraf omkring 20% er blevet solgt fra 2016. Ifølge SPIN-databasen er der siden 2001 blevet anvendt 90 ton tebuconazol som biocid og 8,1 ton som træbeskyttelse ud af i alt ca. 530 ton.

TABEL 2-34 Liste over de danske godkendelser af amitrol og azol-svampemidler

Aktivstoffer	Afgrøder	BI* Sprøjtning/bejdsning	Godkendt (registrering)	Revurdering	Forbudt
Amitrol	Kvikbekæmpelse	4750 (maks 9500) / -	1958	-	1989
Propiconazol	Korn	125 / 11,25	1982	2019	2020
Tebuconazol	Korn, raps, og frø	250 / 1,5	1999	2019	-
Epoxiconazol	Korn, roer, majs, og frø	125 / -	2003	2019	-

** standard dosis i g a.i./ha og g dosis til bejdsning pr ha ved 150 kg udsæd*

2.3.4.1 Salg til landbrugsmæssig anvendelse

Det samlede salg af epoxiconazol i landbruget i perioden 2010 til 2019 er omkring 390 tons, som svarer til 39 tons pr år. Dette er højere end salget af propiconazol i landbruget, hvilket er ca. 66 tons fra 2010 til 2019.

Den samlede mængde aktivstof tebuconazol, solgt i perioden 2010 til 2019, er 544 tons, hvilket svarer til 54,4 tons pr. år. Tebuconazol er også blevet benyttet som bejdsemiddel til industriel anvendelse, og det registrerede salg er angivet i TABEL 2-35 i parentes.

TABEL 2-35 Salg af epoxiconazol, propiconazol, tebuconazol i kg aktivstof til landbrugsmæssig anvendelse for årene 2000-2019.

Pesticidforbrug i private haver	2000	2007	2010	2013	2016	2017	2018	2019
Epoxiconazol	-	40.955	46.720	61.885	13.259	18.791	15.664	12.613
Propiconazol	21.195	8.478	8.178	13.151	2.760	3.951	1.070	42
Tebuconazol	40.025 (246)	20.552 (138)	44.695 (90)	77.516 (686)	58.097 (960)	78.014 (1.081)	40.406 (1.100)	63.326 (1.041)

2.3.4.2 Salg til privat forbrug

Opgørelser viser, at salget og dermed forbruget af tebuconazol til private haver startede i perioden mellem 1996 og 2007 (Miljøstyrelsen 2007) og varede indtil 2017 (Miljøstyrelsen, 2017). Der er ikke oplysninger om privat brug af de nævnte andre stoffer.

TABEL 2-36 Salg af tebuconazol i kg aktivstof til private haver i årene 1996 til 2019.

Pesticidforbrug i private haver	1996	2007	2010	2013	2015	2016	2019
Tebuconazol	-	208	64	27	76,8	54	-

3. Egenskaber

For at få en idé om et stofs opførsel i jordmiljøer er det særligt vigtigt at kende stoffets opløselighed i vand, stoffets evne til at binde til jordpartikler samt stoffets nedbrydningsrate. Risikoen for at stofferne nedsiver og ender i grundvandet hænger sammen med adsorption, opløselighed (stoffer, der er vandopløselige samt kun bindes lidt til jorden, har størst risiko for nedsivning), nedbrydningstiden (større risiko for nedsivning af mere stabile stoffer) samt anvendelsestid og anvendt mængde. Dette afsnit er en gennemgang af de fysiske/kemiske egenskaber for de 10 forskellige undersøgte stoffer og deres relevante/udvalgte moderstoffer og nedbrydningsprodukter. De fysisk-kemiske egenskaber for de forskellige stoffer er fundet igennem rapporter fra Den Europæiske Fødevaresikkerhedsautoritet (EFSA), PPDB og PubChem. Såfremt EFSA-rapporterne var mangelfulde eller ældre end 2015, er der lavet en yderligere litteratursøgning.

3.1 Mobilitet i jord

Adsorption og desorption har en stor indflydelse på pesticiders spredning i jord. Hvis et kemisk stof sorberes eller kun svagt sorberes til jordpartikler, kan det hurtigt udvaskes gennem jordprofiler og ned til grundvandet eller til overfladevand ved lateral strømning. Hvis det kemiske stof har en god sorption til jordpartikler, kan der forekomme langsom udvaskning og/eller nedbrydning af stoffet, og jorden vil derfor fungere som en langtidsvarende kilde for grundvands- eller overfladevandsforurening.

Til beskrivelse af stoffernes mobilitet i jorden, er det forsøgt at finde følgende fysisk-kemiske egenskaber for hvert stof:

- Opløselighed
- LogKow
- Kd/Kf/Koc/Kfoc

Som det fremgår af TABEL 2-3 er der stor variation i de forskellige stoffers opløselighed i vand. Nedbrydningsprodukter af pesticider er oftest mere mobile end deres moderstoffer, på grund af deres mere polære egenskaber. Tages der udgangspunkt i klassificeringen af pesticiders opløselighed givet i PPDB-databasen, vurderes et stof med en opløselighed mindre end 50 mg/L at have en lav opløselighed i vand og et stof med mere end 500 mg/L at have en høj opløselighed. Svampemidlet chlorothalonil er et ikke-polært stof og har en lav opløselighed, hvor dets nedbrydningsprodukter er mere polære og har en større opløselighed i vand. Dette fremgår også for DPC og DMS, der er nedbrydningsprodukter fra hhv. chloridazon og tolylfluanid. Nedbrydningsprodukterne med den højeste opløselighed er AMPA med 1466 g/L efterfulgt af 1,2,4-triazol på 730 g/L.

LogKow er en vigtig parameter til at forudsige fordelingen af et stof i forskellige medier (vand, jord, luft, biota osv.). Stoffer med høje logKow-værdier (>1) har tendens til at adsorbere til organisk stof i jord eller sedimenter på grund af deres lave affinitet for vand. Et stof som glyphosat har en negativ logK_{ow}-værdi, hvilket indikerer, at stoffet er hydrofilt, hvorfor stoffet langt hellere vil være i vandfasen. Et stof som tolylfluanid har en logKow-værdi på 3,9 og er et såkaldt hydrofobt stof (stoffet vil ikke være i vandfasen).

Sorptionen for pesticider er typisk bestemt ved lineær eller Freundlich sorptionsisotermer. Ved lineære isotermer er der en lineær korrelation mellem stofkoncentrationer i vand og jord. Forskellen ved Freundlich isotermer er, at Freundlich-eksponenten, n, indgår i ligevægtsligningen, som angiver, om der er en simpel direkte sammenhæng mellem koncentrationen i jorden og koncentrationen i vandfasen (n= 1), eller om sorptionen stiger med faldende pesticidkoncentration (n<1).

$$C_s = K_f \cdot C_w^n$$ Freundlich-ligningen

C_s er pesticidkoncentrationen i jord i ug/kg og C_w er pesticidkoncentrationen i vandfasen i ug/L. K_f er freundlich-koefficienten og svarer til K_d, når Freundlich-eksponenten, n, er 1.

For flere stoffer afhænger stoffernes adsorption af jordens indhold af organisk materiale, hvorfor stoffets binding som oftest angives som fordelingskoefficienten i forhold til organisk kulstof (K_{oc} eller K_{foc}). Der angives et stofs binding som fordelingskoefficienten (K_d eller K_f) i forhold til indholdet af organisk kulstof (f_{oc}).

$$K_{foc} = \frac{K_f}{foc}$$

Hvor f_{oc} er fraktionen af organisk kulstof i jorden.

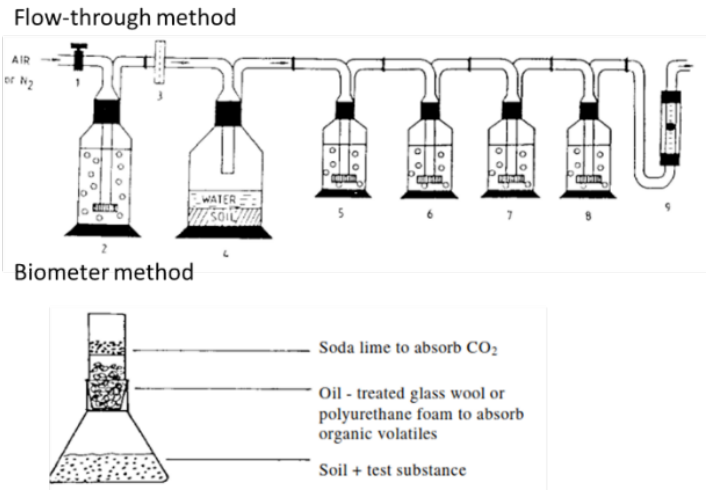
I forhold til de udvalgte stoffer er der i EFSA's evalueringer langt hyppigere angivet en Freundlich fordelingskoefficient for jord/vand (K_f) end en lineær fordelingskoefficient for jord/vand (K_d). På samme måde er der langt oftere angivet en Freundlich fordelingskoefficient for organisk kulstof/vand (K_{foc}) end en lineær fordelingskoefficient for organisk kulstof/vand (K_{oc}). For Freundlich isotermerne er Freundlich-eksponenten (1/n) omkring 0,9, altså relativt tæt på 1 og dermed linearitet. Der er ikke general enighed om, hvornår et pesticid er svagt sorberende, sorberende eller kraftigt-sorberende, hvorfor der i denne rapport tages udgangspunkt i klassificering af pesticiders mobilitet givet i PPDB-databasen. Hertil bliver et stof klassificeret som mindre sorberende, hvis det har en K_{oc} eller K_{foc} på mindst 75, hvilket svarer til PPDBs klassificering som "moderately mobile". Ligeledes klassificeres et stof som sorberende, hvis det har en K_{oc} eller K_{Foc} på mindst 500 som "slightly mobilt". Hvis stoffet har en K_{oc}/K_{Foc}-værdi på mindre end 15 karakteriseres stoffet som "very mobile", altså meget mobilt og derfor ikke-sorberende.

For tolylfluanid er der af EFSA angivet en estimeret værdi, da sorptionen er så høj, at det vurderes, at sorptionsforsøg ikke er nødvendige. DMS derimod er K_{oc} sat til nul, da der ifølge ECHA er så lav sorption at K_{oc} ikke kan bestemmes. Der er på en lokalitet i Marbæk bestemt meget beskedne K_d værdier på 0,003-0,03 l/kg i sandmagasinet, 0,005-0,06 l/kg for moræneleren og ingen målbar sorption for kalken (appendiks 1, 4). Det har været antaget, at det var en ophobning og vedvarende nedbrydning af chloridazon i de øvre jordlag, der forårsagede de høje koncentrationer af DPC i grundvandet (appendiks 1). Dog viser nye undersøgelser, at chloridazon er mere eller mindre fraværende, og at DPC tilbageholdes i langt større grad end hvad der har været forventet (se appendiks 1). I forbindelse med EFSA's evaluering af chloridazon blev den gennemsnitlige K_{foc} bestemt til 50 L/kg, men ved tidligere undersøgelser er der fundet en 4 gange så høj K_{oc}-værdi i sand og moræneler (appendiks 1). Glyphosat kan klassificeres som sandsynligvis kraftigt sorberende med en gennemsnitlig logK_{oc}-værdi på 15400 L/kg. Dog er denne parameter mindre relevant for glyphosat, da glyphosat også binder til jordens mineralske fraktion.

3.2 Nedbrydning

Nedbrydningsvejene for de forskellige pesticider er blevet gennemgået ud fra rapporter fra Den Europæiske Fødevaresikkerhedsautoritet (EFSA). Til bestemmelse af nedbrydningsveje for pesticider i jord og grundvand bliver bestemte guidelines benyttet[3]. Hertil bliver der generelt benyttet friske jordprøver, der repræsenterer flere forskellige jordtyper. Disse jordprøver bliver karakteriseret mht. sedimenttype, tekstur, indhold af ler og organisk materiale samt pH-værdi mm. Til estimeringen af halveringstiden for de forskellige stoffer, benyttes DT50 i jord, under antagelsen af 1. ordens nedbrydning. Til bestemmelse af halveringstiden i jord, er der for de fleste stoffer kun blevet benyttet jordprøver med højt indhold af organisk kulstof (f.esk. pløjelag) samt aerobe forhold.

For at bestemme nedbrydningsvejene og redegøre for massebalancen, benyttes ^{14}C-markering oftest[4], hvor det er forsøgt at markere den mest stabile del af molekylet. Herefter bliver prøven sat under stabil fugtighed på 40-60% og konstant temperatur (oftest 20°C) i et mørkt miljø i et enten flow-through eller biometer test system (se FIGUR 3-1). Under inkubationen bliver jordprøver udtaget til bestemmelse af indholdet af aktivt stof, metabolitter, flygtige komponenter (f.eks. CO_2) og bundet residualer (OECD, 2002).



FIGUR 3-1 Illustration af de to forskellige metoder til bestemmelse af de forskellige nedbrydningsfraktioner ved nedbrydning af et bestemt moderstof. Ved flow-through metoden opretholdes aerobe forhold ved periodisk skylning eller ved kontinuerlig ventilation med befugtet luft. I biometerflaskerne opretholdes udveksling af luft ved diffusion (OECD, 2002)

Det er forsøgt at finde alle data for de 10 forskellige stoffer og deres respektive moder- eller nedbrydningsprodukter. Såfremt det ikke har været muligt at finde data, er der noteret med et (-).

[3] *Der er tre eksisterende guidelines for nedbrydningsundersøgelser i laboratorium; SETAC, OECD og US-EPA.*

[4] *Andre isotoper kan også benyttes, så som ^{13}C, ^{15}N, ^{3}H og ^{32}P.*

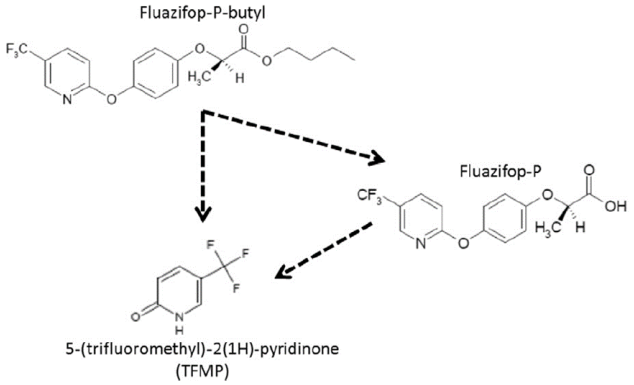
TABEL 3-1 Udvalgte stoffers opløselighed (mg/l), samt deres octanol/vand-fordeling (logK_{ow}), gennemsnitlige sorption (K_{oc}/K_{foc}) og gennemsnitlig nedbrydning (DT_{50}). Stoffer med grå skrift er nedbrydningsprodukter.

Pesticid/meta-bolit	Opløselig-hed (mg/l)	Log K_{ow}	K_{oc} / $K_{f\,oc}$ (l/kg)	DT50 aerob
Chloridazon	422	1,19	199	81
DPC	6531	-0,26	50	106
Tolylfluanid	0,9	3,9	2220	1,8
DMS	173	0,53; -0,98	0	699
Chlorothalonil	0,81	2,94	2500	3,5
R417888	18000	-0,7	9,9	474
Amitrol	>136.000	-0,97	87	7,4
1,2,4-triazol	730000	-1	112	8,2
Bentazon	7112	-0,46	60	27
Glyphosat	100000	-6,28	15400	16
AMPA	1466561	-1,63	9665	234
MCPP	250000	-0,19	60	8
4-chlor-2-methylphenol	4000	2,63	882	-

3.3 Herbicider

3.3.1 TFMP

TFMP (5-(trifluoromethyl)-2(1H)-pyridinone) er nedbrydningsproduktet fra både fluazifop-P-butyl og fluazifop-P.



FIGUR 3-2 Nedbrydningsveje af fluazifop-P-butyl og fluazifop-P (Vendelboe, Norgaard, Olsen, de Jonge, & Rosenbom, 2016)

3.3.1.1 Fysiske-kemiske egenskaber

Som det fremgår af TABEL 3-2 er fluazifop-P-butyl lettere hydrofobisk (logK_{ow}: 4,5) og ikke særligt mobilt med en opløselighed på 0,93 mg/l, en høj sorptionsevne, K_d, på 41,4 ml/g. Derimod fremgår fluazifop-P som mere mobilt med en væsentligt lavere sorptionsevne og en højere opløselighed.

Der findes meget lidt data om TFMP. I rapporten fra EFSA (2012) oplyser de om en K_{foc}-værdi mellem 15,6-38 ml/g og en opløselighed på 6000 mg/l i vand ved 20ºC og er derfor vurderet til at have en meget høj mobilitet i jord.

Fluazifop-P-butyl er blevet inkluderet i VAP på 4 forskellige marker frem til 2015. Efter applikationen af fluazifop-P-butyl i 2008 kunne TFMP detekteres i monitoreringsboringer over grundvandskriteriet i en 10 måneders periode. Det blev hertil vurderet at TFMP fulgte en præferentiel strømning også i relativt tørre perioder.

Flere restriktioner ved brug af fluazifop-P-butyl mht. dosering, afgrødetyper og hyppighed af applikationer blev lavet i 2009 af Miljøstyrelsen, og det blev påvist ved VAP – forsøgene at der ved lavere dosering ikke forekom betydelige nedsivningskoncentrationer af TFMP. Dog er nedsivningskoncentrationerne meget afhængig af nedbørsforhold, da man har set en god sammenhæng mellem koncentrationer i nedsivning og grundvand med nedbørsperioder (GEUS, 2019).

TABEL 3-2 Fysisk-kemiske egenskaber for fluazifop-P-butyl og nedbrydningsprodukter. Data stammer fra (Lewis et al., 2016) og PubChem, 2021, hvis ikke andet er angivet.

Stof	CAS nr.	Mol-vægt	Opløse-lighed	LogK_{ow}	Densitet	K_f/K_d	Bemærkning
		g/mol	mg/l	-	g/ml	ml/g	
Fluazifop-P-butyl	79241-46-6	383	0,93	4,5	1,22	-/41,4	Sorptionen er målt på én jordprøve, der bestod af leret sand. K_{oc}: 3394 l/kg

Stof	CAS nr.	Mol-vægt	Opløse-lighed	LogK$_{ow}$	Densitet	K$_f$/K$_d$	Bemærkning
Fluazifop-P	83066-88-0	327	40,5	3,18	-	0,8-2,1 (1/n: 0,52-0,82) / 7,1 (K$_{oc}$: 205 l/kg)	
TFMP		163	6000			K$_{foc}$: 15,6-38 mL/g	

3.3.1.2 Nedbrydning

EFSA (2012) har undersøgt nedbrydningn af fluazifop-P-butyl og fluazifop-P i jord under laboratorieforhold. Dette er gjort ved ^{14}C – mærkning af pyridyl- og phenylgruppen på fluazifop-P-butyl. Undersøgelsen viser, at fluazifop-P-butyl er meget let nedbrydeligt (meget lav til lav persistent) og bliver nedbrudt til fluazifop-P (78-83% ved dag 2) og to andre relevante metabolitter; TFMP (omtalt som Compound X i (EFSA, 2012)) og Compound IV. Den sidstnævnte metabolit var kun relevant (>10 %) under forsøg ved 10ºC, hvilket dog er grundvandets temperatur. Ved 20ºC blev stoffet ikke dannet i relevante mængder. TFMP udgjorde 22-25% af startkoncentrationen af fluazifop-P-butyl efter 28 til 84 dage. TFMP er derfor lettere stabil i aerob jord. Indenfor 168 dage var 9-35% mineraliseret til CO2 og omkring 32% var bundet til jorden og dermed ikke ekstraherbar.

Nedbrydningen af fluazifop-P-butyl i landbrugsjord sker både ved abiotisk hydrolyse og mikrobiel aktivitet (Badawi, Rosenbom, Olsen, & Sørensen, 2015). 50% af fluazifop-P-butyl forsvinder efter 0,3 til 2,9 dage ved 20ºC (DT$_{50}$-værdier). Det er i litteraturen antaget at det første nedbrydningstrin er fra fluazifop-P-butyl til fluazifop-P, og sideløbende sker der mindre nedbrydning til det mere mobile og polære nedbrydningsprodukt TFMP (Badawi, Rosenbom, Olsen, & Sørensen, 2015) (Vendelboe, Norgaard, Olsen, de Jonge, & Rosenbom, 2016) (EFSA, 2012).

TABEL 3-3 Halveringstid i jord og fraktion (%) for metazachlor og dets nedbrydningsprodukter. Data er indsamlet fra (Lewis et al., 2016) og (EFSA, 2008), hvis ikke andet er angivet.

Stof	DT50 jord (aerob)	DT50 jord (anaerob)	Fraktion aerob/anaerob
	dage	dage	%
Fluazifop-P-butyl	0,3-3,3 (2,1-38,0)		
Fluazifop-P	25		69-83
TFMP (Compound X)	5,1-29,1		22-25
Compound IV			13
Mineralisering			9-17
Ikke ekstraherbar			30-55

3.3.2 Alachlor

3.3.2.1 Fysisk-kemiske egenskaber

Data for fysisk-kemiske parametre er vist i TABEL 3-4. Disse viser, at moderstoffet alachlor har en relativ høj opløselighed samt en høj binding angivet ved de høje K_f-værdier og høj log-K_{ow}-værdi.

Generelt er der meget lidt information/data om alachlors nedbrydningsprodukter, hvorfor der er begrænset fysisk-kemiske parametre for nedbrydningsprodukterne i TABEL 3-4.

TABEL 3-4 Fysisk-kemiske egenskaber. Data stammer fra PPDB, 2021 og PubChem, 2021

Stof	CAS nr.	Molvægt	Opløselighed	LogK_{ow}	Densitet	K_f/K_d
		g/mol	mg/l	-	g/ml	ml/g
Alachlor	15972-60-8	269,77	240	3,09	1,13	K_f: 11,8-20,5*
Alachlor ESA	142363-53-9	315,39	-	-	-	K_{oc}: 2.26**
Alachlor OA	171262-17-2	265,3	-	-	-	-

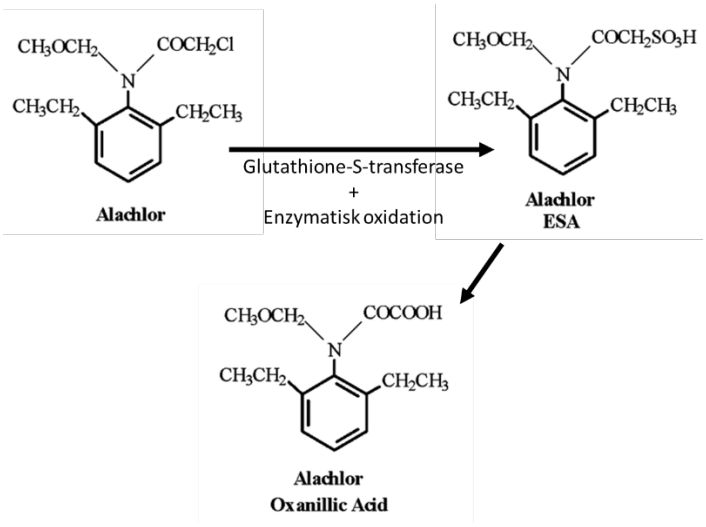
* *Værdi fra 5 forskellige jordtyper (Kf: 11,8-20,5; 1/n: 0,7-0,91). Middelværdi er 16,5 l/kg med en eksponent 1/n på 0,81. Det har ikke været muligt at finde rapporten hvor PPDB har data fra og dermed bestemme de forskellige jordtyper ved forsøget.*

** *Data fra* Aga & Thurman, 2001

Det er dog blevet observeret ved et lysimeterforsøg ved (Aga & Thurman, 2001), at Alachlor ESA er meget mere opløselig og har en lavere K_{oc}- værdi sammenlignet med dets moderprodukt. Forsøget blev udført i forskellige dybder (0,3 – 1,5 m) på landbrugsjord, udgjort af siltet jord (44-62% silt) med et sand- og lerindhold på henholdsvis 26-50% og 5-21% med et organisk indhold mellem 0,45-0,19% (laveste indhold i de nederste jordlag). Her blev Alachlor ESA påvist i de dybeste jordprøver efter 297 dage, hvor alachlor derimod var helt fraværende.

3.3.2.2 Nedbrydning af alachlor

Alachlor (CAS nr. 15972-60-8) er et selektivt herbicid, som hører ind under pesticidgruppen chloroacetanilider. To typer nedbrydningsprodukter forbindes oftest med stoffer i denne pesticidgruppe, som benævnes ESA (-oxoethanesulfonic acid) eller OA (-oxoacetic acid), der er suffiks til det angivne aktive stof, f.eks. *alachlor ESA* eller *alachlor OA* (se FIGUR 3-3).



FIGUR 3-3 Illustreret tolket nedbrydningsvej af alachlor til alachlor ESA og alachlor OA. Informationen er fra (Mittapalli & Turnbull, 2010).

Alachlor kan nedbrydes af mange mikroorganismer i jorden, men der har dog ikke været rapporteringer om nogle rene eller blandede kulturer, der er i stand til i vid udstrækning at nedbryde eller mineralisere alachlor. Utrolig langsom mineralisering af alachlor er blevet set ved co-metabolisme i landbrugsjord (4% efter 30-120 dage) og ved hvide rodsvampe (6-14% efter 122 dage) (Sette, Mendonça Alves da Costa, Manfio, & Marsaioli, 2004). I PPDB-databasen fremgår det, at alachlors halveringstid (DT50) ved iltrige forhold er 14 dage i både laboratorieforsøg og i felten. Dette tal stemmer nogenlunde overens med de 26-40 dage, der er blevet observeret af Aga & Thurman (2001) i Kansas, USA. Jordprøverne ved disse forsøg bestod af 5-21% ler, 44-62% silt og 26-50% sand med et organisk indhold på 0.19-0.45%.

Ved anaerobe forhold er alachlor væsentligt mere persistent med en halveringstid på 100-553 dage (Stamper, Traina, & Tuovinen, 1997).

TABEL 3-5 Halveringstid i jord, fraktion (%) og GUS-index for alachlor og dets nedbrydningsprodukter

Stof	DT50 jord (aerob)	DT50 jord (anaerob)	Fraktion
	dage	dage	-
Alachlor	14 (felt: 14) 26-40*	100-144** *(kapillærzone)* 337-553** *(grundvandsmagasin)*	15*
Alachlor ESA		-	60*
Alachlor OA	-	-	-
Mineralisation	-	-	<15**

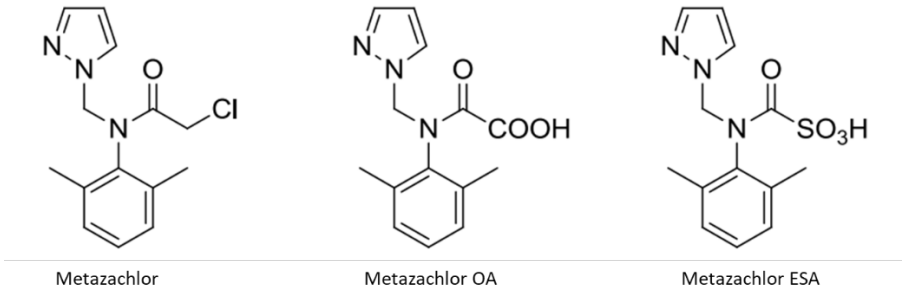
* *værdier fra* (Aga & Thurman, 2001)

** *værdier fra* (Stamper, Traina, & Tuovinen, 1997)

Nedbrydningsprodukterne dannes sandsynligvis ved fjernelse af kloratomet på alachlor og den efterfølgende dannelse af både ESA og OA sker ved forskellige enzymatiske veje. Nedbrydningen til alachlor ESA sker ved fjernelse af kloratomet og tilsætning af den funktionelle sulfonsyregruppe til molekylet. Dette øger vandopløseligheden relativt til moderstoffet og bidrager til den øgede udvaskning til grundvandet. Potentialet for mikrobiel nedbrydning i grundvandet er vurderet til at være begrænset, og derfor kan alachlor ESA være et vedvarende problem, når først det når grundvandet (Postle, et al., 2004). Dette stemmer også overens med detektionshyppigheden (~2%) i de danske grundvandsmagasiner (GEUS, Grundvandsovervågning 1989-2019, 2021). I et lysimeterforsøg udført af (Aga & Thurman, 2001) udgjorde alachlor ESA omkring 60% af koncentrationen af alachlor 9-10 uger efter påføringen af moderstoffet i de øverste 15 cm af jordlagene (se TABEL 3-5). Som det fremgår af TABEL 3-5 udgjorde alachlor koncentrationen mindre end 15% af den oprindelige anvendte koncentration efter samme tidsperiode.

Mulige nedbrydningsprodukter af Alachlor ESA i jord og grundvand er Alachlor OA og N-(2,6-Diethylphenyl)-ESA (Postle, et al., 2004). Dog er der meget lidt information om disse i litteraturen.

3.3.3 Metazachlor



FIGUR 3-4 Molekylære struktur for metazachlor og dets to nedbrydningsprodukter

3.3.3.1 Fysiske-kemiske egenskaber

Sorptionen af metazachlor er blevet målt ved flere forskellige batch-forsøg (EFSA, 2008). Kf-værdierne er blevet bestemt ved 25 forskellige jordprøver og er i et interval mellem 0,37 – 4,4 ml/g (TABEL 3-6) med en sorptionseksponent, 1/n, mellem 0,68 og 1,2. Ydermere er den lineære sorptionskoefficient, K_d, også blevet bestemt til 0,37-1,659 ml/g). Der ses en rigtig god lineær korrelation (R^2: 0,84) mellem sorptionskoefficienterne og jordprøvernes indhold af organisk materiale. Middelværdierne for K_{foc} og K_{oc} er hhv. 124± 44,6 ml/g (1/n: 0,86) og 54,0± 19,7 ml/g. Sammen med den høje opløselighed kan metazachlor derfor blive klassificeret som mobilt til meget mobilt. Den laveste sorption ses til sandet materiale, hvor den højeste sorption ses i mere leret materiale. Det fremgår dog ikke i EFSA's rapport, hvor meget lerindholdet er i de forskellige anvendte jordprøver.

Metazachlor OA fremgår væsentligt mere mobilt end dets moderstof med en Freundlich sorptionsevne på 0,053 l/kg (1/n: 0,98) i leret sand. Ud fra data i EFSA-rapporten, fremgår det ikke, at sorptionen af metazachlor OA er afhængig af indholdet i organisk materiale i jorden. Leret sand med et organisk indhold på 2,29% havde den største sorptionskapacitet mht. metazachlor OA på 1,57 l/kg. Dog er Freundlich eksponenten, 1/n, 1.4, hvilket vidner om en eventuel overestimering af sorptionsevnen (Tsai & Juang, 2000).

Sorptionsevnen for metazachlor ESA er blevet bestemt ved batchforsøg med 11 forskellige typer jordprøver. Ligesom metazachlor OA viser denne en væsentlig lavere sorptionsevne end moderstoffet til både sandet jord og ler. Der ses en lidt højere grad sorption til jord med højt indhold af organisk materiale (Kd: 0,37 l/kg, OM: 2,4%), end ved lavere indhold (Kd: 0,05 l/kg, OM: 0,49%). Ud fra data i EFSA-rapporten ses der en højere sorptionskapacitet i mere leret jord. Dog angives lerindholdet ikke i rapporten.

Udvaskning af metazachlor eller dets nedbrydningsprodukter er ikke blevet undersøgt i forbindelse med VAP (GEUS, 2019).

TABEL 3-6 Fysisk-kemiske egenskaber for metazachlor. Data stammer fra (Lewis et al., 2016) og PubChem, 2021, hvis ikke andet er angivet.

Stof	CAS nr.	Molvægt	Opløselighed	$LogK_{ow}$	Densitet	K_f/K_d	Bemærkning
		g/mol	mg/l	-	g/ml	ml/g	
Metazachlor	67129-08-2	277,75	450	2,49	1,31	0,37 – 4,4 *(25 jordprøver)*/ 0,37-1,66 *(4 jordprøver)*	Der er positiv korrelation ml. organisk materiale og sorption
Metazachlor OA	1231244-60-2	273,3	-	-	-	0,008-1,57 *(7 jordprøver)*/ 0,135-0,145 *(3 jordprøver)*	

Stof	CAS nr.	Mol-vægt	Opløse-lighed	LogK$_{ow}$	Densitet	K$_f$/K$_d$	Bemærkning
Metazachlor ESA	172960-62-2	323,4	-	-	-	0,037 – 0,39 *(8 jordprøver)* 0,05-0,043 *(3 jordprøver)*	Mindre sammenhæng ml. organisk materiale og sorption

3.3.3.2 Nedbrydning

Metazachlors mest relevante nedbrydningsprodukter er metazachlor ESA (N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)aminocarbonylmethylsulfonsyre) og metazachlor OA (N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)oxalamid).

Metazachlors nedbrydningsveje er undersøgt ved laboratorieforhold (20ºC og 40% vandholdekapacitet i mørke), hvor de anvendte jordtyper havde en pH-værdi på 5,9-6,4 og organisk- og lerindhold på hhv. 1,2-2,12% og 4,2-8% (EFSA, 2008).

Jordprøverne blev tilsat ^{14}C-phenylmærket metazachlor og monitoreret op til 100 dage efter. Efter 91 og 100 dage var 1,9-6,9% blev mineraliseret til CO_2 og 43,2% forblev som restkoncentrationer, der ikke kunne ekstraheres. Op til 16,2% af metazachlor blev nedbrudt til metazachlor OA efter 91 dage, hvor 21,6% blev nedbrudt til metazachlor ESA. Desuden forekom der også en række andre mindre relevante nedbrydningsprodukter[5], som tilsammen udgjorde ca. 13% af den initiale tilsatte metazachlor. Gældende for alle identificerede metabolitter var, at både phenyl- og pyrazolgruppen var til stede og derfor er spaltning af et af disse ringsystemer ikke en væsentlig nedbrydningsrute i jord.

Metazachlor har en kort halveringstid i jord på op til en måned (Lewis et al., 2016), hvilket betyder stoffet hurtigt nedbrydes til metazachlor OA og metazachlor ESA. Modsat deres moderstof, er disse meget mere stabile mht. nedbrydning i jord (metazachlor OA:19,2-286 dage; metazachlor ESA: 51-362 dage) og med deres estimeret svage binding til jordpartikler er der stor potentiel risiko for udvaskning til grundvandet af disse.

[5] *Ved det aerobe forsøg ved (EFSA 2008) blev der i alt påvist 6 nedbrydningsprodukter inkl. metazachlor OA og metazachlor ESA. De sidste fire nedbrydningsprodukter udgjorde op til 13% af den initiale tilsatte metazachlor koncentrationer.*

methyl N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl) aminocarbonylmethyl sulfoxide (6,8% efter 60 dage (faldende med tid))

N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)aminocarbonylmethylsulfinyl acetic acid (5,3% ved slutningen af forsøget)

N-[(2-hydroxycarbonyl-6-methyl)phenyl]-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)oxalamide (<2,8%)

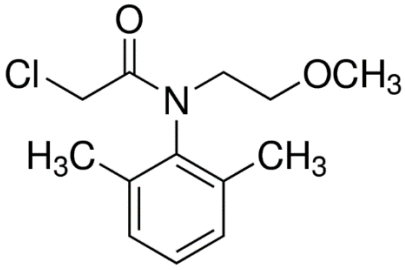
TABEL 3-7 Halveringstid i jord, fraktion (%) og GUS-index for metazachlor og dets nedbrydningsprodukter. Data er indsamlet fra (Lewis et al., 2016) og (EFSA, 2008), hvis ikke andet er angivet.

Stof	DT50 jord (aerob)*	DT50 jord (anaerob)	Fraktion aerob/anaerob
	dage	dage	%
Metazachlor	5,0-25,3 *Leret sand: 25,3* *Sandet ler: 5,0* (8,2-21,3)	11,6-25 *(Sandet ler, 2 prøver)*	
Metazachlor OA	19,2 – 286 *Lerjord: 19,2* *Sand: 286* (52,8-138,7)		16,2 / -
Metazachlor ESA	51,0-362 Sand: 362 Lerjord: 51,0 (59,7-171)		21,6 / -
Andre aerobe metabolitter[5]			~13 /-
BH 479-6			-/18,5
Mineralisering			6,9 / 2,41
Ikke ekstraherbar			43,2 / 62

** Tal i parentes indikerer halveringstid målt i felten. For metazachlor, metazachlor OA og metazachlor ESA er halveringstiden målt i tre forskellige jordtyper. Halveringstiden for metazachlor er blevet målt i Estland (8,2 dage (i leret sand)), Tyskland (10,9 dage (i siltet sand)) og Sverige (21,3 dage (i leret sand)). Halveringstiden for metazachlor OA blev målt i tre forskellige jordtyper i Tyskland; 138,7 (sv. Leret sand), 52,8 (sandet lerjord) og 65,8 i siltet sand. Halveringstiden for metazachlor ESA i tyske jordprøver; 171 (leret sand), 59,7 (siltet, sandet lerjord) og 108,8 (siltet sand).*

*** Anaerobe nedbrydningsprodukt fra metazachlor også kaldet N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)acetamide* (EFSA, 2008)

3.3.4 Dimethachlor

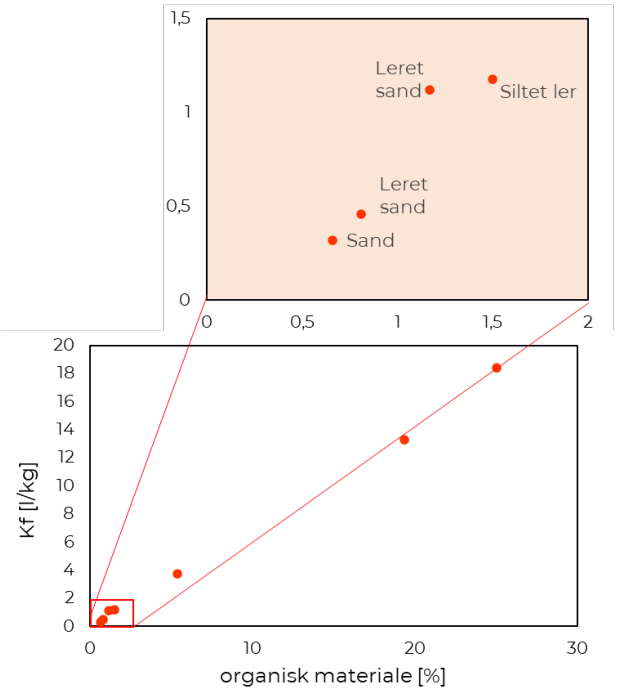


FIGUR 3-5 Molekylær struktur for dimethachlor

3.3.4.1 Fysisk-kemiske egenskaber

Mobiliteten af dimethachlor er blevet bestemt ved batch-forsøg med 10 forskellige jordprøver (EFSA, 2008). Jordprøverne bestod af siltet og sandet lerjord med organisk indhold mellem 0,56 – 25,0% og pH mellem 5,5 – 7,4. Lerindholdet i de forskellige jordprøver er ikke oplyst i rapporten. De fundne sorptionsværdier spænder mellem 0,46 og 18,4 L/kg og er blevet bestemt ved Freundlich isotermer. Dog er den Freundliche eksponent (1/n) for de fleste jordprøver over 0,9, og derfor kan et lineært forhold mellem koncentrationer i vand og jord antages. Den mindste sorption ses i jordprøver bestående af leret sand og sand (Kf: 0,32 – 1,12 l/kg) og en højere grad sorption ses i siltet ler (Kf: 1,18 – 18,4 l/kg).

En positiv lineær sammenhæng ses mellem sorptionen af dimethachlor med det organiske indhold i jordprøverne (FIGUR 3-6, kun prøver med en sorptionseksponent over 0.8 er medtaget).



FIGUR 3-6 Illustration af den lineære sammenhæng mellem dimethachlor's sorption (Kf, Freundlich sorptionskoefficient) og organisk kulstof (OC%) i jordprøver (EFSA 2008)

TABEL 3-8 Fysisk-kemiske egenskaber. Data stammer fra PPDB, 2021 (herunder EFSA, 2008) og PubChem, 2021

Stof	CAS nr.	Molvægt	Opløselighed	LogK$_{ow}$	Densitet	K$_f$/K$_d$
		g/mol	mg/l	-	g/ml	ml/g
Dimethachlor	50563-36-5	255,74	2300	2.17	1.23	Kf: 0,32-18,4* Siltet ler, OM: 1,5%: Kf=1,18 (1/n: 0,92) Sand, OM: 0,66%: Kf=0,32
Dimethachlor ESA	-	323	-	-	-	Kd: 0,05-0,1** Siltet ler, OM: 2,1%: Kd=0,1 Leret sand, OM: 1.2%: Kd=0,05
Dimethachlor OA	-	251	-	-	-	

** værdier estimeret for 10 forskellige jordtyper (EFSA, 2008).*

*** Værdier estimeret ved 3 forskellige jordprøver (EFSA, 2008)*

3.3.4.2 Nedbrydning af dimethachlor

Dimetachlor (CAS nr. 50563-36-5) er ligesom alachlor et herbicid, der hører ind under pesticidgruppen chloroacetanilider. Der er ved dimethachlor identificeret en større række nedbrydningsprodukter, hvoraf de to mest relevante nedbrydningsprodukter er dimethachlor ESA (CGA354742) og dimethachlor OA (CGA50266) (PPDB, 2021). Øvrige nedbrydningsprodukter inkluderer dimethachlor CGA373464, dimethachlor SYN530561, dimethachlor SYN528702 natrium salt og CGA369873. Desuden er der 4 yderligere nedbrydningsprodukter[6] (EFSA, 2008).

Ved nedbrydning af dimethachlor i forskellige jordprøver (lerjord med sand eller silt) og under iltrige forhold vil dimethachlor OA, dimethachlor ESA, CGA 102935 samt SYN528702 forekomme med faldende fraktion fra førstnævnte til sidstnævnte metabolit. Som det fremgår af TABEL 3-9 vil 10-40% af dimethachlor blive mineraliseret og 33-57% vil forblive som restkoncentrationer, der ikke kan ekstraheres (efter 120 dage) (EFSA, 2008). 35% vil blive nedbrudt til dimethachlor OA og op til 15,8% vil blive nedbrudt til dimethachlor ESA (EFSA, 2008). Henholdsvis 9% og 6,3% vil blive nedbrudt til CGA102935 og SYN 528702.

Ved iltfattige forhold i jord, kan 6-11% af dimethachlor nedbrydes til CGA 42443 og nedbrydningsfraktionen i vand er kun angivet for dimethachlor OA (13%) (EFSA, 2008).

Som det fremgår af TABEL 3-9 nedbrydes dimethachlor ret hurtigt ved aerobe forhold med en maks. DT$_{50}$ på 15,6 dage ved 20°C, pH 5.2 og i sandet lerjord. Dimethachlor nedbrydes hurtigst i siltet lerjord (DT50: 2,3 dage, pH: 7,5). I samme jordprøver er nedbrydningen af dimethachlor OA blevet undersøgt. Her fremgår det, at halveringstiden er størst (DT$_{50}$: 195,5 dage) ved lav pH (5.7) i leret sand ved 20°C. I alle andre jordprøver (pH: 7,4-7,8) er DT$_{50}$ i intervallet 5,5-31,5 med højeste halveringstider i siltet lerjord og lerjord.

[6] *CGA 373464, SYN 530561, CGA 72649 og CGA 39981*. Alle med en fraktion mindre end 10%.

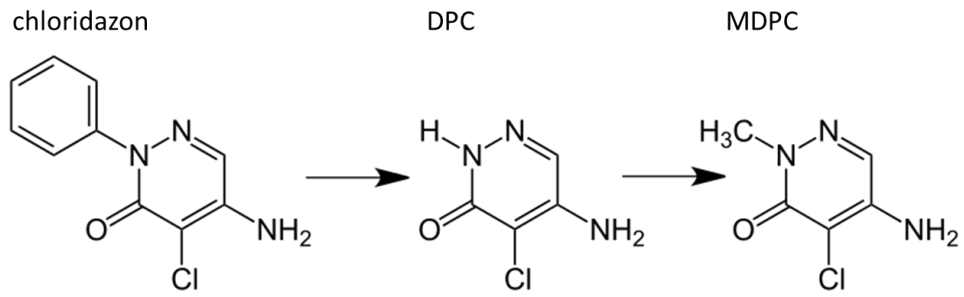
Halveringstiden for dimethachlor ESA er blevet bestemt ud fra 3 forsøg i tre forskellige jordprøver bestående af siltet lerjord (pH: 7,5), leret sand (pH: 7,4) og sandet lerjord (pH: 5,6). Den største halveringstid blev påvist i sandet lerjord på 23,2 dage

TABEL 3-9 Halveringstid i jord, fraktion (%) og GUS-indeks for dimethachlor og dets nedbrydningsprodukter. Data er indsamlet fra (PPDB, 2021) og (EFSA, 2008), hvis ikke andet er angivet.

Stof	DT50 jord (aerob)	DT50 jord (anaerob)	Fraktion aerob/anaerobe	GUS-indeks
	dage	dage	-	-
Dimethachlor	2,3-15,6 (felt: 3.2) (10 jordprøver)	11,3-19,4		0,8
Dimethachlor OA (CGA 50266)	5,5-195,5* (10 jordprøver)		12-35 / 5	
Dimethachlor ESA (CGA 354742)	11,4-23,2* (3 jordprøver)		16 / 6-11	4,05
CGA 102935			6,0-9,0 / -	
SYN528702			6 / -	
Mineralisering			10-40 /	
Ikke ekstraherbar			33-57 /	

* Data fra PPDB 2021. Det har ikke været muligt at finde mere data om de sidste nedbrydningsprodukter, f.eks. CGA369873.

3.3.5 Desphenyl chloridazon, DPC



FIGUR 3-7 Nedbrydningsveje for chloridazon (CLZ) og desphenyl chloridazon (DPC)

3.3.5.1 Fysiske-kemiske egenskaber

Moderproduktet, chloridazon (CLZ) har en logK_{ow}- værdi på 1,14 – 1,19, hvilket vidner om mindre sorption til jordpartikler. Dog har stoffet en vandopløselighed på 340 – 422 mg/l, som indikerer, at CLZ er polært og dermed har en større sorptionsaffinitet til mineraloverflader. Det er også blevet dokumenteret i flere artikler, at CLZ adsorberes let til organisk materiale og lermineralerne; smectite og illite (Cuevas et al, 2008) (Hintze, 2020). Sammen med en K_{foc}-værdi på 89-340 l/kg, en høj opløselighed og en lav sorptionskoefficient, har det været antaget at chloridazon (CLZ) bliver udvasket hurtigt. Dog har flere studier vist, at CLZ er meget lidt mobilt, når det først er i jorden.

Som det fremgår af TABEL 3-10 har nedbrydningsprodukterne, DPC og MDPC (methyl-desphenyl-chloridazon) en langt højere opløselighed end CLZ (10 gange højere), og er derfor mere polære end CLZ. Desuden har de 2 nedbrydningsprodukter også en langt lavere logK_{ow} – værdi og er derfor meget hydrofile.

EFSA (2007) har rapporteret om DPC's sorptionsegenskaber i 4 forskellige jordprøver, som har et lerindhold mellem 10,7 til 40,0 %, indhold af organisk materiale (OM) mellem 0,7-2,4% og en pH-værdi mellem 6,0-7,3. Hertil blev det påvist at DPC har en højere sorption til jordprøver med et ler og OM-indhold på hhv. 14,9% og 2,4% (pH: 6.0). Altså er der en højere sorption til jordprøver med højt indhold af organisk materiale. Dette er senere blevet verificeret af Hintze (2020), der observerede en lineær sammenhæng mellem koncentrationer af DPC og organisk materiale i jordprøver fra de øverste 3 meter på landbrugsarealer.

I en undersøgelse udarbejdet af DTU (2021) blev akkumulering af både DPC og MDPC i moræneler ned til det sekundære grundvandsmagasin påvist. Dette vidnede om en langt højere sorption af DPC og MDPC, og dermed en vedvarende kilde til forurening af grundvand end tidligere antaget. Dette blev dokumenteret ved sorptionsforsøg, hvor sorptionen af DPC blev undersøgt i danske jordprøver. Sorptionen af DPC til moræneler var bedst beskrevet ved Freundlich isotermer, hvorfor der ved lave koncentrationer af DPC var en højere grad sorption til de forskellige jordprøver. En gennemsnitlig sorptionskoefficient ved lave koncentrationer (<100 ug/l) i moræneler blev dermed bestemt til 0,52 l/kg. I sandede jordprøver med lavt OM-indhold var sorptionen bedst beskrevet ved lineære isotermer med en gennemsnitlig sorptionskoefficient på 0,08 l/kg.

Ifølge EFSA (2007) er sorptionen af MDPC bedst beskrevet ved Freundlich isotermer med en sorptionskoefficient mellem 0,4 og 0,68 l/kg (1/n: 0,794-0,907). Hertil er 5 forskellige jordprøver blevet testet, hvoraf de bestod af lerjord til leret sand. I en enkelt prøve bestående af sandet, leret, lerjord blev en sorption på 7.34 (1/n: 0,867) påvist. Indholdet af organisk materiale fremgår ikke af resultaterne.

Der foreligger ikke resultater med chloridazon eller DPC på VAP-marker (GEUS, 2019).

TABEL 3-10 Fysisk-kemiske egenskaber for chloridazon og dets nedbrydningsprodukter. Data stammer fra PPDB, 2021 (herunder EFSA, 2008) og PubChem, 2021

Stof	CAS nr.	Molvægt	Opløse-lighed	LogK$_{ow}$	Densitet	K$_f$/K$_d$
		g/mol	mg/l	-	g/ml	ml/g
Chloridazon (CLZ)	1698-60-8	221,6	422	1,19	1,51	Kf: 0,2-3,6 1/n: 0,845 K$_{foc}$: 89-340
Desphenyl chloridazon (DPC)	-	145,55	6531	-0,26	1,79	Kf: 0,34-0,71 1/n: 0,804-0,868 Kd: 0,53**
Methyldesphenyl chloridazon (MDPC)	-	159,57	7300*	-1,38, 0,33*	1,55	K$_f$: 0,4-7,3 1/n: 0,794-0,915

** Deschene et al. (2014)*

*** DTU (2021)*

3.3.5.2 Nedbrydning

Nedbrydningen af CLZ blev først demonstreret af to danske forskere, Engvild og Jensen, i 1969. Her fandt de bevis for, at chloridazon blev nedbrudt i jord ved mikrobielle processer, hvor benzen-delen af chloridazon blev benyttet som en kulstofkilde. Hertil blev DPC dannet, som det mest relevante nedbrydningsprodukt og meget stabilt under anaerobe forhold. Engvild og Jensen (1969) påpegede allerede dengang, hvilke problematikker dette stof kunne give for fremtiden, da stoffets stabile egenskaber kunne føre til akkumulering i jord og grundvand.

Fordelingen af nedbrydningsprodukterne for chloridazon er blevet beskrevet i en rapport ved EFSA. Hertil blev nedbrydningsforsøg i mørke forhold og ^{14}C-markeret pyridazon-ring (25ºC) undersøgt i to forskellige jordprøver med lerindhold på 14-24% og et indhold at organisk materiale mellem 0,5-2,2% (EFSA, 2007).

Ved aerobe forhold bliver mere end halvdelen af chloridazon nedbrudt til DPC (55,9% efter 373). Den tilbageværende phenyl-del (benzen-ringen) bliver dermed åbnet op ved mikrobiel nedbrydning og op til 76% bliver mineraliseret.

CLZ bliver ikke nedbrudt i et særligt stort omfang ved anaerobe forhold. Efter 90 dage var der stadig 86% CLZ tilbage, hvor DPC (<9%) var det eneste nedbrydningsproduktet detekteret.

Ved aerobe forhold i jordprøver med en pH -værdi ($CaCl_2$) på 5,8 til 7,3, lerindhold på 6,3 til 9,5 og organisk indhold på 1,0-1,9%, bliver maksimalt 14% nedbrudt til nedbrydningsproduktet MDPC efter 120 dage. Efter 92 dage er der op til 42% af stoffet, som ikke kan ekstraheres fra jordprøven. Efter 121 dage af forsøgende var op til 51% af DPC uændret. Der forekom kun meget langsom mineralisering af begge nedbrydningsprodukter i jord (maks. 5 % efter 120 dage).

Som det fremgår af TABEL 3-11 er den estimerede halveringstid (DT50) for CLZ i det aerobe miljø meget varierende. Ved laboratorieforsøg halveringstiden estimeret til 8,6 til 173,9 dage, med laveste halveringstid i leret sand (49% fugtighed) og den længste i sandet lerjord (75% fugtighed). Der er blevet udført forsøg i 6 jordprøver, hvoraf den gennemsnitlige halveringstid er 43,1 dage (EFSA, 2007). Her ses der generelt en sammengæng mellem halveringstid og jordfugtighed og temperatur, da der i de to jordprøver med højeste fugtighed (75%) og temperatur (25ºC) er den højeste halveringstid mellem 154,9 – 187,6 dage. Der fremgår ikke resultater for jordprøver ved 10ºC. I felten er halveringstiden for CLZ bestemt til at være 17-94 dage, hvor halveringstiden var længst i leret jord. I vand er halveringstiden for CLZ gennemsnitligt 51,5 dage. Dog er der ved tidligere studier blevet påvist en ret hurtig nedbrydning af CLZ til DPC ved aerobe forhold. Generelt har der været en periode uden videre nedbrydning, som derefter blev efterfulgt af en hurtig nedbrydning (Buttiglieri, et al., 2009) (Schuhmann, et al., 2016). Dette vidner om, at der først skal forekomme en tilpasningsperiode før det mikrobielle miljø kan nedbryde CLZ. Ved anaerobe forhold er CLZ meget persistent med halveringstider mellem 370 til 607 dage.

Ved studier, udført af EFSA (2007), er det blevet påvist, at DPC nedbrydes langsomt med halveringstider mellem 80-132 dage i 4 jordprøver bestående af leret sand til sandet lerjord. I lysimeterforsøg på markarealer faldt CLZ-koncentrationen med dybden, som blev erstattet af højere koncentrationer af både DPC og MDPC (Melsbach, et al., 2020) (Schuhmann, et al., 2016). Hertil blev der kun målt høje koncentrationer af DPC og MDPC i nedsivningsvandet, hvilket vidner om, der enten forekommer fuldstændig nedbrydning af CLZ i aerob jord eller CLZ bliver mere tilbageholdt i jorden.

TABEL 3-11 Halveringstid i jord og fraktion (%) for chloridazon og dets nedbrydningsprodukter. Data er indsamlet fra (PPDB, 2021) og (EFSA, 2008), hvis ikke andet er angivet.

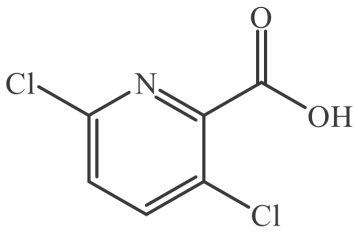
Stof	DT50 jord (aerob)*	DT50 jord (anaerob)	Fraktion** aerob/anaerob
	dage	dage	%
Chloridazon	8,6-173,9 (17-94)	370-607	- / 86
Desphenyl chloridazon (DPC)	80-132		55,9 / <9
Methyldesphenyl chloridazon (MDPC)	118-170		14 / -
Mineraliseret			CLZ: ~33 DPC: 5
Ikke-ekstraherbar			CLZ: - DPC: 42 (aerobe)

** Tal i parentes indikerer resultater fra feltforsøg*

*** Bemærk at chloridazon bliver nedbrudt til DPC og DPC bliver nedbrudt til MDPC. Det er to forskellige nedbrydningsforsøg, der er sat op med startkoncentration af hhv. chloridazon og DPC. De målte MDPC-koncentrationer er derfor fra andet forsøg med DPC som startkoncentration.*

3.3.6 Clopyralid

I FIGUR 3-8 ses illustreret den molekylære struktur for clopyralid.



FIGUR 3-8 Clopyralids molekylære struktur

3.3.6.1 Fysisk-kemiske egenskaber

Clopyralid (3,6-dichloropyridine-2-carboylic syre) er et selektivt herbicid, der, ligesom chloridazon, tilhører pyridingruppen. Som det fremgår af TABEL 3-12 har clopyralid en ret høj opløselighed (EFSA, 2006 & Yang, et al., 2020) og meget lave logK_{ow} og Kd-værdier (EFSA, 2006), hvilket indikerer en meget lav binding til sedimenter. Det fremgår ikke i rapporten fra EFSA (2006), hvad de fysiske-kemiske værdier de fire forskellige anvendte jordprøver har, ej heller hvilken metode til bestemmelse af sorption, der er blevet anvendt.

Mobiliteten og spredningen af clopyralid er blevet undersøgt ved lysimetereksperiment i urørt jord på en græsplæne i USA (Roberts, Wesenbeeck, Breuninger, & Petrecz, 2008). Under det 4 måneder lange forsøg blev clopyralid ikke detekteret i nedsivningsvandet (detektionsgrænse på 0,4 ppb), selv efter regnfald og vanding af jorden. Forsøget viser derved, at der enten er en stor planteoptagelse, høj grad af sorption til jordpartiklerne (evt. ved "*aging*"[7]) eller en høj nedbrydning i jord ved græsplæner.

TABEL 3-12 Fysisk-kemiske egenskaber. Data stammer fra PPDB, 2021 (fra EFSA, 2006), og PubChem, 2021, hvis ikke andet fremgår.

Stof	CAS nr.	Molvægt	Opløselighed	LogK_{ow}	Densitet	K_f/K_d
		g/mol	mg/l	-	g/ml	ml/g
Clopyralid	1702-17-6	192	7850 1000*	-2,63	1,76	Kd: 0,032 – 0,15**

* (Yang, et al., 2020)

*** Kd-værdier fremgår fra EFSA (2006) er målt på 4 europæiske jordprøver. De fysiske-kemiske parametre for jordprøverne fremgår ikke i rapporten.*

Dog er mobiliteten i forbindelse med VAP også blevet undersøgt for clopyralid. Her var der en mindre detektion af clopyralid i nedsivningsvand på de undersøgte marker, og der var enkelte prøver med koncentrationer over grænseværdierne på 0,1 ug/l på 3 ud af 4 forsøgsmarker, bestående af enten sand eller moræneler. Dette kunne dermed indikere, at clopyralid er relativt mobilt.

[7] *Aging: Højere grad sorption (tilbageholdelse) ved længere tids kontakt med jordpartikler eller organisk materiale*

3.3.6.2 Nedbrydning af clopyralid

Nedbrydningen af clopyralid er blevet undersøgt ved to studier med i alt seks forskellige jordprøver under mørke, aerobe forhold ved 20º og 10º grader. Jordprøverne havde en pH-værdi mellem 6,0-8,3, et lerindhold mellem 3-26% og organisk materiale mellem 1,28 – 27,6% (EFSA, 2006). Som det fremgår af TABEL 3-13 blev der ved forsøgene ikke påvist nogle nedbrydningsprodukter, hvilket kunne skyldes begrænsninger ved de analytiske metoder anvendt. 35% kunne ikke ekstraheres fra jordprøverne, som er et mål for bundet residualer i jordprøverne. Yderligere blev 83,3% af det tilsatte clopyralid omdannet til flygtigt CO_2. Ved anaerobe forhold er clopyralid meget stabilt og ingen nedbrydningsprodukter blev påvist (EFSA, 2006).

De samme jordprøver, som ved førnævnte forsøg, blev benyttet til at estimere halveringstiderne for clopyralid (EFSA, 2006). Her blev det vurderet, at clopyralid er mellem stabilt med en halveringstid (DT50) på 13-65 dage og ved højere dosering (mere end det der svarer til 225 g aktivstof/ha) var halveringstiden meget højere (DT50: 57-215 dage) (TABEL 3-13). Halveringstiden blev estimeret til at være mere end et år ved anaerobe forhold.

Som nævnt i det ovenstående afsnit blev et lysimeterforsøg udført af Roberts et al. (2008) på en græsplæne i USA. Her blev det påvist, at clopyralid nedbrydes ved 1. ordens nedbrydning i de øverste 15 cm af jordprofilet, og at halveringstiden for clopyralid er omkring 8 dage. Dette stemmer også overens med resultaterne fra EFSA (2006), da de målte væsentligt lavere halveringstider (DT50=2-24 dage) ved feltforsøg (EFSA, 2006).

TABEL 3-13 Halveringstid i jord og fraktion (%) for clopyralid fra PPDB (2021).

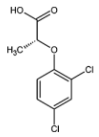
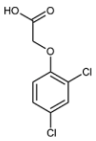
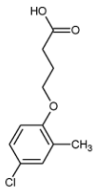
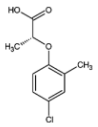
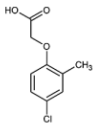
Stof	DT50 jord (aerob)*	DT50 jord (anaerob)	Fraktion
	dage	Dage	-
Clopyralid	13-65 (2-24) 57-215** 9***	*>365*	
Mineralisation			<10 (83 flygtig)
Ikke-ekstraherbar			35

** feltresultater er i parentes*

*** ved højere dosis (225 g aktivstof/ha) var halveringstiden væsentligt højere*

**** Estimeret 1. ordens halveringstid på en græsplæne i et 15cm jordprofil* (Roberts, Wesenbeeck, Breuninger, & Petrecz, 2008)

3.3.7 Phenoxysyrer

Dichlorprop-P	2,4-D	MCPB	Mecoprop-P	MCPA
(2R)-2-(2,4-dichlorophenoxy) propanoic acid	2-(2,4-dichlorophenoxy) acetic acid	4-(4-chloro-2-methylphenoxy) butanoic acid	(2R)-2-(4-chloro-2-methylphenoxy) propanoic acid	2-(4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid
				

FIGUR 3-9 De molekylære strukturer af dichlorprop-P, 2,4-D, MCPB, MCPP og MCPA. Paszko et al. 2015

Phenoxysyrer er vækstregulerende plantehormoner, der enten er ethere af chlorphenoler eller organiske syrer f.eks. 4-chlor-2-methylphenoxy-eddikesyrer (MCPA) og 2-(2,4-dichlorphenoxy)-propionsyre (dichlorprop) (Brehmer et al., 1996).

3.3.7.1 Egenskaber

Phenoxysyrer har pK_a-værdier i intervallet 0,8-4,5, hvilket vil sige at stofferne i høj grad vil optræde i deres ioniseret form (som anioner) i grundvandet, hvor pH-værdierne typisk ligger mellem 5,5 og 7,5. Stofferne er dermed også mere vandopløselige og deres sorption er i høj grad styret af pH og ionsammensætningen i jorden. Den neutrale fraktion er oftest styret af indholdet af organisk kulstof, hvoraf sorption af den ioniserede fraktion er styret af kompleksdannelse. (Brehmer et al., 1996).

Phenoxysyrer har en høj vandopløselighed og en lav adsorption til jord og kan dermed udgøre en potentiel risiko for grundvand. (Brehmer et al., 1996). I produkterne, der indeholder phenoxysyrer, er der både blevet anvendt phenoxysyrernes saltform (typisk kalium- eller dimethyl-ammoniums-salte) eller esterform (ethylen-glycol) (Brehmer et al., 1996). Esterne har andre kemiske egenskaber end saltformene, som f.eks. vandopløseligheden og en stærkere binding til jordpartikler. K_{oc}-værdierne kan f.eks. være op til 50 gange større end for de tilsvarende saltforme (Brehmer et al., 1996).

TABEL 3-14 Fysisk-kemiske egenskaber. Data stammer fra PPDB, 2021 (fra EFSA, 2006), og PubChem, 2021, hvis ikke andet fremgår.

Stof	CAS nr.	Molvægt	Opløselighed	LogK_{ow}	Densitet	K_d/K_f
		g/mol	mg/l	-	g/ml	ml/g
2,4-D	94-75-7	221,04	24.300	-0,82	1,57	Kd : 0.70 Kf : 0,45 (1/n : 0,83)
Dichlorprop	120-36-5	235,06	350	2,29	1,42	Kd : - Kf : 0,77 (1/n : 0,87)
MCPA	94-74-6	200,62	29.390	-0,81	1,41	Kf : 0,94 (1/n : 0,68)
MCPP	7085-19-0	214,65	250.000	-0,19	1,37	Kf : 0,41 (1/n : -)

Stof	CAS nr.	Molvægt	Opløselighed	$LogK_{ow}$	Densitet	K_d/K_f
2-CPP	25140-86-7	-	-	-	-	-
4-CPP	3307-39-9	200,62	1.148	2,3	-	K_{oc} : 30.86
2,4-DCP	120-83-2	162,9	4.870	3,06	1,38	Kd : 15,6 Kf : 11 (1/n : 0,88)
2,6-DCP	25140-90-3	221,4	491,1	2,6	-	K_{oc} : 30,03
4-chlor-2-methylphenol	1570-64-5	142,58	4.000	2,63	1,23	K_{oc} : 882

3.3.7.2 Nedbrydning

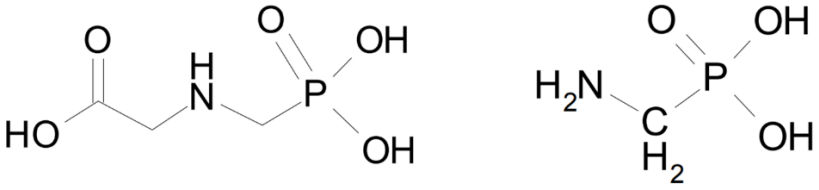
Phenoxysyrer er generelt letnedbrydeligt i et oxideret miljø (f.eks. i pløjelaget), hvilket også har indflydelse på, hvor i landet stofferne findes. Det sker at stofferne ikke bliver nedbrudt helt i pløjelaget og dermed detekteres de i grundvandet evt. sammen med deres nedbrydningsprodukter, chlorphenolerne. LOOP indtag med tilstrækkeligt vand til at udtage prøver til pesticider er oftere i et mere oxideret miljø end GRUMO-indtagene, hvilket kan have betydning for fundhyppighed af phenoxysyrer i LOOP ifht. GRUMO. Derudover er grundvandet i GRUMO ældre end i LOOP, hvilket også favoriserer fund af "ældre" pesticider.

TABEL 3-15 Halveringstid i jord og fraktion (%) for phenoxysyrer fra PPDB (2021). * : Pesticid-databasen

Stof	DT50 jord (aerob)*	DT50 jord (anaerob)	Fraktion
	dage	Dage	-
2,4-D	4,4 (felt : 28,8)	982*	-
Dichlorprop	10	1286*	-
MCPA	24	10.000*	
MCPP	8,2	10.000*	-
2-CPP	-	-	-
4-CPP	20-50	500	
2,4-DCP	8,8	-	Dichlorprop-P (0,236) 2,4-D (0,38) 2,4-DB (0,112)
2,6-DCP	-	-	-
4-chlor-2-methylphenol	-	-	MCPA (0,09) MCPP (0,035)

3.3.8 Glyphosat

Glyphosat AMPA



Glyphosat nedbrydes til AMPA i jorden og begge kan nedbrydes helt ved mineralisering.

3.3.8.1 Egenskaber

Som det fremgår af TABEL 3-16 fremgår glyphosat som sandsynligvis kraftigt sorberende. Dog er Koc mindre relevant for glyphosat, idet stoffet også binder til jordens mineralske fraktion, hvor jern- og aluminiumsforbindelser spiller en stor rolle. Dette skyldes, at glyphosat oftest optræder på dissocieret form i miljøet, og binder stærkt til jorden på grund af ioniske bindinger med positivt ladede mineraler i jorden.

I et nyere studie udført af GEUS har man fundet at glyphosat udviser varierende sorption forskellige domæner ned til 5 m u.t. dybde, med mindst sorption i det øverste pløjelag. Det blev også fundet, at gyllevæske havde en stor indvirkning på sorptionen af glyphosat, som blev mindsket. (GEUS, 2020a).

Både glyphosat og AMPA udviser lav til ingen mobilitet i jord.

TABEL 3-16 Fysisk-kemiske egenskaber. Data stammer fra PPDB, 2021 (fra EFSA, 2006), og PubChem, 2021, hvis ikke andet fremgår.

Stof	CAS nr.	Molvægt	Opløselighed	$LogK_{ow}$	Densitet	K_f/K_d
		g/mol	mg/l	-	g/ml	ml/g
Glyphosat	1071-83-6	169.1	100000	-6.28	1.71	Kd : 209,4 Kf : 70,85 (1/n : 0,69)
AMPA	1066-51-9	111.04	1466561	-1.63	1.64	Kf : 197,5 (1/n : 0,81)

3.3.8.2 Nedbrydning

Hastigheden hvormed glyphosat nedbrydes til AMPA af jordtypen og jordforholdene, herunder vilkårene for de mikroorganismer, der nedbryder de to stoffer.

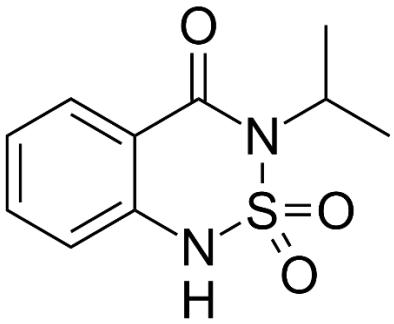
Ved aerobe forhold nedbrydes glyphosat relativt hurtigt til AMPA, og efter 120 dage er mere end 50% af glyphosat omdannet til dette nedbrydningsprodukt.

Under anaerobe forhold udviser glyphosat større stabilitet med en halveringstid på op til 1000 dage. Dog nedbrydes glyphosat også til AMPA ved anaerobe forhold og forsøg viser at efter 80 dage er ca. 30% glyphosat omdannet til AMPA.

TABEL 3-17 Halveringstid i jord og fraktion (%) for glyphosat fra PPDB (2021).

Stof	DT50 jord (aerob)*	DT50 jord (anaerob)	Fraktion
	dage	Dage	-
Glyphosat	16,11 (felt : 6,45)	142-1000	-
AMPA	234 (felt : 419)		0,5 (120 dage)
Mineraliseret			0,79 (366 dage)
Ikke-ekstraherbar			0,43 (366 dage)

3.3.9 Bentazon



FIGUR 3-10 Bentazons molekylære struktur

3.3.9.1 Egenskaber

Bentazon er en organisk syrer, der optræder på dissocieret form i grundvandet ved almindelige pH-værdier. Bentazon har en gennemsnitlig fordelingskoefficient på 0,72 L/kg og en K_{oc}-værdi på 55 l/kg, og klassificeres dermed som værende mobilt.

Sorptionen af bentazon er blevet undersøgt i forskellige danske jorde (GEUS, 2020b). Hertil blev det fundet, at sorptionen er langt højere lag der er rigt på organisk kulstof (K_d: 4 l/kg) og at der er en god korrelation mellem sorption af bentazon og jordens indhold af organisk kulstof. I dybere lag sås der en væsentlig mindre sorption. Generelt var sorptionen af bentazon lav men ikke ubetydelig, hverken i den umættede eller mættede zoner.

TABEL 3-18 Fysisk-kemiske egenskaber. Data stammer fra PPDB, 2021 (fra EFSA, 2006), og PubChem, 2021, hvis ikke andet fremgår.

Stof	CAS nr.	Molvægt	Opløselighed	LogK_{ow}	Densitet	K_f/K_d
		g/mol	mg/l	-	g/ml	ml/g
Bentazon	25057-89-0	240.3	7.112	-0.46	1.41	Kd : 0.72 Kf : 0.97 (1/n : 0,93) K_{oc} : 50

3.3.9.2 Nedbrydning

Under et dansk studie udført af GEUS, 2020b, blev det fundet at bentazon bliver mineraliseret fuldstændigt ved lave koncentrationer, der afspejler realistiske forhold, i pløjelag, hvor der ved sedimenter i grundvandszonen under aerobe og anaerobe forhold kun ses megen lille fjernelse af bentazon. (GEUS, 2020b). Undersøgelsen fandt en langsom mineralisering af bentazon i pløjelaget med 25-30% mineraliseret efter 80-110 dage. Disse resultater viser dog en hurtigere mineralisering, end hvad der er blevet konkluderet i EFSA-rapporter (se TABEL 3-19). En forklaring til dette kan være mængden af anvendt koncentrationer til forsøgene.

EFSA-evalueringer viser en nedbrydningsrate (DT50) på mellem 8-35 dage i 12 jorde ved 20ºC, hvorfor stoffet anses som værende ikke-stabilt ifølge klassificeringen på PPDB.

TABEL 3-19 Halveringstid i jord og fraktion (%) for Bentazon fra PPDB (2021).

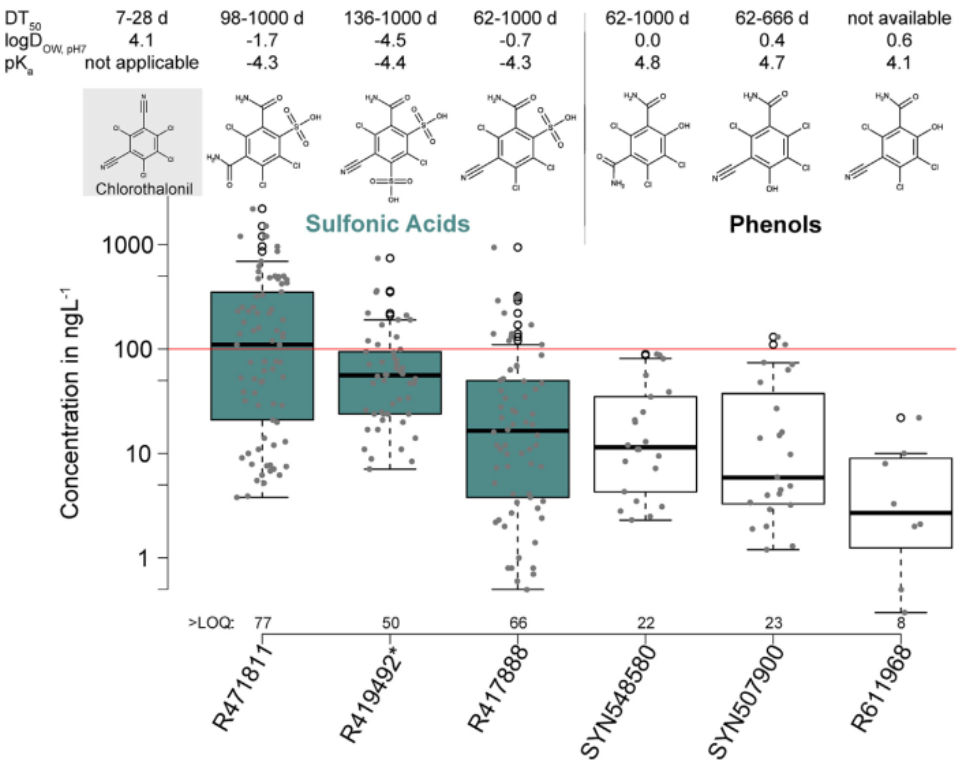
Stof	DT50 jord (aerob)*	DT50 jord (anaerob)	Fraktion
	dage	Dage	-
Bentazon	20 (7.5 i felten)		
Mineralisation			0,11 (120 dage) 0,3 (110 dage)*
Ikke-ekstraherbar			0,74 (120 dage)

* Data fra GEUS, 2020b

3.4 Fungicider & Biocider

3.4.1 Chlorothalonil

Chlorothalonil er blevet forbudt i 2019 i EU, grundet dets kræftfremkaldende egenskaber og giftige nedbrydningsprodukter. I Schweiz er 8 forskellige nedbrydningsprodukter blevet påvist i grundvandet, hvor 6 af dem blev rapporteret for første gang (Kiefer, et al., 2020). Nedbrydningsproduktet R471811 blev påvist i alle 31 grundvandsprøver i koncentrationer op til 2700 ng/L. Dette nedbrydningsprodukt har ikke før været inkluderet i grundvandsovervågningen i Danmark eller i regionernes analysepakker i forbindelse med undersøgelse af pesticidpunktkilder.



FIGUR 3-11 Resultater fra en grundvandsundersøgelse i Schweiz i 2019. Her ses koncentrationsfordelingerne for de forskellige påviste nedbrydningsprodukter fra chlorothalonil fra 77 vandprøver (73 fra grundvandet og 4 fra overfladevand). I venstre side ses nedbrydningsprodukter, der hører ind under sulfonsyrer og i højre side ses de, der indgår i gruppen for phenoler. Den indsatte røde linje EU's grænseværdi $LogD_{ow}$ er vand-oktanol fordelingskoefficienten ($logK_{ow}$). Figuren stammer fra (Kiefer, et al., 2020)

3.4.1.1 Fysiske-kemiske egenskaber

Chlorothalonil er et organoklorin, ikke-polært, ikke-systemisk bladfungicid, der blandt andet er blevet anvendt til bekæmpelse af svampesygdomme i danske landbrugsafgrøder, som kartofler og grøntsager. Det er et hydrofobisk stof, hvorfor sorptionen generelt er styret af hydrofobiske interaktioner med organisk materiale (Piwowarczyk & Holden, 2012) og er blevet klassificeret som mellem-mobilt til immobilt af EFSA med en K_{foc}-værdi mellem 330-7,000 ml/g (EFSA, 2018).

I et tidligere studie, så man en stor variabilitet af sorptionsevnen for chlorothalonil i forskellige landbrugsjordtyper i Irland (Piwowarczyk & Holden, 2012). Dog var sorptionen generelt høj, hvilket vil forårsage en langsom udvaskning til grundvandet. Dog kan der forekomme nedsivning af chlorothalonil sorberet til kolloider af ler- eller organiske materiale.

Chlorothalonil har flere nedbrydningsprodukter, der kan inddeles i sulfonsyre og phenoler (Kiefer, et al., 2020). De to mest fremtrædende nedbrydningsprodukter er CTAS (R417888) (GEUS, 2021) (Kiefer, et al., 2020) og R471811 (Kiefer, et al., 2020), som begge er sulfonsyre derivater af chlorothalonil. Der findes ikke megen information om disse to nedbrydningsprodukters fysisk-kemiske egenskaber. Ej heller har de været inkluderet ved VAP-forsøg.

Som det fremgår af TABEL 3-26 har CTAS en opløselighed på 18000 mg/l og en logKow-værdi på -0,7, hvilket indikerer, at det er et polært, hydrofilt stof. Stoffet har en sorptionsevne mellem 0,012-0,28 (K_d-værdi), det kan derfor forventes, at stoffet er mobilt i jorden. Sorptionsevnen for CTAS er i en EFSA-undersøgelse blevet bestemt ud fra i alt 25 jordprøver (11 med lineær isotermer og 14 med Freundlich isotermer), dog har det ikke været muligt at finde de

fysisk-kemiske egenskaber frem for de forskellige jordprøver. Idet CTAS er et polært stof kunne det forventes, der var en højere sorption til jordprøver med højt organisk indhold og/eller lerindhold.

R471811 er det hyppigste detekteret nedbrydningsprodukt fra chlorothalonil og i højeste koncentrationer i grundvandet i Schweiz. Dette stof har en logK_{ow} på -1,7 og er derfor hydrofilt. Desuden har stoffet en meget lav sorption og er karakteriseret som meget mobilt. Idet Schweiz først stoppede med at bruge chlorothalonil i 2019, kan dette være forklaringen til de høje og hyppigt detekteret koncentrationer.

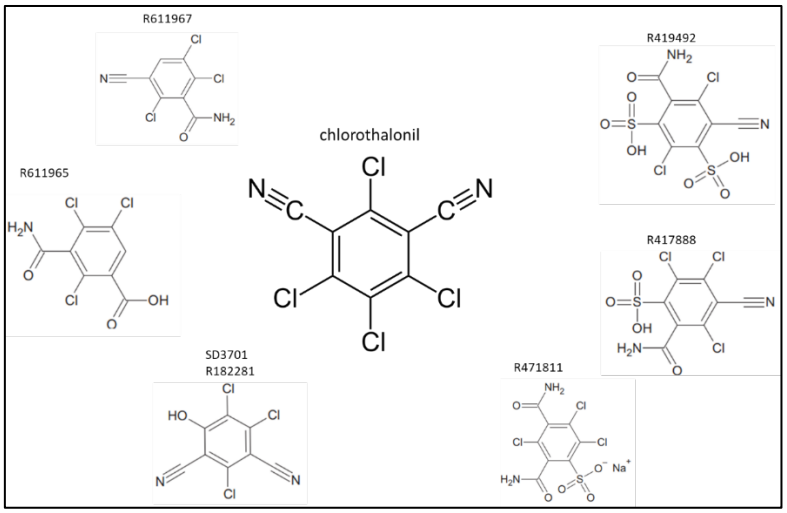
TABEL 3-20 Fysisk-kemiske egenskaber for chlorothalonil og relevante nedbrydningsprodukter. Data stammer fra PPDB, 2021 og PubChem, 2021, hvis ikke andet er angivet.

Stof	CAS nr.	Molvægt	Opløselighed	LogK_{ow}	Densitet	K_f/K_d
		g/mol	mg/l	-	g/ml	ml/g
Chlorothalonil	1897-45-6	265,91	0,81	2,94	1,74	K_f: 3-74 (1/n: 0,9) K_d: 7,7-153
CTAS (R417888)	-	329,5	18000	-0,7*	-	K_f: 0,012-0,36 (1/n: 0,82-1,08) Kd: 0,012-0,28 K_{foc}: 4,6-17,2
R182281	28343-61-5	247,5	13,5	0,61	-	K_d: 6,72 K_{oc}: 498
R611965	142733-37-7	268.5	-	-	-	K_f: 4,0 K_{foc}: 234,7
R471811	-	347.6	-	-1,7*	-	For lav til at måle

* Data fra (Kiefer, et al., 2019)

3.4.1.2 Nedbrydning

Chlorothalonil nedbrydes hurtigt til flere forskellige nedbrydningsprodukter. I FIGUR 3-12 ses illustreret nogle af chlorothalonils nedbrydningsprodukter.



FIGUR 3-12 Illustration af udvalgte nedbrydningsprodukter fra chlorothalonil

Som det fremgår af TABEL 3-21 nedbrydes chlorothalonil relativt hurtigt ved aerobe forhold (DT50: 0,44-31,6 dage). Dog er nedbrydningsprodukterne mere persistente med halveringstider på minimum 35 og op til 1000 dage. Ud fra EFSA's rapport vil størstedelen af chlorothalonil ved aerobe forhold blive nedbrudt til R182281. Dette stof blev dog ikke påvist i seneste grundvandsovervågning (GEUS, 2021). Det hyppigst påviste nedbrydningsprodukt fra chlorothalonil i det danske grundvand, R417888, udgør 15% af chlorothalonil's nedbrydningsveje både ved aerob og anaerob nedbrydning. Dette stof er også det andet mest påviste stof i grundvandet i Schweiz (Kiefer, et al., 2020).

Ved anaerobe forhold er nedbrydningen af chlorothalonil omtrent som ved aerobe forhold (EFSA, 2018) ved dannelse af de relevante metabolitter; SDS-3701 (R182281) (maks. 28.3% AR), R417888 (maks. 15.4% AR), R471811 (maks. 5.3%), SYN507900 (maks. 10.0%), R611965 (maks. 7.8%), R611966 (maks. 10.7%) og R613636 (maks. 4.8%).

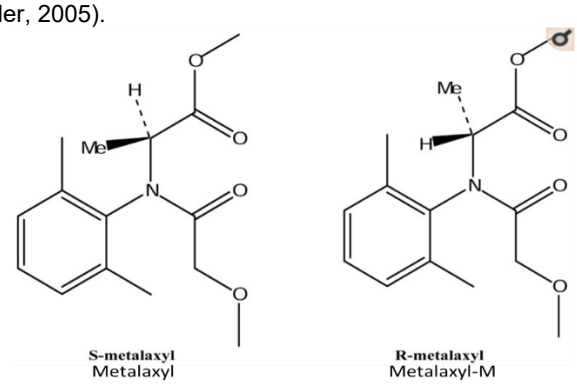
TABEL 3-21 Halveringstid i jord og fraktion (%) for chlorothalonil og dets nedbrydningsprodukter. Data er indsamlet fra (Lewis et al., 2016) og (EFSA, 2008), hvis ikke andet er angivet.

Stof	DT50 jord (aerob)	DT50 jord (anaerob)	Fraktion aerob/anaerob*
	dage	dage	%
Chlorothalonil	0.44 – 31.6 (7.4–28.4)	-	
CTAS (R417888)	61,6 – 1000	-	15,2/15,4
R182281	38.0 – 609	-	32,2/28,3
R611965	36.6 –1000	-	13,2/7,8
R471811	97.9 - 1000	-	11,9/5,3

** Alle tal indikerer maksimale værdier. Tidsperioden for forsøgene fremgår ikke i EFSA's rapport.*

3.4.2 Metalaxyl/Metalaxyl-M

Metalaxyl er et systemisk phenylamid- fungicid, der er blevet anvendt til jord- og bladbehandling. Den molekylære struktur ses i FIGUR 3-13. Det er et chiralstof, der markedsføres i dets racemiske såvel som i sin enantiomere R-form (metalaxyl-M også kaldet mefonoxam) (Monkiedje & Spiteller, 2005).



FIGUR 3-13 Molekylær struktur for metalaxyl og metalaxyl-M. Modificeret fra (Monkiedje & Spiteller, 2005)

3.4.2.1 Fysiske-kemiske egenskaber

Som det fremgår af TABEL 3-22 har både metalaxyl og metalaxyl-M en høj opløselighed, hvor metalaxyl-M har en opløselighed en faktor 3 højere end metalaxyl. Metalaxyl udviser en høj sorptionsaffinitet til organisk materiale og lermineraler (Fernandes, Cox, Hermosin, & Cornejo, 2003)

En meget høj sorptionkapacitet blev observeret i en jordprøve med forvitret illite, men generelt er det indholdet af organisk materiale, der er den vigtigste faktor mht. sorption af metalaxyl.

Sorptionen af metalaxyl udviste hysteresis, hvilket antyder, at sorptionen er irreversibel.

TABEL 3-22 Fysisk-kemiske egenskaber for metalaxyl og metalaxyl-M og udvalgte nedbrydningsprodukter. Data stammer fra PPDB, 2021 og PubChem, 2021, hvis ikke andet er angivet.

Stof	CAS nr.	Molvægt	Opløselighed	$LogK_{ow}$	Densitet	K_f/K_d
		g/mol	mg/l	-	g/ml	ml/g
Metalaxyl	57837-19-1	279,33	8400	1,75	1,2	Kf: 0,01-1,4 1/n: 0,57-1,32 *(4 jordprøver)*
Metalaxyl-M	70630-17-0	279,33	26000	1,71	1,13	Kf: 0,07-0,81 1/n: 0,794-1,169 *(20 jordprøver)*
CGA62826	87764-37-2	265,3	-	-	1,18	
NOA409045	75596-99-5	265,3	265000	-	-	

3.4.2.2 Nedbrydning

Ved mørkt og iltrigt forhold viser Metalaxyl-M lille persistens i jord. Den mest relevante metabolit, der dannes, er NOA409045 (72% efter 58 dage), som er persistens i jord (DT50). NOA409045 er den R-formet spejlbilledisomer af CGA62826 ((S)-metalaxyl syre), som også kaldes metalaxyl syre (metalaxyl – propansyre). Ydermere forekommer der to mindre relevante nedbrydningsprodukter; CGA67868 (maks. 6%) og SYN546520 (maks 4%), for hvilke udviste hhv. lille og høj persistens. Disse to sidstnævnte stoffer, blev vurderet til at kunne udgøre en potentiel risiko for grundvandet. 2-33% af den 14C- markeret phenyl-ring bliver mineraliseret til CO2 efter 84 til 86 dage, hvor dannelsen af ikke-ekstraherbar residualer udgør 14-73% efter samme tidsperiode. De samme nedbrydningsforhold ses i iltfrie forhold, dog nedbrydes metalaxyl meget langsommere. Epimerasation af metalaxyl-M og NOA409045 til deres racemaser forekommer ikke ved nedbrydning i jord

Det fremgår ikke i nogen EFSA- rapport, hvordan nedbrydningsfordelingen af metalaxyl ((S)-metalaxyl) er. Dog er der i Pesticide Properties Database (PPDB, (Lewis, et al., 2016)) angivet fraktionsfordeling for nedbrydning af dette stof (se TABEL 3-20). Her bliver 40% og 72% nedbrudt til hhv. CGA62826 og NOA409045.

TABEL 3-23 Halveringstid i jord og fraktion (%) for metalaxyl og metalaxyl-M og deres nedbrydningsprodukter. Data er indsamlet fra (PPDB, 2021) og (EFSA, 2008), hvis ikke andet er angivet.

Stof	DT50 jord (aerob, lab 20°C)	DT50 jord (aerob, felt)	Fraktion fra (S)-metalaxyl (aerob)	Fraktion fra (R)-metalaxyl (aerob)
	dage	dage	-	-
Metalaxyl	36			
Metalaxyl – M	3,3 (siltet lerjord) – 73 (sandet lerjord)	4,6-31		
CGA62826	31,2		40	54
NOA409045	4,2 (lerjord) – 200 (sandet lerjord)	5,8 - 40	72	69
Mineraliseret				2-33
Ikke-ekstraherbar				14-73

3.4.3 N,N – Dimethylsulfamide (DMS)

I 2018 kom DMS på boringskontrollens obligatoriske liste (Drikkevandsbekendtgørelse) og i 2019 var DMS det hyppigst påviste pesticid i vandværksboringerne med fund i 28,6% af de undersøgte indtag, hvoraf 7,4% overskred Miljøstyrelsens grundvandskriterie. DMS blev først indført i grundvandsovervågningens obligatoriske liste i 2019, hvor DMS blev påvist i 23,8% af

de undersøgte indtag og med en overskridelse af kravværdierne på i 3,2% af de undersøgte indtag (GEUS, 2021).

3.4.3.1 Fysiske-kemiske egenskaber

Både dichlofluanid og tolylfluanid har en lav opløselighed på hhv. 1,3 og 0,9 mg/l og de har begge logK_{ow}-værdier over 3, hvorfor det kan antages at disse stoffer er mindre mobile i jord. De to nedbrydningsprodukter DMST og DMSA er mere mobile end deres moderstoffer. De to nedbrydningsprodukter DMST og DMSA er mere mobile end deres moderstoffer. Dette gør sig både gældende ved begge stoffers lave sorptionsevne (K_{oc} er 76,4 mg/g og 53 mg/L for hhv. DMST og DMSA), se TABEL 3-24. Desuden har begge nedbrydningsprodukter en mindre fordeling til organisk materiale i forhold til vand (logKow(DMST=1,26) og logKow(DMSA=1,3). Det endelige nedbrydningsprodukt N,N-DMS (DMS) er særdeles mobilt, idet sorptionen i jord er så lav, at den ikke kan bestemmes (Lewis et al., 2016). Der er på en lokalitet i Marbæk bestemt meget beskedne K_d værdier på 0,003-0,03 l/kg i sandmagasinet, 0,005-0,06 l/kg for moræneleren og ingen målbar sorption for kalken (Frederiksen, 2021).

TABEL 3-24 Fysisk-kemiske egenskaber for N,N-DMS og moderstoffer. Data stammer fra PPDB, 2021 og PubChem, 2021, hvis ikke andet er angivet.

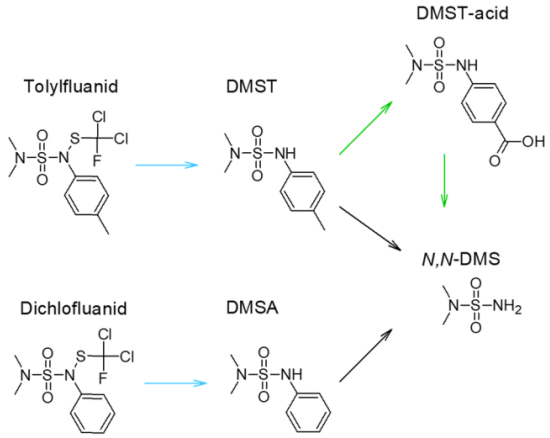
Stof	CAS nr.	Molvægt	Opløselighed	LogK_{ow}	Densitet	K_f/K_d
		g/mol	mg/l	-	g/ml	ml/g
Tolylfluanid	731-27-1	347,27	0,9	3,9	1,52	K_{foc}: 2200**
DMST	66840-71-9	214,29	-		1,26	Kf: 0,978 (1/n: 0,91) K_{foc}: 76,4 Kd: 1,11-2,63** (4 jordprøver)
Dichlofluanid	1085-98-9	333,23	1,3	3,7	1,55	K_{oc}: 1100
DMSA	22504-72-9	200,26	1300	1,59	1,3	K_{oc}: 53
N,N-DMS	22504-72-9	124,16	173*	0,53 -0,98*	-	Så lav at den ikke kan bestemmes

** Dalkmann (2011)*

** (EFSA, 2005)

3.4.3.2 Nedbrydningsveje forl N,N-DMS

N,N-DMS bliver dannet ved sekventiel nedbrydning af dichlofluanid og tolylfluanid. Disse moderstoffer er strukturmæssigt ens, kun adskilt af en methylgruppe på tolylfluanid.



FIGUR 3-14 Nedbrydningsveje for tolyfluanid og dichlofluanid fra (Jasper T. Koning, 2021)

Som det fremgår af FIGUR 3-14 nedbrydes dichlofluanid først til DMSA (N,N-dimethyl-N'-phenylsulfamide), som dernæst bliver nedbrudt til N,N -DMS. Dichlofluanid nedbrydes ret hurtigt både ved hydrolyse i ferskvand og saltvand (ca. 7,5 dage), men litteraturen viser også at DMSA ikke gennemgår væsentlig bionedbrydning (58-97 dage i jord) (European Chemical Agency, 2016). Foreløbigt gennemgår DMSA en vis abiotisk nedbrydning i sedimenter. Ifølge (European Chemical Agency, 2016) er DMSA det vigtigste nedbrydningsprodukt af dichlofluanid, hvilken nåede et maksimum på 98,3% efter 14 dage i jord. I modsætning til dets moderstof, dichlofluanid, nedbrydes DMSA ikke let i jord ved biologisk nedbrydning, og et nyere studie viser, at DMSA undergår ikke-biologisk nedbrydning til N,N-DMS, hvorved nedbrydning til N,N-DMS fuldender massebalancen med næsten 100% (Bollmann, Koning, & Bester, 2021).

Nedbrydningsvejene fra tolylfluanid til N,N-DMS er dog anderledes. Det første trin er lignende med nedbrydningen af dichlofluanid ved hydrolyse. Her er hydrolyseproduktet af tolylfluanid stoffet DMST (N,N-Dimethyl-N'-(4-methylphenyl)sulfamide). Denne har en væsentligt lavere halveringstid (DT50: 3,5 dage) sammenlignet med DMSA, hvilket er overraskende, da DMST kun kemisk adskiller sig fra DMSA ved tilføjelsen af en methyl-gruppe. DMST nedbrydes både abiotisk og biotisk til N,N-DMS. Den biotiske nedbrydning kan eventuelt skyldes methylgruppen som mangler i DMSA (Jasper T. Koning, 2021). Også her fuldender nedbrydningen af DMST til N,N-DMS massebalancen med 100% (Jasper T. Koning, 2021). Som det også fremgår af TABEL 3-25 er DMS meget svært-nedbrydeligt med en halveringstid på 1.325 dage i jord. Altså er DMS yderst persistent i jord.

TABEL 3-25 Halveringstid i jord, fraktion (%) og GUS-index for tolylfluanid og dichlofluanid og deres nedbrydningsprodukter. Data er indsamlet fra (PPDB, 2021) og (EFSA, 2008), hvis ikke andet er angivet. Tal i parentes angiver middelværdien.

Stof	DT50 jord (aerob, 20°C)	DT50 jord (anaerob)	Fraktion aerob/anaerob
	dage	dage	%
Tolylfluanid	0,5-2,6 (1,8)	-	
DMST	1,3-6,7 (3,5)	-	3-74
Dichlofluanid	2-3 (2,5)	-	
DMSA	58-97 (78)	-	23

Stof	DT50 jord (aerob, 20ºC)	DT50 jord (anaerob)	Fraktion aerob/anaerob
N,N-DMS	1325 ved 12ºC	-	78,2 1 fra DMSA* 1 fra DMST**
Mineraliseret			40
Ikke-ekstraherbar			72

* (Bollmann, Koning, & Bester, 2021)

***Konning et al (2021)*

3.4.4 1,2,4 – triazol

1,2,4- triazol er nedbrydningsproduktet fra flere forskellige fungicider ind under gruppen azoler, der er blevet anvendt i forbindelse med landbruget både som sprøjte- og bejdsemiddel, men indgår også i stoffer til andre formål som f.eks. træbeskyttelse.

3.4.4.1 Fysiske-kemiske egenskaber

Som det fremgår af TABEL 3-26 har 1,2,4-triazol en meget høj opløselighed på 730.000 mg/l, og er derfor et meget polært stof. Desuden har stoffet en lille logK_{ow} – værdi og er derfor meget hydrofil. Ud fra de ovenstående egenskaber og en estimeret K_{foc}-værdi mellem 43-202 ml/g, er 1,2,4-triazol derfor vurderet til at være mobilt (EFSA, 2017) .

Amitrol har egenskaber, der er meget lig nedbrydningsproduktet 1,2,4, triazol. Det vurderes dermed, at amitrol også er lettere mobilt i jorden.

De andre relevante moderstoffer til 1,2,4 – triazol har nogenlunde ens fysiske-kemiske egenskaber. Hertil har propiconazol den højeste opløselighed på 150 mg/l og en sorptionsevne mellem 1,2 til 59,0 ml/g. Stoffet er derfor vurderet til både at være mellem til ikke mobilt i jord (EFSA, 2017). Jordprøvernes fysisk-kemiske egenskaber fremgik ikke i rapporten.

TABEL 3-26 Fysisk-kemiske egenskaber for 1,2,4-triazol og udvalgte moderstoffer. Data stammer fra PPDB, 2021 og PubChem, 2021, hvis ikke andet er angivet.

Stof	CAS nr.	Mol-vægt	Opløse-lighed	LogK_{ow}	Densitet	K_f/K_d
		g/mol	mg/l	-	g/ml	ml/g
1,2,4-triazol	288-88-0	69,03	730.000	- 1	-	K_f: 0,234-0,833 (1/n: 0,827-1,016) / -
Amitrol	61-82-5	84,080	>136.000	-0,97	1,14	Kf: 0,152-3,79 (1/n: 0,8) (8 jordprøver) K_{foc}: 20-202
Propiconazol	60207-90-1	342,22	150	3,72	1,09	Kf: 1,2-59,0 (1/n: 0,86) (9 jordprøver)

Stof	CAS nr.	Mol-vægt	Opløse-lighed	LogK$_{ow}$	Densitet	K$_f$/K$_d$
						K$_{foc}$: 387-1817 Kd: 33,7 Koc: 1086
Tebuconazol	107534-96-3	307,82	36	3,7	1,25	Kf: 7,67-15,86 (1/n: 0,84) (4 jordprøver) K$_{foc}$: 102-1249
Epoxiconazol	135319-73-2	329,76	7,2	3,3	1,38	Kf: 8,24-17,8 (1/n: 0,84) (5 jordprøver) K$_{foc}$: 702-1962

Det eventuelle omfang af udvaskning af 1,2,4-triazol forårsaget af sprøjtning af azol-midler er blevet undersøgt af GEUS i forbindelse med varslingssystemet for udvaskning af pesticider til grundvandet (VAP). Her viste resultater i 2014, at 1,2,4-trizol udvaskes fra VAP-marker, dog i forskelligt omfang fra mark til mark. Dette kunne dog også skyldes anden og tidligere forurening af andre azoler på markarealerne (GEUS, 2019).

3.4.4.2 Nedbrydning

Som det fremgår af TABEL 3-27, har 1,2,4-triazol en meget kort halveringstid (DT50) på 5,0-9,9 dage. Ved nedbrydning af propiconazol ved mørke, aerobe forhold bliver der dannet fire forskellige relevante nedbrydningsprodukter, hvor 1,2,4-triazol (CGA71019) udgør 43% (EFSA, 2017). De tre andre nedbrydningsprodukter inkluderer SYN547889 (15,4%), NOA436613 (12,3%) og CGA91305 (maks. 8,0%) (EFSA, 2017). Omkring 34% af triazol-ringen blev mineraliseret efter 181 dage og 3-47% kunne ikke ekstraheres ved tilsætning af acetonitril:vand efter 81 dage. Disse fraktioner er nogenlunde de samme for den ^{14}C-markeret phenyl-ring[8]. Propiconazol er nogenlunde stabil ved anaerobe forhold.

TABEL 3-27 Halveringstid i jord og fraktion (%) der nedbrydes til 1,2,4-triazol. Data er indsamlet fra (Lewis et al., 2016) og (EFSA, 2008), hvis ikke andet er angivet.

Stof	DT50 jord (aerob)	DT50 jord (anaerob)	Fraktion der nedbrydes til 1,2,4-triazol
	dage	Dage	%
1,2,4 – triazol	8,2	-	
Amitrol	7,4	-	-
Propiconazol	28-131 (6,18-96,3)	-	43

[8] *Efter 181 dage blev 29-35% af phenyl-ringen mineraliseret og 23-27% kunne ikke ekstraheres efter 84 dage.*

Stof	DT50 jord (aerob)	DT50 jord (anaerob)	Fraktion der nedbrydes til 1,2,4-triazol
Tebuconazol	>365 (25,8-91,6)	-	9
Epoxiconazol	353,5 (0,75-247,8; 12 jordprøver))	-	6,6

4. Referencer

Aga, D.S., og E. M. Thurman. (2001) »Formation and Transport of the sulfonic acid metabolites of alachlor and metolachlor in soil.« *Environmental science & technology (12), 2455–2460*.

Badawi, N., Rosenbom, A. E., Olsen, P., & Sørensen, S. R. (2015). Environmental Fate of the Herbicide Fluazifop-P-butyl and Its Degradation Products in Two Loamy Agricultural Soils: A Combined Laboratory and Field Study. *Environ. Sci. Technol. 49, 8995-9003*.

Bollmann, U. E., Koning, J. T., & Bester, E. (2021). Biodegradation of third-generation organic antifouling biocides and their hydrolysis products in marine model systems. *Journal of Hazardous Materials, Article number 124755*

Buttiglieri, G., Peschka, M., Frömel, T., Müller, J., Malpei, F., Seel, P., & Knepper, T. P. (2009). Environmental occurrence and degradation of the herbicide n-chloridazon. *Water research 43, 2865-2873,* Elsevier.

COWI (2008). Forbruget af pesticider til det private marked i 2007. *Pesticider og genteknologi. Notat. Miljøstyrelsen, Pesticider og Genteknologi*

COWI. (2019). Potential sources of 1,2,4-triazole in Danish groundwater. Teknisk notat, Miljøstyrelsen.

Danwatch. (20.. Februar 2020). *www.Danwatch.dk*. Hentet 2021 fra https://danwatch.dk/undersoegelse/aartiers-ulovlig-sproejtning-bag-fund-af-forbudt-pesticid-i-grundvandet/

EFSA. (2005). Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance -tolylfluanid . *EFSA scientific report 29. 1-76.*

EFSA. (2007). Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance chloridazon. *EFSA Scientific Report (2007) 108, 1-82*.

EFSA. (2008). Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance - metazachlor. *EFSA scientific report, 145, 1-132*. EFSA.

EFSA. (2008). Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance dimethachlor. *EFSA Scientific Report*.

EFSA. (2012). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance fluazifop-P (evaluated variant fluazifop-P-butyl). *EFSA Journal 2012; 10(11):2945*. European Food Safety Authority.

EFSA. (2017). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance propiconazole. *Conclusion on pesticide peer review*. European Food Safety Authority.

EFSA. (2018). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance chlorothalonil. *EFSA Journal*. European Food Safety Authority.

Elmholt, S. (1988). Effekt af sprøjtning med fungicider på jordens svampeflora under markforhold. *Analyselaboratoriet for Pesticider, Beretning nr. S 1935*. Statens planteavlsforsøg.

European Chemical Agency. (2016). *Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal - Dichlofluanid (PT21).* European Comission.

Fernandes, M. C., Cox, L., Hermosin, M. C., & Cornejo, J. (2003). Adsorption–desorption of metalaxyl as affecting dissipation and leaching in soils: role of mineral and organic components. *Pest. Management Science 59(5):545-52*. Society of Chemical Industry.

Frederiksen, M. 2021. Upublicerede sorptionsforsøg. PhD studerende, DTU Miljø/Rambøll.

GEUS. (2019). Varslingssystemet for udvaskning af pesticider til grundvand (VAP). *Sammendrag af moniteringsresultater med fokus på juli 2017 - juni 2019*.

GEUS (2020a). Transporer - Sorberende pesticiders mobilisering, tilbageholdelse og transport i makroporer, *Bekæmpelsesmiddelforskning nr. 187,* Miljøstyrelsen

GEUS (2020b). Pesticidreguleringers betydning for forekomst af pesticider i grundvand PESTIFOR, *Bekæmpelsesmiddelforskning nr. 185,* Miljøstyrelsen

GEUS. (2021). Grundvandsovervågning 1989-2019.
Hedemand, T., & Strandberg, M. (2009). Pesticider - påvirkninger i naturen. *Danmarks Miljøundersøgelser*. Aarhus Universitet.
Jasper T. Koning, U. E. (2021). Biodegradation of third-generation organic antifouling biocides and their . *Journal of Hazardous Materials 406, 124755,* Elsevier.
Kiefer, Karin, Adrian Müller, Heinz Singer, Juliane Hollender. » New relevant pesticide transformation products in groundwater detected using target and suspect screening for agricultural and urban micropollutants with LC-HRMS.« *Water research 165, Article number 114972, Elsevier,* 2019.
Kiefer, Karin, Tobias Bader, Nora Minas, Elisabeth Salhi, Elisabeth M.-L. Janssen, Urs von Gunten, Juliane Hollender »Chlorothalonil transformation products in drinking water resources: Widespread and challenging to abate.« *Water research 183, Article number 116066*, Elsevier, 2020.
Kjøholt, J., Skaarup, S., & Ringgaard, K. W. (2007). Basisviden om EU-regulerede stoffer i vandmiljøet. *Miljøprojekt Nr. 1181*. Miljøstyrelsen.
Kristoffersen, P., & Rask, A. M. (2007). *Undersøgelse af pesticidforbruget på offentlige arealer i 2006.* Skov og landskab, Miljøprojekt Nr. 1171.
Kucharski, M., & Sadowski, J. (2013). Metazachlor residues in soil and rape seed. *Journal of plant protection research 54(1):74–77*.
Lassen, C., Skårup, S., Mikkelsen, S. H., Kjølholt, J., Nielsen, P. J., & Samsøe-Petersen, L. (2001). Inventory of Biocides used in Denmark. *Environmental Project No. 585*. Miljøstyrelsen.
Lewis, K. A., Tzilivakis, J., Warner, D., & Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 22(4), 1050-1064*
Loos, R., Locoro G, Comero, S., Contini, S., Schwesig D., Werres, F., Balsaa P., Gans O.,Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Manfred Gawlik, B. (2010). a Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research 44, 4115-4126*
Melsbach, A., Torrentó, C., Ponsin, V., Bolotin, J., Lachat, L., Prasuhn, V., . . . Elsner, M. (2020). Dual-Element Isotope Analysis of Desphenylchloridazon to Investigate Its Environmental Fate in a Systematic Field Study: A Long-Term Lysimeter Experiment. *Environmental science and technology 7, (54), 3725-4696*
Miljøministeriet. (2017). *Pesticidstrategi 2017-2021 - Fakta, forsigtighed og omtanke.* Miljø- og Fødevareministeriet.
Miljøministeriet. (2021). Bekendtgørelse om brug af kemiske stoffer og blandinger i bekæmpelsesmidler. *BEK nr 272 af 24/02/2021*.
Miljøstyrelsen. (2001). *Bekæmpelsesmiddelstatistik 2000 nr. 10.*
Miljøstyrelsen. (2003). Undersøgelse af pesticidforbruget på offentlige arealer 2002. *Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen Nr. 23*. Miljøministeriet.
Miljøstyrelsen. (2008). *Bekæmpelsesmiddelstatistik 2007 nr. 4* .
Miljøstyrelsen. (2013). Bekæmpelsesmiddelstatistik 2012 - Behandlingshyppighed og pesticidbelastning, baseret på salgsstatistik og sprøjtejournaldata. *Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 4*. Miljøministeriet.
Miljøstyrelsen. (2015). *Undersøgelse af forbruget af sprøjtemidler på offentlige arealer i 2013.* Miljøprojekt nr. 1641.
Miljøstyrelsen. (2017). Salget af pesticider til brug i private haver. *Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 28*.
Miljøstyrelsen. (2018). Undersøgelse af forbruget af pesticider på offentlige arealer i 2016 - revideret udgave. *Miljøprojekt nr. 2038*.
Miljøstyrelsen. (2019). Salg af pesticider til brug i private haver 2017. *Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 28*.
Miljøstyrelsen. (2020). *Undersøgelse af forbruget af pesticider på offentlige arealer i 2020.* Miljøstyrelsen.
Miljøstyrelsen. (2021). *Forbruget af pesticider på offentlige arealer i 2020.* Miljøstyrelsen.
Miljøstyrelsen. (09. April 2021). *Stoflisten*. Hentet fra https://miljoeoplysninger.mst.dk/PrtrPublicering/StofListen
Mittapalli, S., & Turnbull, M. (July 2010). *Alcachlor pathway map*. Hentet fra http://eawag-bbd.ethz.ch/ala/ala_map.html

Monkiedje, A., & Spiteller, M. (2005). Degradation of Metalaxyl and Mefenoxam and Effects on the Microbiological Properties of Tropical and Temperate Soils. *Environmental Research and Public Health (2):272-85*.

Nielsen, H. Ø., Pedersen, A. B., Konrad, M. T., & Gyldenkærne, S. (April 2020). Evaluering af den omlagte pesticidafgift - Betydning af beslutningsadfærd for pesticidanvendelse. *Bekæmpelsesmiddelforskning nr 183*. Miljøstyrelsen.

Noyé, G. (1989). Nyanerkendte herbicider og herbicider til afprøvning i havebrugskulturer. *Danske Planteværnskonference - Pesticider og miljø - ukrudt*. Institut for ukrudtsbekæmpelse.

OECD. (2002). OECD guideline for the testing of chemical - aerobic and anaerobic transformation in soil.

Piwowarczyk, A. A., & Holden, N. M. (2012). Adsorption and Desorption Isotherms of the Nonpolar Fungicide Chlorothalonil in a Range of Temperate Maritime Agricultural Soils. *Water Air Soil Pollution*. Springer Vol. 223, Issue 7.

Postle, J. K., Rheineck, B. D., Allen, P. E., Baldock, O. J., Cook, C. J., Zogbaum, R., & Vandenbrook, J. P. (2004). Chloroacetanilied herbicide metabolites in Wisconsin groundwater: 2001 survey results. *Environmental science & technology, 38(20):5339-43*.

Roberts, D. W., Wesenbeeck, I. J., Breuninger, J. M., & Petrecz, T. (2008). Mobility and dissipation of clopyralid herbicide in turfgrass field lysimeter. *Book: The Fate of Nutrients and Pesticides in the Urban Environment, chapter 13, (215-235).* American chemical society.

Rosenbom, A. E., Badawi, N., Gudmundsson, L., Hansen, C. H., Platten-Hallermund, F. v., Nielsen, C. B., . . . Olsen, P. (2016). Varslingssystemet for udvaskning af pesticider til grundvand - moniteringsresultater juli 2012 - juni 2014. Miljøstyrelsen.

Schuhmann, A., Gans, O., Weiss, S., Fank, J., Klammler, G., Haberhauer, G., & Gerzabek, M. H. (2016). A long-term lysimeter experiment to investigate the environmental dispersion of the herbicide chloridazon and its metabolites—comparison of lysimeter types. *Soils Sediments, Issue 3, pp. 1032-1045.* Springer.

Sette, D. L., Mendonça Alves da Costa, L., Manfio, G., & Marsaioli, A. (2004). Biodegradation of alachlor by soil streptomycetes. *Applied Microbiology and BiotechnologyVolume 64, Issue 5, pp. 712-717.* Springer.

Stamper, D., Traina, S. J., & Tuovinen, O. H. (1997). Anaerobic Transformation of Alachlor, Propachlor, and Metolachior with Sulfide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, Volume 23, Issue 5, pp. 877-879.* Amer. Chemical soc.

Tsai, S.-C., & Juang, K.-W. (2000). Comparison of linear and nonlinear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, vol. 243, no. 3, pp. 741-746*

Tuxen, N., Roost, S., Kofoed, J. L., Aisopou, A., Binning, P. J., Chambon, J., . . . Esbensen, K. (2013). Skelnen mellem pesticidkilder. *Miljøprojekt nr. 1502*. Miljøstyrelsen.

Vendelboe, A. L., Norgaard, T., Olsen, P., de Jonge, L. W., & Rosenbom, A. E. (2016). When does the fluazifop-P-butyl degradate, TFMP, leach through an agricultural loamy soil to groundwater? *Science of the Total Environment, Volume 562, pp. 1044-1053*.

VMR. (09. April 2021). *Pesticid Databasen*. Hentet fra Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer: https://www.miljoeogressourcer.dk/pesticiddata/pesticiddatabase.php

Yang, X., Ding, X., Zhou, L., Fan, H.-h., Wang, X., Ferronato, C., . . . Xiu, G. (2020). New insights into clopyralid degradation by sulfate radical: Pyridine ring cleavage pathways. *Water research, Volume 171, pp. 115378*

Appendiks 2
Data og statistisk bearbejdning

Anders Risbjerg Johnsen &
Lærke Thorling

GEUS
2021

Indhold

1.	**Datagrundlag**	**3**
1.1	Dataforberedelse, regionernes punktkildedata	3
1.2	Fokusstoffer	4
1.3	Dataaggregering	7
2.	**Resultater**	**9**
2.1	Hyppigst påviste stoffer og deres koncentrationsfordelinger	9
2.2	Antal påviste stoffer per indtag	21
2.3	Nedbrydningsprodukter versus moderstoffer	23
2.4	Koncentrationsudvikling i LOOP-indtag	24
2.5	Koncentrationsudvikling i GRUMO-indtag	26
2.6	Gennemgang af oprindelige indikatorer (ikke tidsserier)	26
2.7	Referencer	29
Bilag 1.	**Stofsynonymer**	**30**
Bilag 1.1	Gennemgang af stofsynonymer, hvor stofferne er identificerede og/eller har fået tilknyttet en Standatkode.	30
Bilag 2.	**Fokusstoffernes forekomst**	**31**
Bilag 2.1	GRUMO. Fokusstoffernes forekomst i forskellige koncentrations-klasser sorteret efter fundprocent. Kun påviste stoffer.	31
Bilag 2.2	Boringskontrollen. Fokusstoffernes forekomst i forskellige koncentrationsklasser sorteret efter fundprocent.	32
Bilag 2.3	Regionernes punktkilde-screeninger (REG), alle boringsplaceringer. Fokusstoffernes forekomst i forskellige koncentrationsklasser sorteret efter fundprocent. Kun påviste stoffer.	33
Bilag 2.4	Regionernes punktkilde-screeninger (REG), boringer ved kilden. Fokusstoffernes forekomst i forskellige koncentrationsklasser sorteret efter fundprocent. Kun påviste stoffer.	35
Bilag 2.5	Regionernes punktkilde-screeninger (REG), boringer ikke ved kilden. Fokusstoffernes forekomst i forskellige koncentrations-klasser sorteret efter fundprocent. Kun påviste stoffer.	36
Bilag 3.	**Procentpladsfordelinger**	**38**
Bilag 4.	**Moderstoffer og ned-brydningsprodukter**	**41**
Bilag 5.	**Fokusstoffers dybdefordeling**	**41**
Bilag 5.1	Udvalgte fokusstoffers dybdefordeling i GRUMO. Dybden angiver afstanden fra terræn til toppen af indtaget.	41
Bilag 5.2	Udvalgte fokusstoffers dybdefordeling i boringskontrollen. Dybden angiver afstanden fra terræn til toppen af indtaget.	43
Bilag 6.	**Boring 165.285 med højt DMS-indhold**	**46**
Bilag 7.	**Opdaterede tids-serier, GRUMO**	**50**
Bilag 7.1	Djursland, sand og ler på kalk	50
Bilag 7.2	Midtjylland øst for Silkeborg, fortrinsvis sand og grus.	53
Bilag 7.3	Nordfyn, fortrinsvis moræneler	55

1. Datagrundlag

Formålet med Appendix 2 er ligesom i den første rapport (Tuxen m.fl, 2013) at lave en sammenlignende statistisk analyse for at afklare, i hvor høj grad de tidligere indikatorer stadigvæk er gældende, og om der kan identificeres nye indikatorer til at skelne mellem punktkilder og fladekilder. Der bruges i stort omfang samme statistiske tilgang som i den første rapport. Datagrundlaget består ligesom sidst af fire del-datasæt: den nationale grundvandsovervågning (GRUMO), vandværkernes boringskontrol (BK), regionernes punktkildescreeninger (REG), og data fra landovervågningens indtag fra nye prøvetagninger i 2021 samt tidligere data (LOOP).

GRUMO-data, boringskontroldata og gamle LOOP-data er trukket fra Jupiter for perioden frem til april, 2021, idet vi har brugt data fra det standardiserede udtræk til NOVANA rapportering. På denne måde er GRUMO- og boringskontroldata veldefinerede og sammenlignelige med GRUMO-rapporterne. Ved den efterfølgende bearbejdning af data har vi fortrinsvis brugt nyere data fra en begrænset periode (januar 2019 - april 2021), når der ses på fordelinger af stoffer i de forskellige datasæt. Dette skyldes at de "nye", meget udbredte stoffer DPC, DMS og 1,2,4-triazol kun er analyseret i de seneste år. Når der ses på tidsserier, stofsammensætning i enkeltindtag mm., har vi anvendt hele perioden.

LOOP-indtagene havde ikke været prøvetaget til pesticider siden 2006, og var derfor ikke analyseret for de mange "nye" pesticidstoffer, der er tilføjet analyseprogrammerne de senere år. Udvalgte LOOP-indtag blev derfor prøvetaget i foråret 2021 og testet for pesticider med regionernes omfattende analysepakke. Ved hver LOOP-station er det højest-beliggende indtag som gav tilstrækkeligt vand til prøvetagning, i alt 55 indtag blev prøvetaget. Regionerne har leveret de nyeste screeningsdata fra deres punktkildeundersøgelser (REG) for perioden november 2018- november 2020, i alt 2.560 prøver som kun i meget begrænset omfang er læst ind i Jupiter i skrivende stund.

1.1 Dataforberedelse, regionernes punktkildedata

Regionerne har til dette projekt anbefalet, at vi ikke bruger ældre data indrapporteret til Jupiter. Efter gennemgang af stofkoder har vi slettet følgende stoffer i regionernes punktkildedata:

- "Formaldehyd", idet detektionsgrænsen er 10 µg/l og kravværdien er 50 µg/l.
- "Dithiocarbamat som CS2" idet CS2 ikke er et veldefineret stof, men derimod en indikativ sumgruppe.
- "Saccharin" idet saccharin er en godkendt fødevareingrediens, hvor Miljøstyrelsen har vurderet at kravværdien på 0,1 ikke gælder.
- "PSM-Summe, CTA korrigeret" og "PSM summe", da de er sumgrupper, som de øvrige stoffer indgår i.

Vi har desuden prøvet at identificere og fjerne prøver, som ikke repræsenterer punktkilder. Dette er gjort ud fra regionernes meta-data. Først slettes prøver markeret som ikke-anvendelige af regionerne. Derefter slettes prøver med punktkildebetegnelserne "efter kulfilter 2", og "indløb rensningsanlæg". Prøver med punktkildebetegnelsen "Oplandsundersøgelse" slettes også, medmindre der er angivet en boringsplacering ("opstrøms", "ved kilden" eller "nedstrøms"). Blandt de resterende prøver slettes prøver uden påviste pesticider, ligegyldigt hvilken vurdering de har fået. Der var i alt 385 prøver uden påviste pesticider, hvilket for en dels vedkommende skyldes, at formaldehyd og saccharin er taget ud af datasættet. Prøver med punktkildebetegnelsen "intensivt dyrket areal", oftest med branchebetegnelsen "gartnerier", er bibeholdt i den indledende databehandling ud fra en formodning om, at Regionerne anser denne kildetype for punktkilde. Efter datapoleringen var der 2.038 prøver tilbage til beregning af fundprocenter, fraktiler og fordelinger. Ud fra disse vurderes det, at datasættet stadigvæk

indeholdt en et større antal prøver, der repræsenterer fladekilder, hvorfor datasættet blev yderligere opdelt i prøver med boringsplaceringen "ved kilden", og prøver fra boringer, der ikke er placeret ved kilden ("Nedstrøms kilden" og "Opstrøms kilden"). Det er regionernes erfaring, at boringsplaceringerne "Nedstrøms kilden" og "Opstrøms kilden" har lav datakvalitet og kun kan bruges til at afgøre, at prøven ikke er taget ved kilden. Prøver med punktkildebetegnelsen "Andet" udgår fra det opdelte datasæt, idet disse prøver er uden boringsplacering. Det samme gælder mange af prøverne med punktkildebetegnelsen "Intensivt dyrket areal". Resultatet var 1.224 prøver fra boringer placeret ved kilden og 577 prøver fra boringer, der angives ikke at være placeret ved kilden.

1.2 Fokusstoffer

Projektgruppen har valgt en række stoffer og stofgrupper med speciel interesse for projektet (TABEL 1), herunder en række stoffer fra det første skelneværktøj (Tuxen m.fl., 2013). Kolonnen "Anvendelse og forureningstype" i TABEL 1 tager udgangspunkt i tilstandsvurderingens gennemgang og konceptuelle forståelse af stoffernes anvendelse og udbredelse (Thorling m.fl., 2021). Den statistiske databehandling tager udgangspunkt i disse stoffer samt de obligatoriske stoffer i drikkevandsbekendtgørelsen (Miljøstyrelsen, 2021) for at kunne sammenligne indtag med et meget varierende antal analyserede pesticider. Listen over fokusstoffer (TABEL 2) er dermed betydeligt længere end for det oprindelige skelneværktøj. Dette afspejler de deltagende parters forskellige interesser og indsatsområder og nye stoffer og stofgruppe, som ikke var erkendt grundvandstruende, da det oprindelige skelneværktøj blev udviklet. Idet mange af stofferne med speciel interesse allerede indgår på drikkevandsbekendtgørelsens obligatoriske liste (Miljøministeriet, 2021), svarer listen af fokusstoffer (TABEL 2) i store træk til de stoffer, der bliver analyseret i en almindelig drikkevandsanalyse og boringskontrol.

Projektets hovedformål er at kunne skelne mellem fladekilder og punktkilder, når pesticider påvises i vandforsyningsboringer. Dette kræver som minimum, at der for et givet stof findes tilstrækkeligt mange analyserede indtag i de forskellige typer datasæt. For nogle stoffer er der kun screeningsdata i GRUMO og boringskontrollen, hvilket betyder, at disse stoffer kun er analyseret i et mindre antal indtag. Disse stoffers fundprocenter er derfor ikke nødvendigvis repræsentative.

TABEL 1. Stoffer med speciel interesse for dette projekt. Stoffernes gruppering og forureningstype med udgangspunkt i GEUS-rapport 2021/15: Udvikling af metode til vurdering og gennemførelse af vurderinger af de danske *grundvandsforekomsters kemiske tilstand for pesticider (Thorling m.fl., 2021).*

Stof eller stofgruppe	Forureningstype
Desphenylchloridazon (DPC) og methyldesphenylchloridazon (MDPC)	Moderstof: chloridazon. Landbrugsanvendelse som sukkerroer og fodersukkerroer → fladebelastning i det åbne land og fra punktkilder.
***N,N*-dimethylsulfamid (DMS)**	Moderstoffer: tolylfluanid og dichlofluanid. Fra malet træværk → fladebelastning fra bebyggelser. I mindre grad frugt og bærproduktion → fladebelastning i det åbne land og fra punktkilder.
1,2,4- triazol	Moderstoffer: tebuconazol, propiconazol, metconazol, epoxiconazol, difenoconazol, prothioconazol m.fl. Fra malet træværk (fladebelastning fra bebyggelser?) Landbrugsanvendelse → fladebelastning i det åbne land og fra punktkilder.
Dimethachlor og nedbrydningsprodukter	Lokal landbrugsanvendelse → fladebelastning i det åbne land og fra punktkilder.
Alachlor og nedbrydningsprodukter	Lokal landbrugsanvendelse → fladebelastning i det åbne land og fra punktkilder.

Metazachlor og nedbrydningsprodukter	Ulovlig og lokal landbrugsanvendelse → fladebelastning i det åbne land og fra punktkilder.
***Chlorothalonil og nedbrydningsprodukter**	Fra malet træværk (fladebelastning fra bebyggelser?). Landbrugsanvendelse → fladebelastning i det åbne land og fra punktkilder.
***Metalaxyl og nedbrydningsprodukterne CGA-108906 og CGA-62826**	Landbrugsanvendelse → fladebelastning i det åbne land og fra punktkilder.
***Clopyralid**	Landbrugsanvendelse → fladebelastning i det åbne land og fra punktkilder.
***TFMP**	Moderstoffer: fluazifop, fluazifop -butyl. Landbrugsanvendelse → fladebelastning i det åbne land og fra punktkilder.
Gamle stoffer fra første udgave af skelneværktøjet	
2,6-dichlorbenzamid (BAM)	Moderstoffer: dichlobenil, fluopicolide, chlorthiamid. Fladebelastning fra befæstede arealer fx indkørsler, gårdspladser, og fortove, busketter i parker og ved landejendomme, frugtplantager → fladebelastning fra bebyggelser og fra punktkilder. Sjældnere fladebelastning i det åbne land (frugt/bær).
Phenoxysyrerne mechlorprop, dichlorprop og 4-CPP	Har været anvendt virkelig længe i mange forskellige produkter, landbrug, private have, golfbaner, biocid i byggematerialer osv. → fladebelastning i det åbne land og fra punktkilder. Fladebelastning fra bebyggede arealer?
Desethylatrazin og desethyldesisopropylatrazin (DEIA)	Moderstoffer atrazin, simazin, terbuthylazin m.fl. Landbrug, udyrkede arealer og banelegemer, skovbrug fx juletræer og pyntegrønt → fladebelastning i det åbne land og fra punktkilder. Nogle triaziner anvendes i byggematerialer men grundvandsbidraget er ukendt → fladebelastning fra bebyggede arealer?
***Bentazon**	Landbrugsanvendelse → fladebelastning i det åbne land og fra punktkilder.
AMPA	Moderstof: glyphosat Brugt overalt → punktkilder, fladebelastning i det åbne land, fladebelastning fra bebyggelser.

*Anvendelse og forureningstype ikke beskrevet i Thorling m.fl., 2021.

Ved gennemgang af stoflisterne har vi opgjort, hvilke stoffer, der forekom i hvilke datasæt (TABEL 2). I GRUMO og boringskontrollens datasæt har laboratorierne identificeret stofferne med Standatkode og samhørende stofnavn fra Standatkodelisten ved deres indberetning til Jupiter. Data fra regionernes punktkildeundersøgelser og nye LOOP-data var svære at sammenligne med data fra Jupiter, idet flere af stofferne i punktkilde- og nye LOOP-data kun var identificeret med et tysk trivialnavn. For LOOP-data har WSP identificeret de fleste stoffer med Standatkode og stofnavn. Enkelte LOOP-stoffer er efterfølgende identificeret med Standatkode af GEUS. Det var svært at identificerer mange stoffer i punktkildedatasættet, da de hverken havde Standat/Stancode nr., cas nr. eller synonymer. Det var specielt vanskeligt for dimethachlors mange nedbrydningsprodukter. For punktkildedata ser det fx ud til, at der ikke er et stof, der svarer til t-sulfinyleddikesyre. I Bilag 1 findes en gennemgang af stofsynonymer, hvor stoffer fra punktkilder og LOOP er identificerede og har fået tilknyttet en Standatkode.

Mechlorprop-P og dichlorprop-P er hver især den aktive stereoisomer af mechlorprop og dichlorprop. Mechlorprop-P og dichlorprop-P er kun målt i 248 screeningsindtag I GRUMO-data, hvor der samtidig er målt for mechlorprop og dichlorprop, dvs. dobbeltmåling. Mechlorprop-P og dichlorprop-P slettes derfor fra fokusstofferne. En tilsvarende problemstilling findes for metalaxyl og metalaxyl-M, men for disse stoffer er der, udover dobbelt indberetning for

screeningsindtag i GR-data, indberettet analyseresultater for en lang række indtag i BK-data. Begge stoffer forbliver derfor som fokusstoffer.

TABEL 2. Fokusstoffer som indgår i de samlede opgørelser. Stoffer med fed skrift har speciel interesse i dette projekt; stoffer med blå skrift indgik i databehandlingen i det oprindelige skelneværktøj; resten er stoffer fra drikkevandsbekendtgørelsens obligatoriske liste. Nedbrydningsprodukter er markeret med *

Stof	Standat kode	GR	BK	LOOP	REG
Desphenyl-chloridazon*	4696	x	x	x	x
Methyl-desphenyl-chloridazon*	4712	x	x	x	x
N, N- dimethylsulfamid (DMS)*	4743	x	x	x	x
1, 2, 4-triazol*	3670	x	x	x	x
Dimethachlor	3562	x	x	x	x
Dimethachlor metabolit CGA 373464*	2546		x	x	x
[(2,6-Dimethylphenyl)(2-sulfoacetyl)amino]eddikesyre*	2547	x	x		
Dimethachlor ESA*	4755	x	x	x	
Dimethachlor OA (Dimethachlor metabolit CGA 50266)*	4756	x	x	x	x
(2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre*	4808	x	x	x	x
Dimethachlor metabolit, SYN 530561*	4904	x			x
Dimethachlor-metabolit SYN 528702*	4978			x	x
t-sulfinyleddikesyre*	2401	x			
Alachlor	4523	x	x	x	x
Alachlor ESA*	4751	x	x	x	x
Alachlor OA*	4752	x	x	x	x
Metazachlor	3613	x	x	x	
Metazachlor ESA*	4747	x	x	x	x
Metazachlor OA*	4748	x	x	x	x
Metazachlor metabolit M11*	2315	x			x
Metazachlor metabolit M09*	2316	x			x
Metazachlor metabolit BH479-9*	4800		x		
Chlorothalonil	3532	x	x	x	x
Chlorothalonil-amidsulfonsyre*	4945	x	x	x	x
Chlorthalonilamid-benzoesyre (R 611965)*	4990	x	x	x	x

Stof	Stan-dat kode	GR	BK	LOOP	REG
4-Hydroxy-2,5,6-trichloroisophthaloni-trile (R182281)*	2343	x			
Metalaxyl	3611	x	x	x	x
Metalaxyl-M	4717	x	x		
N-(2-carboxy-6-methylphenyl) N-meth-oxyacetyl)alanin (CGA108906)*	4718	x	x	x	x
N-(2, 6-dimethylphenyl)-N-(Methoxyace-tyl)alanin (CGA62826)*	4719	x	x	x	x
Clopyralid	3537	x	x	x	x
TFMP*	3174	x	x	x	x
BAM (2,6-Dichlorbenzamid)*	2712	x	x	x	x
Dichlorprop	4510	x	x	x	x
Mechlorprop	4512	x	x	x	x
4-CPP (2-(4-chlorphenoxy)propion-syre)*	410	x	x	x	x
DEIA (Desethyl-desisopropyl-atrazin)*	421	x	x	x	x
Desethyl-terbuthylazin*	422	x	x	x	x
Bentazon	9944	x	x	x	x
AMPA (Aminomethylphosphorsyre)*	4536	x	x	x	x
Simazin	4516	x	x	x	x
Hydroxy-simazin*	452	x	x	x	x
Atrazin	4515	x	x	x	x
Desethyl-atrazin*	3505	x	x	x	x
Desisopropyl-atrazin*	3506	x	x	x	x
Hydroxy-atrazin*	3507	x	x	x	x
Desethyl-hydroxy-atrazin*	3754	x	x	x	x
Desisopropyl-hydroxy-atrazin*	3755	x	x	x	x
Didealkyl-hydroxy-atrazin*	3756	x	x	x	x
Metribuzin	3617	x	x	x	x
Metribuzin-desamino-diketo*	3683	x	x	x	x
Metribuzin-desamino*	3684	x	x	x	x
Metribuzin-diketo*	3685	x	x	x	x
Dichlobenil	2627	x	x	x	x
2,6-Dichlorbenzosyre*	4014	x	x	x	x
Diuron	2628	x	x	x	x

Stof	Stan-dat kode	GR	BK	LOOP	REG
Monuron	4506	x		x	x
2,4-Dichlorphenol*	2688	x	x	x	x
2,6-Dichlorphenol*	2690	x	x		
MCPA	4511	x	x	x	x
2,6-DCPP (2-(2,6-dichlorphenoxy-propi-onsyre))	3125	x	x	x	x
4-Nitrophenol*	3011	x	x	x	x
ETU (Ethylenthiourea)*	3573	x	x	x	x
Glyphosat	3592	x	x	x	x
Hexazinon	3597	x	x	x	x
Propachlor ESA*	4763	x	x	x	x

1.3 Dataaggregering

I udviklingen af det tidligere skelneværktøj var dataanalysen baseret på resultatet af enkeltprøver, dvs. dataanalyse på prøveniveau. I det nye datasæt vil dataanalyse på prøveniveau give en række udfordringer. I BK-data er en stor andel af prøverne kun analyseret for et eller to stoffer. Det drejer sig om prøver kun analyseret for chlorothalonilamidsulfonsyre og prøver, som stammer fra forurenede boringer, hvor koncentrationen af et enkelt eller få stoffer følges over tid, typisk DMS, DPC eller BAM. I GRUMO-data er prøvetagningen desuden opdelt efter analyserede stoffer således, at et årligt sæt prøver er analyseret for det faste analyseprogram, hvorimod et andet og mindre sæt prøver er analyseret for stofferne i de to gennemførte massescreeninger. I screeningsprøverne findes fx data for 1,2,4-triazols moderstoffer. Der er yderligere en kraftig bias i BK-data, idet forurenede BK-boringer prøvetages ofte, op til fire gange om året, hvorimod uforurenede BK-boringer fra vandværker med en mindre indvindingmængde typisk kun prøvetages hvert femte år. En tilsvarende bias findes i GRUMO, hvor indtag med tidligere pesticidfund prøvetages oftere end indtag uden fund. Disse udfordringer bliver meget mindre, hvis data aggregeres på indtagsniveau.

Vi har aggregeret på indtagsniveau, så hvert indtag for hvert stof repræsenteres af én værdi, selvom der kan være taget flere prøver. Data kan aggregeres på mange måder, hvor hvert stof i hvert indtag fx kan repræsenteres ved højeste koncentration, middelkoncentration, eller senest målte koncentration. Der er både fordele og ulemper ved de forskellige aggregeringsmetoder. Vi har brugt højeste koncentration, dels fordi resultaterne bliver direkte sammenlignelige med GRUMO-rapporten, dels fordi regionerne anbefaler at bruge højeste værdi som udgangspunkt for punktkildernes udvaskning. Med højeste værdi kan man få en lille overestimering for indtag, hvor et stof er målt flere gange i løbet af perioden januar 2019 – april 2021. Dette ville kunne undgås ved at bruge middelværdien, men beregning af middelværdier er problematiske, når hovedparten af analyseresultaterne er ”ikke påvist” med angivelse af en detektionsgrænse. Disse data kunne fx substitueres med halvdelen af kvantifikationsgrænsen som beskrevet i EU-direktiver, hvilket ville give store udfordringer for stoffer, som ofte påvises i lave koncentrationer. Grundlæggende ville det betyde, at lave, men påviste koncentrationer i stort omfang ignoreres. Seneste prøve er heller ikke nødvendigvis repræsentativ, idet vandforsyningerne fx kan ændre pumpepraksis efter et fund. Det kan være tilfældet for mange fund af DPC

og DMS, hvor første måling for mange indtag i BK-data ligger indenfor perioden januar 2019–april 2021.

Regionernes punktkildedata (REG punktkilde) udgør en speciel datateknisk udfordring, idet de enkelte indtag eller boringer ikke er entydigt defineret. Normalt bruges DGU nr. eller boringsID, evt. koblet med indtagsnr, men dette kan ikke lade sig gøre for REG-data. Det skyldes, at mange boringer mangler DGU nr. og for nogle boringer med data i DGU nr. feltet mangler punkt-separatoren eller den er opgivet som en 1000-separator, eller der er speciel formatering fx formatet ”tal lagret som tekst”. Da der samtidig mangler lokationsdata i REG-datasættet, kan vi ikke afgøre, hvilke prøver der hører til hvilke indtag. For REG-data er vi derfor nødt til, at foretage dataanalysen på prøveniveau i stedet for på indtagsniveau. Den underliggende antagelse er, at hvert indtag generelt kun er repræsenteret af én prøve, og at der kun i få tilfælde er flere prøver per indtag.

2. Resultater

2.1 Hyppigst påviste stoffer og deres koncentrationsfordelinger

For fokusstofferne beregnes for hvert datasæt, hvor stor en andel, af indtagene, der ligger over forskellige koncentrationer (TABEL 3-8 og bilag 2.1 - 2.5). For udvalgte stoffer er koncentrationsfordelingen vist grafisk (FIGUR 1), percentiler (5%, 25%, 50%, 75% og 95%) er beregnet for hvert datasæt (TABEL 9-14) og koncentrationer er plottet mod indtagsdybden for GRUMO og boringskontrollen (bilag 4.1 og 4.2). De udvalgte stoffer er de hyppigst forekommende nye stoffer, dvs. DPC, DMS, og 1,2,4-triazol, samt BAM og mechlorprop, der var vigtige stoffer i det oprindelige skelneværktøj. LOOP-data er begrænset til et lavt antal indtag, som ikke nødvendigvis er repræsentative på national skala. Dette ses fx ved, at 1,2,4-triazol ikke er påvist i nogen af LOOP-indtagene, hvorimod 1,2,4-triazol er det tredje hyppigst påviste stof i GRUMO med fund i 17,4% af de undersøgte indtag. Ligeledes er metazachlor ESA påvist i 5,0% af indtagene i LOOP, hvorimod metazachlor ESA kun er påvist i 0,8% af GRUMO-indtagene. Enkelte fund i LOOP datasættet får også stor vægt, idet fund i ét indtag repræsenterer 2-2,5% af datasættet. I boringskontrollen har chloroacetaniliderne [(2,6-dimethylphenyl)(2-sulfoacetyl)amino]eddikesyre og (2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre høje fundprocenterne, men de er undersøgt i få indtag, som sandsynligvis ikke er repræsentative for Danmark som helhed.

TABEL 3. Landovervågningens indtag (LOOP). Forekomst af fokusstoffer i forskellige koncentrationsklasser sorteret efter fundprocent.

LOOP Standatkode_stofnavn	Indtag, antal i alt	Pct. fund	Pct. >0,1 µg/l	Pct. >1 µg/l	Pct. >10 µg/l
Maks. koncentration for enkeltstof	51	45,1	23,5	11,8	0,0
4696-Desphenylchloridazon (DPC)	51	33,3	13,7	7,8	0,0
4712-Methyldesphenylchloridazon (MDPC)	51	19,6	7,8	0,0	0,0
4743-N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	51	9,8	5,9	2,0	0,0
4747-Metazachlor ESA	40	5,0	5,0	2,5	0,0
9944-Bentazon	40	2,5	2,5	0,0	0,0
4748-Metazachlor OA	40	2,5	0,0	0,0	0,0
4808-Dimethachlor-desmethoxethyl-sulfons. (CGA 369873)	51	2,0	0,0	0,0	0,0

TABEL 4. GRUMO. Forekomst af de 10 hyppigste fokusstoffer i forskellige koncentrationsklasser sorteret efter fundprocent. Data for alle påviste fokusstoffer findes i bilag 2.1.

GRUMO Standatkode_stofnavn	Indtag, antal te-stede	Pct. fund	Pct. >0,1 µg/l	Pct. >1 µg/l	Pct. >10 µg/l
Maks. koncentration for enkeltstof	1043	59,8	28,3	4,0	0,0
4696_Desphenylchloridazon (DPC)	1043	26,7	13,6	2,6	0,0
4743_N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	1042	26,5	4,4	0,3	0,0
3670_1,2,4-Triazol	1042	17,4	5,8	0,1	0,0
4712_Methyldesphenylchloridazon (MDPC)	1043	15,4	4,4	0,3	0,0
0421_DEIA	1043	12,0	1,8	0,0	0,0
2712_2,6-Dichlorbenzamid (BAM)	1043	11,7	3,3	0,2	0,0
4945_Chlorthalonilamidsulfonsyre R417888	896	5,9	1,2	0,2	0,0
3506_Atrazin, desisopropyl-	1043	4,6	0,3	0,0	0,0
4718_CGA 108906	1043	3,2	0,2	0,0	0,0
3505_Atrazin, desethyl-	1043	3,1	0,2	0,0	0,0

TABEL 5. Boringskontrollen. Forekomst af de 10 hyppigste fokusstoffer i forskellige koncentrationsklasser sorteret efter fundprocent. Data for alle påviste fokusstoffer findes i bilag 2.2.

Boringskontrollen Standatkode_stofnavn	Indtag, antal te-stede	Pct. fund	Pct. >0,1 µg/l	Pct. >1 µg/l	Pct. >10 µg/l
Maks. koncentration for enkeltstof	4925	35,4	9,6	0,3	0,0
4743_N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	3748	26,0	6,7	0,2	0,0
4696_Desphenyl-chloridazon (DPC)	3595	18,6	5,0	0,2	0,0
4808_(2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre	24	16,7	0,0	0,0	0,0
2712_2,6-Dichlorbenzamid (BAM)	3521	13,0	1,1	0,0	0,0
2547_[(2,6-Dimethylphenyl)(2-sulfoacetyl)amino]eddikesyre	15	6,7	0,0	0,0	0,0
4712_Methyldesphenylchloridazon (MDPC)	3441	4,2	0,6	0,0	0,0
9944_Bentazon	3356	2,4	0,1	0,0	0,0
4755_Dimethachlor ESA	1992	2,2	0,6	0,0	0,0
4751_Alachlor ESA	1940	1,8	0,2	0,0	0,0
4752_Alachlor OA	126	1,6	0,0	0,0	0,0

TABEL 6. Regionernes punktkildescreening (REG). Forekomst af de 10 hyppigste fokusstoffer i forskellige koncentrationsklasser sorteret efter fundprocent. Data for alle påviste fokusstoffer findes i bilag 2.3.

REG punktkilde, alle boringsplaceringer Standatkode_stofnavn	Prøver, antal testede	Pct. fund	Pct. >0,1 µg/l	Pct. >1 µg/l	Pct. >10 µg/l
Maks. koncentration for enkeltstof	2038	98,3	75,3	26,3	5,7
4696_Desphenylchloridazon (DPC)	2038	62,5	35,4	9,0	1,2
4743_N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	2038	43,0	27,1	3,6	0,0
2712_2,6-Dichlorbenzamid (BAM)	2038	38,7	24,4	5,2	0,5
4712_Methyldesphenylchloridazon (MDPC)	2038	19,4	10,0	1,2	0,0
9944_Bentazon	2038	15,1	10,5	3,9	1,4
4945_Chlorthalonil-amidsulfonäure (R417888):2.8	2038	14,9	2,7	0,7	0,0
3670_1,2,4-Triazol	2038	14,2	3,9	0,7	0,1
4512_Mecoprop (mechlorprop)	2038	14,0	10,4	4,0	1,5
4536_AMPA	2038	12,4	6,4	1,6	0,4
410_2-(4-Chlorphenoxy)-propions-äure (4-CPP)	2038	12,3	9,5	4,3	1,0

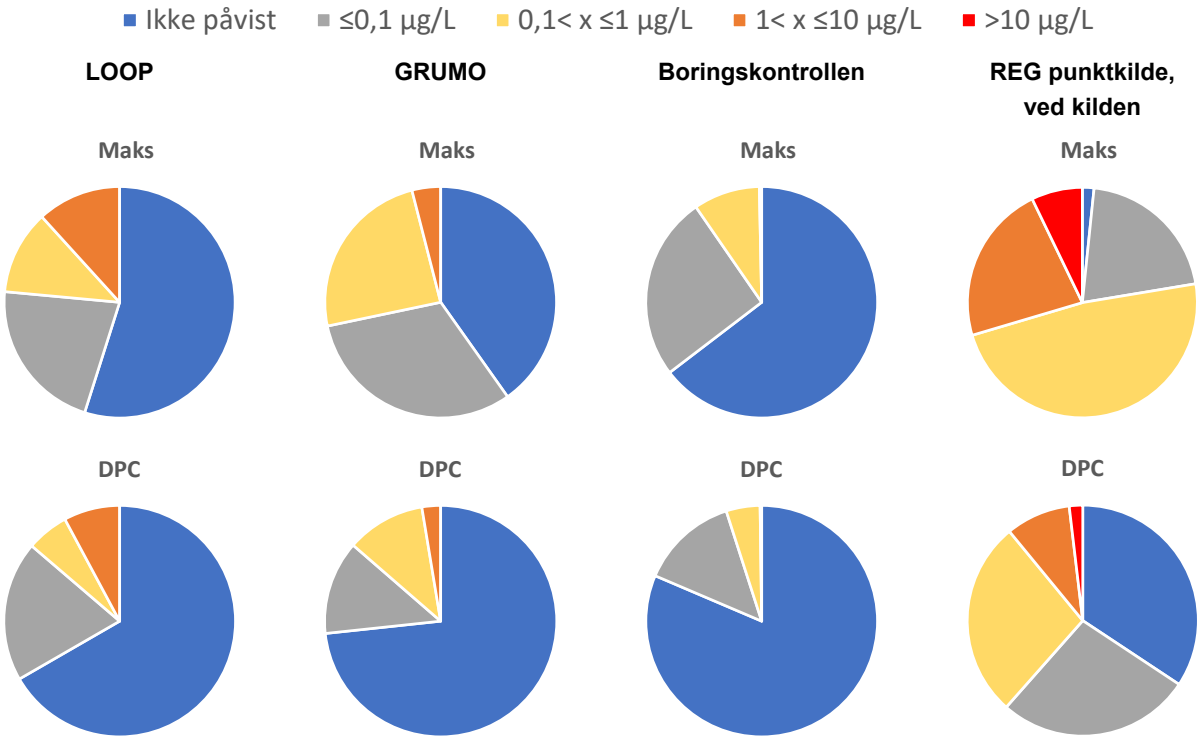
TABEL 7. Regionernes punktkildescreening (REG), prøver fra boringer placeret ved forureningskilden. Forekomst af de 10 hyppigste fokusstoffer i forskellige koncentrationsklasser sorteret efter fundprocent. Data for alle påviste fokusstoffer findes i bilag 2.4.

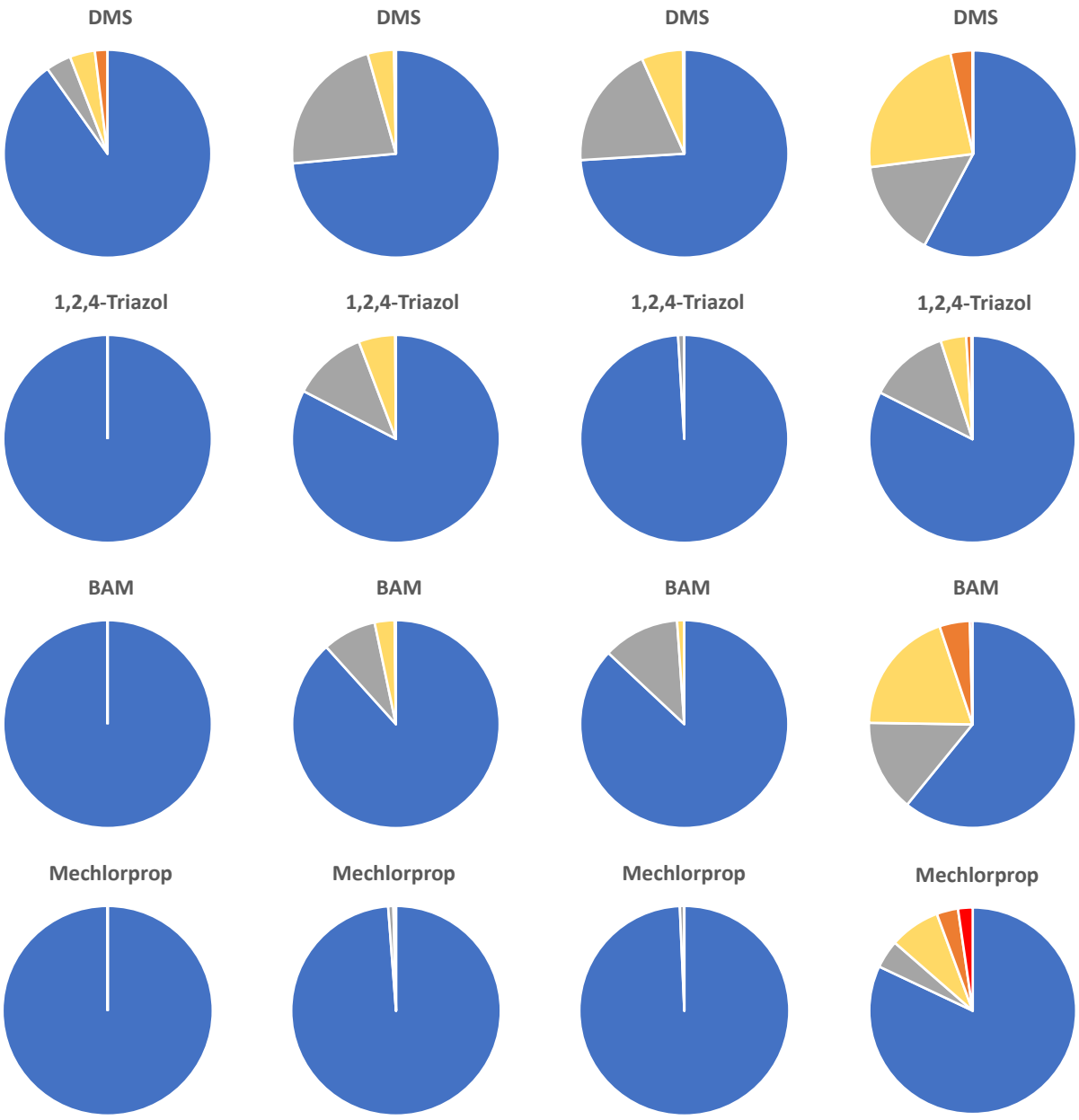
REG punktkilde, ved kilden Standatkode_stofnavn	Prøver, antal testede	Pct. fund	Pct. >0,1 µg/l	Pct. >1 µg/l	Pct. >10 µg/l
Maks. koncentration for enkeltstof	1224	98,4	77,6	29,6	7,2
4696_Desphenyl-Chloridazon (DPC)	1224	65,7	38,5	10,9	1,9
4743_N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	1224	42,2	27,0	3,5	0,1
2712_2,6-Dichlorbenzamid (BAM)	1224	39,1	24,8	5,1	0,4
4712_Methyldesphenylchloridazon (MDPC)	1224	19,6	11,2	1,3	0,0
4512_Mecoprop (mechlorprop)	1224	18,0	13,6	5,6	2,3
3670_1,2,4-Triazol	1224	17,6	5,0	1,0	0,2
9944_Bentazon	1224	16,7	11,8	4,7	1,6
4945_Chlorthalonil-amidsulfonäure (R417888):2.8	1224	15,4	3,5	0,7	0,1
410_2-(4-Chlorphenoxy)-propions-äure (4-CPP)	1224	14,8	11,4	5,2	1,3
4536_AMPA	1224	13,6	7,3	2,0	0,5

TABEL 8. Regionernes punktkildescreening (REG), prøver fra boringer som ikke er placeret ved forureningskilden. Forekomst af fokusstoffer i forskellige koncentrationsklasser sorteret efter fundprocent. Data for alle påviste fokusstoffer findes i bilag 2.5.

REG punktkilde, ikke ved kilden Standatkode_stofnavn	Prøver, antal testede	Pct. fund	Pct. >0,1 µg/l	Pct. >1 µg/l	Pct. >10 µg/l
Maks. koncentration for enkeltstof	577	98,4	70,7	23,9	3,8
4696_Desphenylchloridazon (DPC)	577	54,1	28,6	7,1	0,3
4743_N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	577	41,9	24,6	3,6	0,0
2712_2,6-Dichlorbenzamid (BAM)	577	40,6	26,3	6,4	0,7
9944_Bentazon	577	15,3	10,1	2,8	0,9
4712_Methyldesphenylchloridazon (MDPC)	577	15,3	7,5	1,4	0,0
410_2-(4-Chlorphenoxy)-propions-äure (4-CPP)	577	10,6	8,3	3,8	0,9
3670_1,2,4-Triazol	577	10,6	2,8	0,3	0,2
4512_Mecoprop (mechlorprop)	577	10,1	6,8	1,6	0,3
4536_AMPA	577	9,7	4,5	0,7	0,3
4945_Chlorthalonil-amidsulfonäure (R417888) :2.8	577	9,5	1,6	1,0	0,0

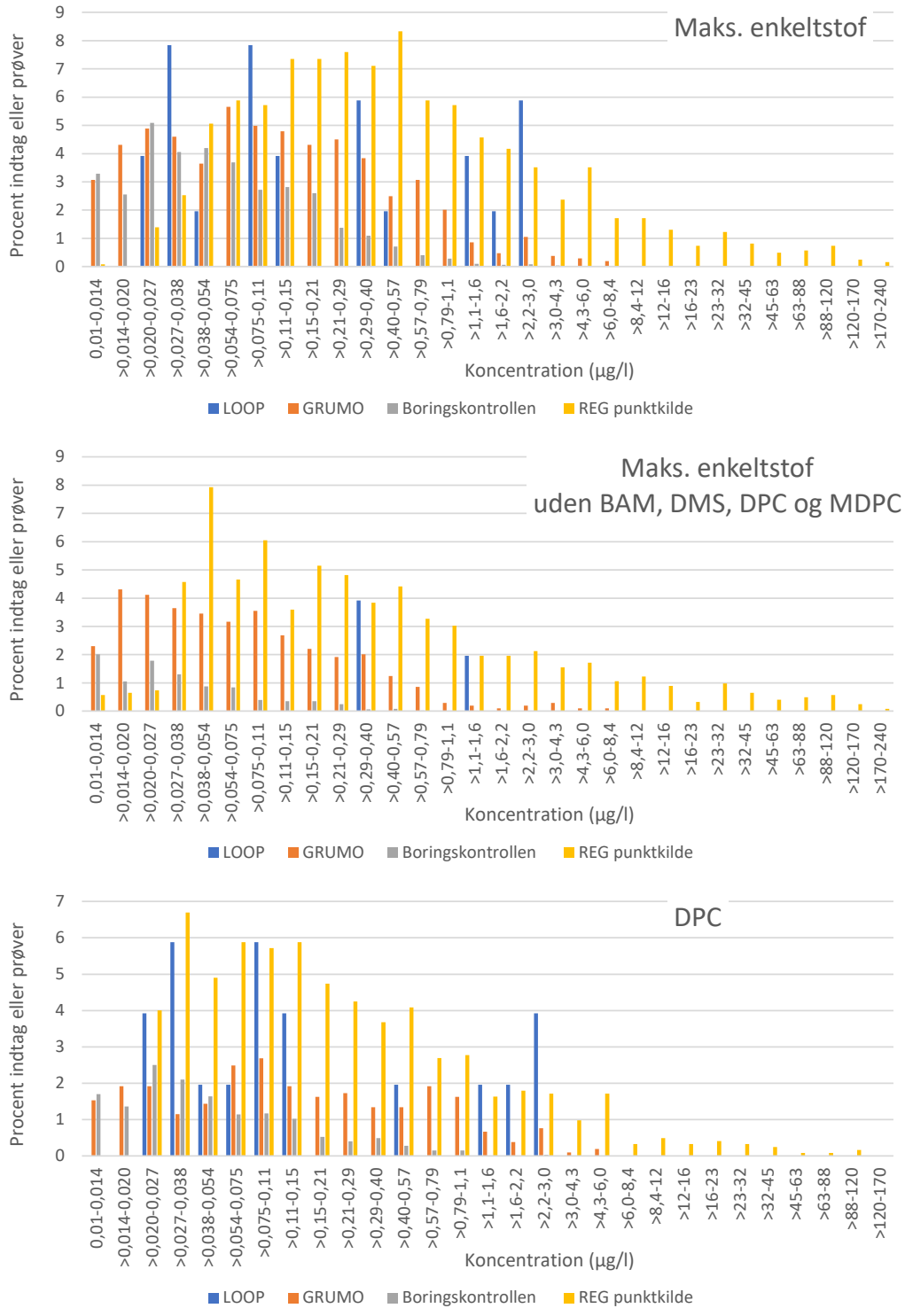
FIGUR 1. Forekomst af udvalgte fokusstoffer i forskellige koncentrationsklasser. Maks er den højeste koncentration for et enkeltstof (fokusstoffer) i et indtag (LOOP, GRUMO og boringskontrollen) eller en prøve (REG punktkilde).

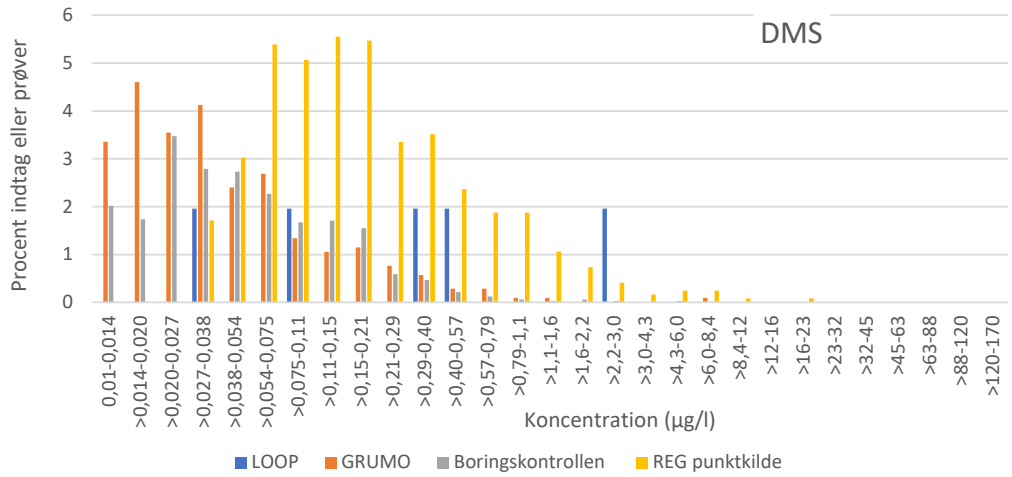


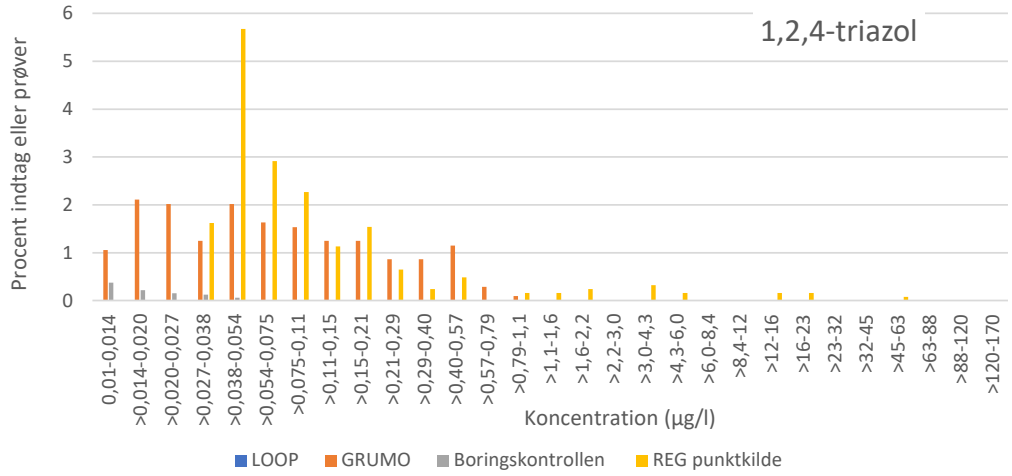


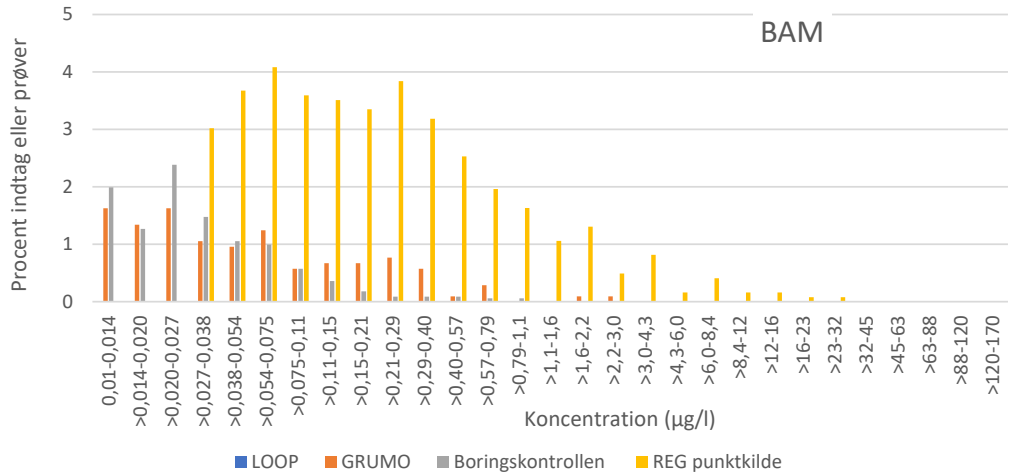
Koncentrationsfordelingerne er vist visuelt som frekvensfordelinger i FIGUR 2. Non-detects (ikke påvist) indgår i beregning af fundprocenterne, og figuren viser derfor sandsynligheden for at finde et stof i en given koncentration. Bemærk, at koncentrationsintervallerne (y-aksen) stiger eksponentielt med faktor 1,4 fra koncentrationsinterval til koncentrationsinterval. LOOP-datasættet indeholder få indtag, hvorfor fordelingerne er meget ujævne. Efter ønske fra projektgruppen er også vist "Maks. enkeltstof" opgjort uden stofferne BAM, DMS, DPC og MDPC. Uden disse stoffer er der kun ganske få fund i LOOP, det drejer sig om: metazachlor ESA (0,32 µg/l og 1,4 µg/l), metazachlor OA (0,033 µg/l), dimethachlor-desmethoxethyl-sulfonsyre (CGA 369873; 0,031 µg/l) og bentazon (0,3 µg/l) som i alt blev påvist i tre indtag.

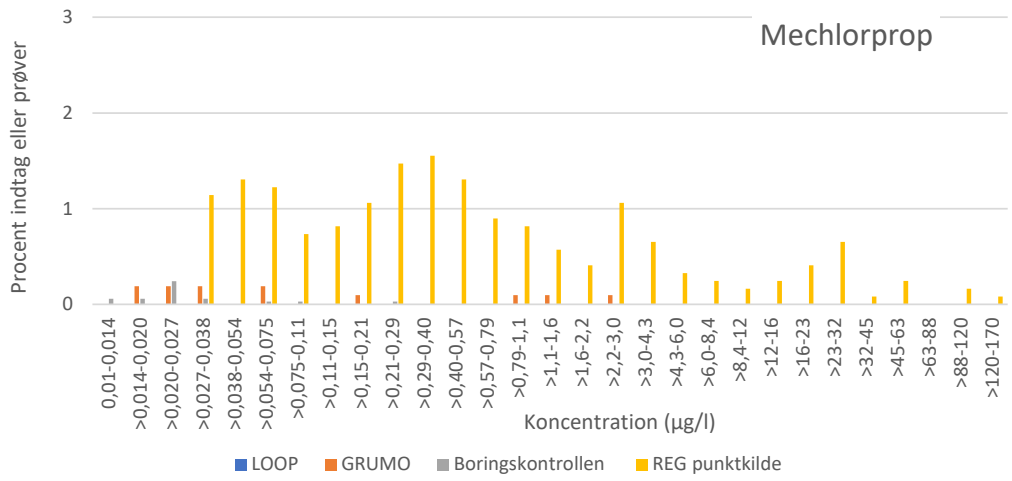
FIGUR 2. Frekvensfordelinger for udvalgte fokusstoffers koncentrationer. Maks. enkeltstof er den højeste koncentration for et enkeltstof (fokusstoffer) i et indtag (LOOP, GRUMO og Boringskontrollen) eller en prøve (REG punktkilde). REG punktkilde er prøver fra boringer placeret ved kilden. Non-detects (ikke påvist) indgår i beregningerne. Koncentrationer <0,01 µg/l eller >170 µg/l er ikke vist




DMS
Procent indtag eller prøver
0
1
2
3
4
5
6
0,01-0,014
>0,014-0,020
>0,020-0,027
>0,027-0,038
>0,038-0,054
>0,054-0,075
>0,075-0,11
>0,11-0,15
>0,15-0,21
>0,21-0,29
>0,29-0,40
>0,40-0,57
>0,57-0,79
>0,79-1,1
>1,1-1,6
>1,6-2,2
>2,2-3,0
>3,0-4,3
>4,3-6,0
>6,0-8,4
>8,4-12
>12-16
>16-23
>23-32
>32-45
>45-63
>63-88
>88-120
>120-170
Koncentration (µg/l)
LOOP
GRUMO
Boringskontrollen
REG punktkilde

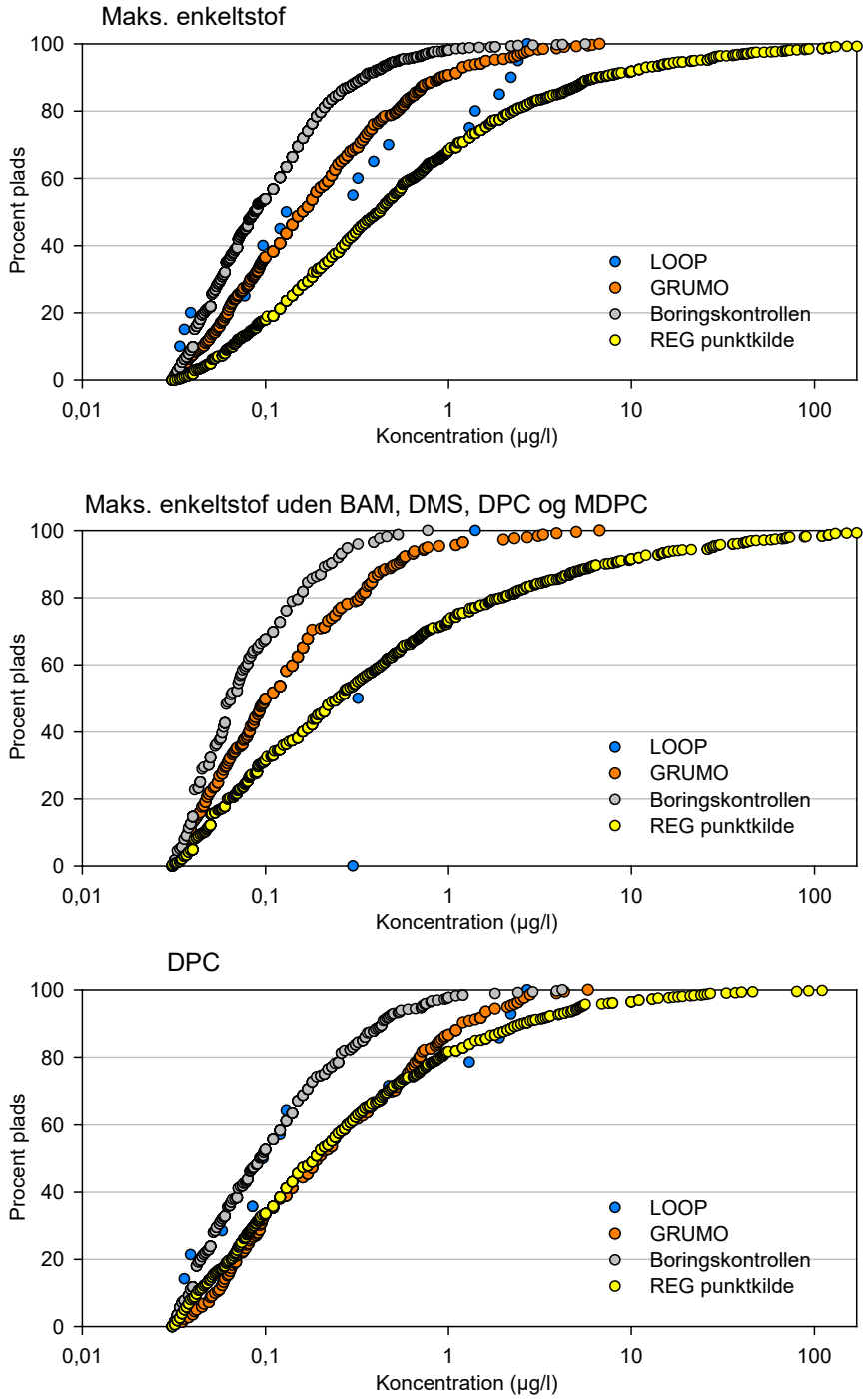

1,2,4-triazol
Procent indtag eller prøver
0
1
2
3
4
5
6
0,01-0,014
>0,014-0,020
>0,020-0,027
>0,027-0,038
>0,038-0,054
>0,054-0,075
>0,075-0,11
>0,11-0,15
>0,15-0,21
>0,21-0,29
>0,29-0,40
>0,40-0,57
>0,57-0,79
>0,79-1,1
>1,1-1,6
>1,6-2,2
>2,2-3,0
>3,0-4,3
>4,3-6,0
>6,0-8,4
>8,4-12
>12-16
>16-23
>23-32
>32-45
>45-63
>63-88
>88-120
>120-170
Koncentration (µg/l)
LOOP
GRUMO
Boringskontrollen
REG punktkilde

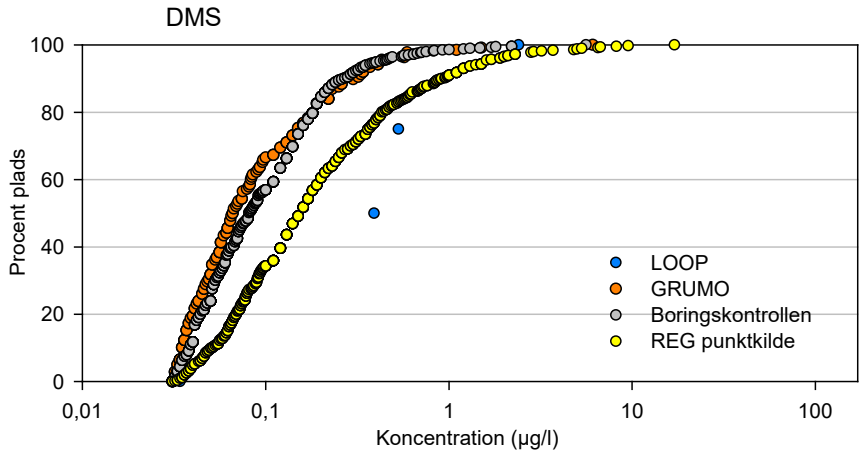

BAM
Procent indtag eller prøver
0
1
2
3
4
5
0,01-0,014
>0,014-0,020
>0,020-0,027
>0,027-0,038
>0,038-0,054
>0,054-0,075
>0,075-0,11
>0,11-0,15
>0,15-0,21
>0,21-0,29
>0,29-0,40
>0,40-0,57
>0,57-0,79
>0,79-1,1
>1,1-1,6
>1,6-2,2
>2,2-3,0
>3,0-4,3
>4,3-6,0
>6,0-8,4
>8,4-12
>12-16
>16-23
>23-32
>32-45
>45-63
>63-88
>88-120
>120-170
Koncentration (µg/l)
LOOP
GRUMO
Boringskontrollen
REG punktkilde

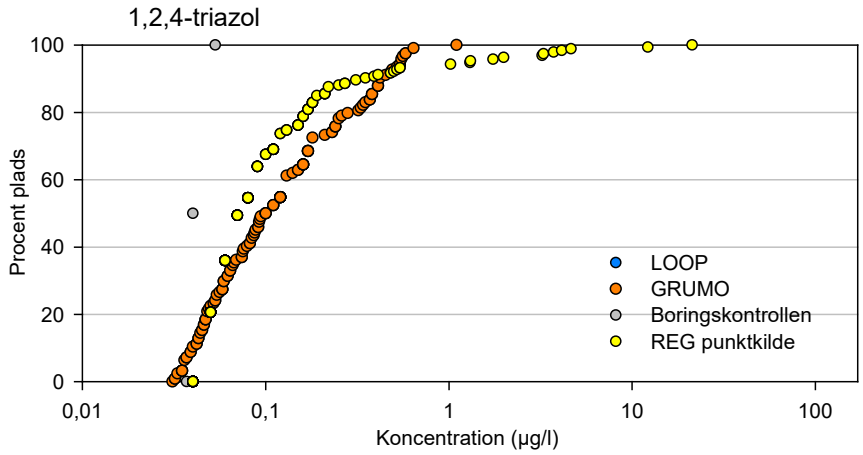


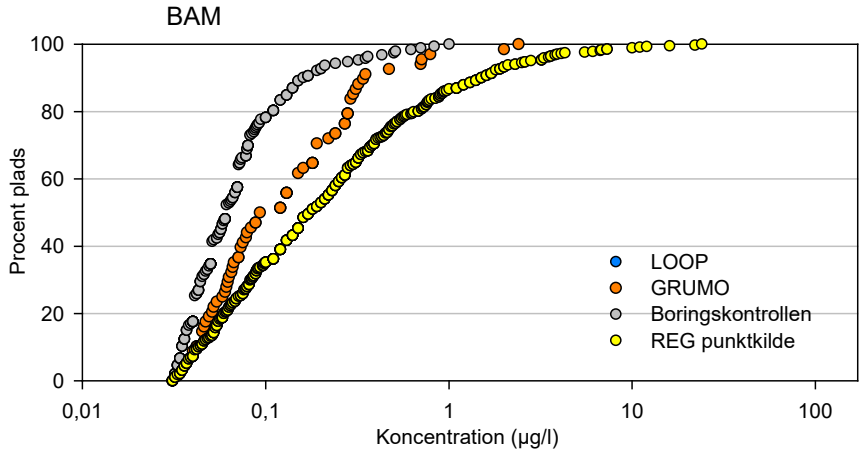
Koncentrationsfordelingerne kan også vises som procentpladsfordelinger. Man kan lade non-detects (ikke påvist) indgå i beregning af procentpladserne på samme måde som i frekvensfordelingerne, dette er gjort i bilag 3.1, som derfor er direkte sammenlignelig med FIGUR 2. Procentpladsen angiver placeringen i datasættet, fx giver koncentrationen 0,2 µg/l for maks. enkeltstof i GRUMO procentpladsen 80,5 (bilag 3.1), hvilket viser, at den højest målte pesticidkoncentration i 80,5 % af GRUMO-indtagene lå under 0,2 µg/l. Når flere indtag har samme koncentration, er de repræsenteret af ét punkt. Den største forskel mellem de fire datasæt er andelen af indtag/prøver uden påviste stoffer (bilag 3.1), dvs. procentpladsen ved skæringen af y-aksen. Imidlertid kan det være mere oplysende at se på koncentrationsfordelinger kun for indtag med fund af stofferne, dvs. koncentrationsfordelinger når stoffet er påvist. Denne type procentplads-fordelinger (FIGUR 3) er ikke påvirket af, om et stof er påvist hyppigt eller sjældent. Derudover bør man tage højde for forskelle i detektionsgrænser for at vise sammenlignelige datasæt. Dette skyldes, at detektionsgrænsen for mange prøver i punktkildedata og LOOP var forhøjet fra 0,01 µg/l til 0,02 µg/l, 0,03 µg/l eller i enkelte tilfælde endnu højere. Hvis koncentrationer ≤0,03 µg/l havde indgået i beregning af procentpladserne, ville det give en forskydning af GRUMO- og boringskontrolkurverne mod venstre alene pga. forskellene i detektionsgrænsen. Procentplads-beregning kun for påviste fund og med en fælles nedre grænse for alle datasæt giver derfor et robust overblik over forskelle i koncentrationsfordelinger, dette er vist i FIGUR 3. Efter ønske fra projektgruppen er også vist ”Maks. enkeltstof” opgjort uden stofferne BAM, DMS, DPC og MDPC.

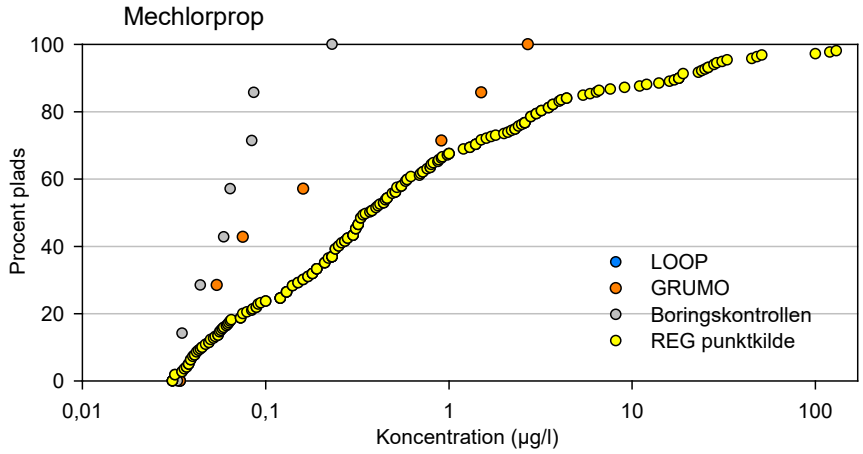
FIGUR 3. Procentpladsfordelinger for maks. enkeltstof og udvalgte fokusstoffers koncentrationer for prøver/indtag, hvor stoffet er påvist >0,03 µg/l, non-detects (ikke påvist) indgår ikke i beregning af procentpladserne Maks. enkeltstof er den højeste koncentration for et enkeltstof (fokusstoffer) i et indtag (LOOP, GRUMO og Boringskontrollen) eller en prøve (REG punktkilde). REG punktkilde er prøver fra boringer placeret ved kilden. Koncentrationer >170 µg/l er ikke vist




DMS
Procent plads
Koncentration (µg/l)
LOOP
GRUMO
Boringskontrollen
REG punktkilde


1,2,4-triazol
Procent plads
Koncentration (µg/l)
LOOP
GRUMO
Boringskontrollen
REG punktkilde


BAM
Procent plads
Koncentration (µg/l)
LOOP
GRUMO
Boringskontrollen
REG punktkilde


Mechlorprop
Procent plads
Koncentration (µg/l)
LOOP
GRUMO
Boringskontrollen
REG punktkilde

Koncentrationsfordelinger er også opgjort som percentiler i TABEL 9-14. Percentilerne er beregnet for indtag med fund af stofferne. Tabellerne viser derfor ligesom FIGUR 3 de typiske koncentrationer, når stoffet er påvist, dvs. at percentilerne er ikke påvirket af, om et stof er påvist hyppigt eller sjældent. Når 5%-percentilen fx opgives til 0,0256, betyder det, at 5% af indtag med fund har en koncentration på 0,0256 µg/l eller mindre, og at 95% af indtag med fund har en koncentration >0,0256 µg/l.

TABEL 9. Percentiler for højest målte pesticidkoncentration for fokusstofferne for indtag/prøver, hvor pesticidet er påvist, dvs. non-detects (ikke påvist) indgår ikke i opgørelserne.

Maks. enkeltstof	Antal indtag/prøver	1%	5%	25%	50%	75%	95%	99%	Maks. konc.
LOOP (indtag)	23	-	0,0256	0,0375	0,12	0,885	2,38	-	2,7
GRUMO (indtag)	624	0,010	0,013	0,033	0,094	0,28	1,2	3,76	6,7
Boringskontrollen (indtag)	1743	0,010	0,011	0,022	0,046	0,110	0,390	1,00	5,6
REG punktkilde, alle (prøver)	2003	0,024	0,038	0,110	0,310	1,20	13,0	92,9	680
REG punktkilde, ved kilden (prøver)	1204	0,024	0,040	0,120	0,380	1,48	19,0	119	680
REG punktkilde, ikke ved kilden (prøver)	568	0,024	0,033	0,089	0,278	0,98	6,88	41,9	140

TABEL 10. Percentiler for desphenylchloridazon for indtag/prøver, hvor stoffet er påvist.

DPC	Antal indtag/prøver	1%	5%	25%	50%	75%	95%	99%	Maks. konc.
LOOP (indtag)	17	-	-	0,036	0,085	0,47	-	-	2,7
GRUMO (indtag)	279	0,011	0,013	0,041	0,110	0,43	1,6	3,04	5,8
Boringskontrollen (indtag)	668	0,010	0,011	0,020	0,040	0,113	0,457	1,13	4,2
REG punktkilde, alle (prøver)	1273	0,021	0,025	0,051	0,130	0,450	4,00	21,3	210
REG punktkilde, ved kilden (prøver)	804	0,022	0,026	0,058	0,140	0,540	5,08	27,0	210
REG punktkilde, ikke ved kilden (prøver)	312	0,021	0,025	0,045	0,120	0,330	3,05	5,69	18,0

TABEL 11. Percentiler for N,N-dimethylsulfamid for indtag/prøver, hvor stoffet er påvist.

DMS	Antal indtag/prøver	1%	5%	25%	50%	75%	95%	99%	Maks. konc.
LOOP (indtag)	5	-	-	0,077	0,39	0,53	-	-	2,4
GRUMO (indtag)	276	0,010	0,011	0,017	0,031	0,066	0,305	0,718	6,1
Boringskontrollen (indtag)	974	0,010	0,012	0,023	0,044	0,110	0,300	0,854	5,6
REG punktkilde, alle (prøver)	876	0,033	0,040	0,077	0,150	0,350	1,70	4,85	17,0
REG punktkilde, ved kilden (prøver)	517	0,033	0,040	0,077	0,150	0,360	1,50	5,25	17,0
REG punktkilde, ikke ved kilden (prøver)	242	0,032	0,041	0,074	0,140	0,355	1,90	4,36	8,00

TABEL 12. Percentiler for 1,2,4-triazol for indtag/prøver, hvor stoffet er påvist.

1,2,4-triazol	Antal indtag/prøver	1%	5%	25%	50%	75%	95%	99%	Maks. konc.
LOOP (indtag)	0	-	-	-	-	-	-	-	-
GRUMO (indtag)	181	0,011	0,013	0,025	0,058	0,150	0,490	0,592	1,1
Boringskontrollen (indtag)	32	-	0,010	0,012	0,016	0,020	0,038	-	0,053
REG punktkilde, alle (prøver)	290	0,030	0,030	0,040	0,060	0,110	0,546	5,60	21,3
REG punktkilde, ved kilden (prøver)	215	0,030	0,030	0,040	0,060	0,110	1,10	4,57	21,3
REG punktkilde, ikke ved kilden (prøver)	61	-	0,040	0,040	0,060	0,110	0,460	-	12,7

TABEL 13. Percentiler for 2,6-dichlorbenzamid for indtag/prøver, hvor stoffet er påvist.

BAM	Antal indtag/prøver	1%	5%	25%	50%	75%	95%	99%	Maks. konc.
LOOP (indtag)	0	-	-	-	-	-	-	-	-
GRUMO (indtag)	122	0,010	0,011	0,019	0,042	0,128	0,350	1,75	2,4
Boringskontrollen (indtag)	458	0,010	0,010	0,018	0,027	0,050	0,140	0,504	1,0
REG punktkilde, alle (prøver)	788	0,031	0,035	0,070	0,170	0,483	2,60	12,0	34
REG punktkilde, ved kilden (prøver)	479	0,031	0,035	0,069	0,170	0,470	2,62	10,2	24
REG punktkilde, ikke ved kilden (prøver)	234	0,030	0,033	0,075	0,200	0,580	2,64	17,4	34

TABEL 14. Percentiler for mechlorprop for indtag/prøver, hvor stoffet er påvist.

Mechlorprop	Antal indtag/prøver	1%	5%	25%	50%	75%	95%	99%	Maks. konc.
LOOP (indtag)	0	-	-	-	-	-	-	-	-
GRUMO (indtag)	12	-	-	0,025	0,044	0,348	-	-	2,7
Boringskontrollen (indtag)	23	-	0,012	0,020	0,023	0,040	0,086	-	0,23
REG punktkilde, alle (prøver)	285	0,031	0,036	0,100	0,320	1,70	26,0	223	680
REG punktkilde, ved kilden (prøver)	220	0,031	0,038	0,120	0,360	2,30	31,1	275	680
REG punktkilde, ikke ved kilden (prøver)	58	-	0,036	0,068	0,200	0,470	5,99	-	26

Maks. enkeltstof. Den højeste koncentration for et enkeltstof i hvert indtag (maks. enkeltstof) viser store forskellen mellem datasættene. I LOOP er der i mere end halvdelen af indtagene ikke påvist pesticidstoffer, og højeste koncentration var 2,7 µg/l med en 95 % percentil på 2,38 µg/l (TABEL 9). Frekvensfordelingen (FIGUR 2) og procentpladsfordelingen (FIGUR 3) i LOOP ligger mellem GRUMO og punktkilder, dog med stor variation pga. det lave antal prøver i LOOP. I punktkilder (ved kilden) er fokusstofferne påvist i stort set alle prøver og jævnligt over 10 µg/l (FIGUR 1, TABEL 8). Der er generelt stort overlap i fundne koncentrationer mellem de forskellige datasæt (FIGUR 3), så kun de højeste koncentrationer adskiller punktkildedata fra LOOP (FIGUR 2).

DPC er det hyppigst påviste stof i både LOOP, GRUMO og punktkilder (TABEL 3, TABEL 6 og TABEL 8). Frekvensfordelingerne, ligner hinanden for LOOP og punktkilder (FIGUR 2), dog mangler de højeste koncentrationer i LOOP, hvor den maksimale koncentration var 2,7 µg/l, hvorved de højeste koncentrationer adskiller punktkilder fra LOOP (FIGUR 2 og FIGUR 3). Det må dog formodes at DPC-koncentrationerne i LOOP har været betydeligt højere dengang chloridazon blev anvendt. Højeste koncentration i GRUMO var 5,8 µg/l med en 99 %-percentil på 3,04 µg/l. Procentpladsfordelingerne viser er stort overlap i fundne DPC-koncentrationer mellem de forskellige datasæt (FIGUR 3).

DMS. Sammenlignet med de øvrige datasæt er DMS påvist forholdsvis sjældent i LOOP. Moderstofferne dichlofluanid og tolylfluanid har ikke været anvendt som almindelige sprøjtemidler i landbruget, hvorfor DMS i LOOP-indtagene må formodes at stamme fra produktion af frugt og bær eller fra bejdsning af frø, idet LOOP-indtagene repræsenterer det øverste grundvand i det åbne land. Dette stemmer overens med data fra LOOP-boringen med højest DMS-koncentration (DGU nr. 165.285; 2,4 µg/l), som netop er placeret ved en grusvej i en plantage med æbler og pærer (Bilag 6). Det prøvetagede indtag er desværre ikke det højeste LOOP-indtag på denne lokalitet, men sidder 5,0-5,3 m u.t. Der er dog tale om et stort område med kernefrugt, hvorfor koncentrationen i indtaget sandsynligvis alligevel afspejler udvaskning fra plantagen. Kulturerne er etableret omkring 2002 (Bilag 6, luftfoto fra 2002), og fra ældre luftfotos (Bilag 6) er der ikke indikationer på tidligere dyrkning af frugt eller bær. For æbler og pærer er der mindst tre etableringsår før første høst, og ofte sprøjter man ikke i de første høstår. Med anslået plantning i 2002 vil første mulige sprøjtning derfor være 2005. 2006 var sidste store salgsår for tolylfluanid og derudover var der et lille salg i 2007, så der har sandsynligvis været to års sprøjtning i perioden 2005-2006, hvis Euparen blev anvendt begge år, og sandsynligvis højest tre års sprøjtning (2005-2007), hvis Euparen også blev anvendt i 2007. Det overrasker, at to-tre års anvendelse for 15 år siden stadigvæk giver 2,4 µg/l i det terrænnære grundvand i 2021. Koncentrationerne må formodes at have været betydeligt højere i de første år efter

sprøjtning. DMS er hyppigere påvist i GRUMO og boringskontrollen, hvor koncentrationsfordelingen i øvrigt er meget ens (FIGUR 3), sandsynligvis pga. biocidanvendelse i bebyggede områder. Biocidanvendelse må formodes kun i meget ringe grad at være repræsenteret i LOOP. Når DMS påvises i LOOP er koncentrationerne overraskende høje og DMS fra fladebelastning kan derfor ikke adskilles fra punktkilder (FIGUR 2 og FIGUR 3), hvor DMS er påvist i ca. 40 % af prøverne (FIGUR 1, TABEL 8).

1,2,4-triazol er ikke påvist i LOOP, hvilket kan undre, da moderstofferne har meget stor anvendelse i landbruget. Det bør derfor afklares, hvorvidt moderstofferne har været anvendt på LOOP markerne i årene op til prøvetagningen. 1,2,4-triazol forekommer i ca. 17 % af indtagene i GRUMO (TABEL 6) og ca. 17 % af prøverne i punktkilder (TABEL 7) i stort set ens koncentrationer (FIGUR 2 og FIGUR 3). Med så høj en forekomst i GRUMO må hovedparten skyldes fladeanvendelse, idet GRUMO dækker det åbne land, hvor påvirkningen fra punktkilder er begrænset. I GRUMO er der stort set ikke indtag >ca. 5 µg/l (FIGUR 2), men koncentrationerne er også forholdsvis lave i punktkilderne (FIGUR 2) med en maksimal koncentration på 21,3 µg/l (TABEL 11). Dette afspejles også i percentilerne, hvor fx 95 % percentilen er 0,490 µg/l i GRUMO, 0,546 µg/l i punktkilder (alle) og 1,10 µg/l i punktkilder (ved kilden) (TABEL 12). Selvom 1,2,4-triazol var fraværende i LOOP, ser det altså ikke ud til at 1,2,4-triazol viser væsentlige forskelle mellem fladekilder og punktkilder.

BAM viser en anden koncentrationsfordeling end de andre stoffer. BAM er nemlig det eneste af stofferne, hvor 25 %-99 % percentilerne viser lavere koncentrationer i boringer placeret ved punktkilden end prøver fra boringer, der ikke er placeret ved kilden (TABEL 13). Dette underbygger konklusionen fra det tidligere skelneværktøj, om at moderstofferne dichlobenil og chlorthiamid ikke er spildt ved punktkilderne, men derimod er anvendt på arealer omkring punktkilderne. Dichlobenil og chlorthiamid har kun haft landbrugsanvendelse i produktion af bær og frugt - ikke på arealer i omdrift. Dichlobenil og chlorthiamid er desuden udbragt som granulat, hvorfor spild på sprøjtehåndteringspladser/vaskepladser må formodes at være meget begrænsede. Dichlobenil og nedbrydningsprodukterne (BAM og 2,6-dichlorbenzoesyre) bør derfor ikke medregnes i indikatoren for fordelingen af moderstoffer versus nedbrydningsprodukter.

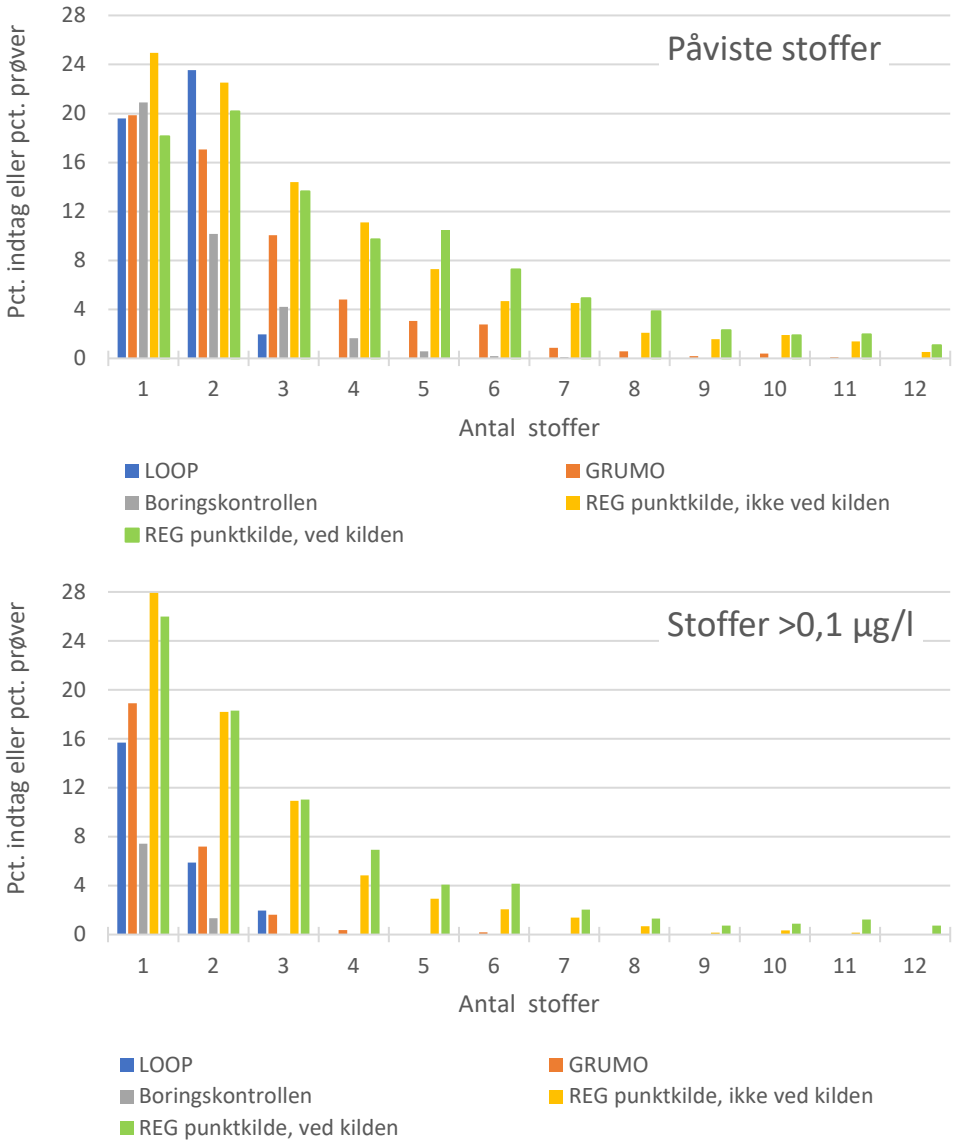
Mechlorprop er ikke påvist i LOOP, hvilket passer godt med at mechlorprop/mechlorprop-P ikke længere har landbrugsanvendelse. Der er desuden kun få fund af mechlorprop i GRUMO og boringskontrollen (FIGUR 1). Mechlorprop er til gengæld påvist ganske ofte i punktkilder (TABEL 8 og FIGUR 1). Sammenholdt med de forholdsvis høje koncentrationer i de få GRUMO-fund (FIGUR 2), tyder det på, at mechlorprop kan adskille punktkilder og fladekilder. Høje koncentrationer af mechlorprop indikerer således punktkilder, hvorimod lave koncentrationer ikke nødvendigvis indikerer fladekilder, idet mechlorprop jo oftest fortyndes/nedbrydes ganske betydeligt på vejen fra punktkilde til indvindingsboring.

2.2 Antal påviste stoffer per indtag

For fokusstofferne og stoffer på drikkevandsbekendtgørelsen er for hvert indtag optalt, hvor mange forskellige stoffer, der er påvist eller påvist over kvalitetskravet på >0,1 µg/l. Indtag uden påviste pesticidstoffer indgår i beregningerne, men kategorien ”0 påviste stoffer” er ikke vist i FIGUR 4, da det så ville være svært at se forskellene i de øvrige kategorier. I Boringskontrollens datasæt findes en lang række indtag, som kun er analyseret for 1 eller få stoffer. For at kunne sammenligne med de øvrige datasæt medtages derfor kun boringskontrol-indtag, som er analyseret for mindst 30 stoffer, hvilken i praksis vil sige indtag, der mindst er analyseret for drikkevandsbekendtgørelsens obligatoriske stoffer. I alt er 1.627 indtag taget ud af denne optælling, hvoraf de 1.355 indtag var testet for 3- eller færre stoffer. De fravalgte indtag er stort set alle kun analyseret for DPC, DMS og/eller CTAS. Regionernes punktkildedata er desuden opdelt efter boringsplacering. Prøver fra boringer placeret ved kilden har generelt lidt flere påviste stoffer end prøver fra boringer, der ikke er placeret ved kilden. Forskellen mellem

de to punktkilde del-datasæt er specielt stor for prøver kun med ét påvist stof, hvilket indikerer at nogle boringer i det samlede punktkilde datasæt repræsenterer fladebelastning, sandsynligvis fordi disse boringer er placeret opstrøms kilden. Som tidligere beskrevet, kan man desværre ikke ud fra meta-data afgøre, hvilke boringer der er tale om, idet kvaliteten af informationerne om boringsplacering kun rækker til at afgøre, om boringen er placeret ved kilden eller ikke ved kilden. I LOOP indtagene er der sjældent mere end 4 påviste stoffer.

FIGUR 4. Antal stoffer påvist og antal stoffer påvist over kvalitetskriteriet på >0,1 µg/l i indtag (LOOP, GRUMO og boringskontrollen) eller prøver (REG punktkilde). Boringskontrollen er kun for indtag der mindst er analyseret for 30 stoffer. REG punktkildedata er opdelt efter boringsplacering



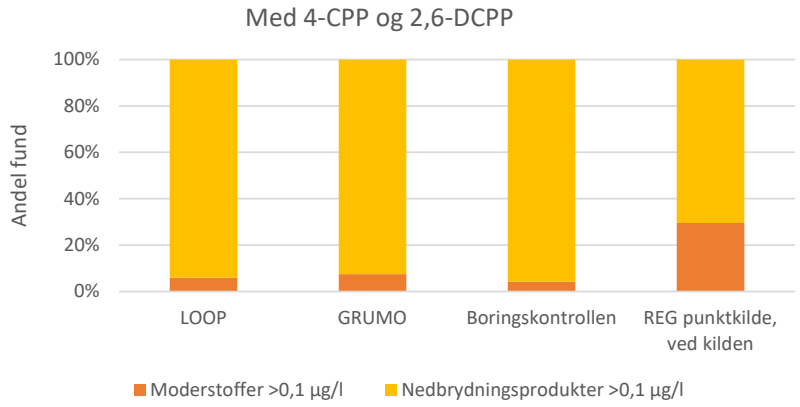
2.3 Nedbrydningsprodukter versus moderstoffer

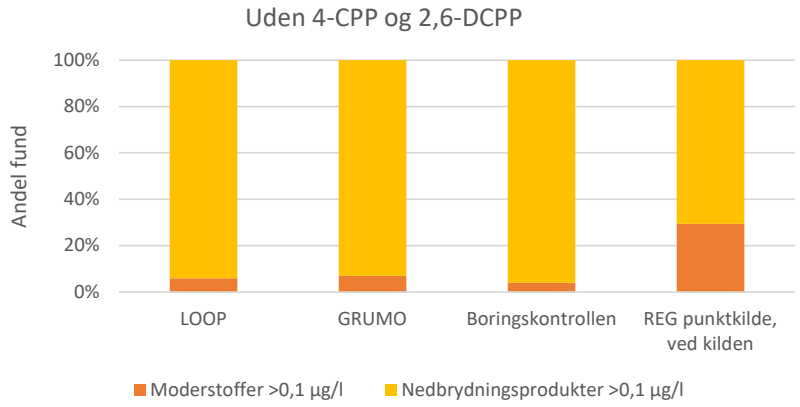
Fordelingen af overskridelser for moderstoffer og nedbrydningsprodukter er testet for fokusstofferne i de nye datasæt. Andelen af moderstoffer er betydeligt højere i punktkilder (ved kilden) end i de andre datasæt (FIGUR 5 og bilag 4.1). Det er uden betydning om 2,6-DCPP og 4-CPP medtages i indikatoren eller ej. Optællingerne er foretaget på en måde, der er så sam-

menlignelig med det oprindelige skelneværktøj som muligt, selvom data i det oprindelige værktøj var baseret på prøver i stedet for indtag. Hvert indtag (LOOP, GRUMO, og boringskontrollen) eller prøve (REG punktkilde) er i opgørelsen repræsenteret ved de moderstoffer og nedbrydningsprodukter, der er påvist over kravværdien i indtaget, dvs. vægtet efter hvor mange forskellige stoffer der er påvist. Dvs. at vi for hvert indtag (LOOP, GRUMO, og boringskontrollen) eller prøve (REG punktkilde) har optalt, hvor mange moderstoffer og hvor mange nedbrydningsprodukter, der overskred kravværdien, og summeret tallene for alle indtag/prøver i datasættet, for at kunne beregne hvor stor en andel af fundene >0,1 µg/l, der kan henføres til henholdsvis moderstoffer og nedbrydningsprodukter. For boringskontrollen er kun medtaget indtag som er analyseret for mindst 30 stoffer. Dette skyldes, at indtag, som kun analyseret for få stoffer, ville kunne skævvride datasættet.

For mange af phenoxysyrernes synteseforureninger og nedbrydningsprodukter kan man ikke afgøre om stoffet er et moderstof, en synteseforurening eller et nedbrydningsprodukt, eller om de i det hele taget stammer fra phenoxysyreherbicider. Dichlorprop, mechlorprop og MCPA er de egentlige moderstoffer og som sådan veldefinerede og anvendelige. 2,6-DCPP og 4-CPP er synteseurenheder, men derudover er 4-CPP sandsynligvis også nedbrydningsprodukt fra dichlorprop. Efter ønske fra projektgruppen indgår 2,6-DCPP som moderstof og 4-CPP som nedbrydningsprodukt. 2,4-dichlorphenol er nedbrydningsprodukt og urenhed fra 2,4-D og dichlorprop, urenhed og nedbrydningsprodukt fra biocidet PCP, nedbrydningsprodukt fra biocidet triclosan, samt i sig selv anvendt som biocid. 2,6-dichlorphenol er nedbrydningsprodukt fra synteseurenheden 2,6-DCPP, urenhed og nedbrydningsprodukt fra biocidet PCP, samt i sig selv anvendt som biocid. De to phenoler er derfor uegnede i opgørelsen af moderstoffer og nedbrydningsprodukter. Et andet uanvendeligt nedbrydningsprodukt er 4-nitrophenol, som kan have en række industrielle kilder, 4-nitrophenol indgår derfor heller ikke i opgørelserne. BAM var udtaget fra denne opgørelse i det oprindelige skelneværktøj, idet moderstoffet dichlobenil ikke har været anvendt i den landbrugsmæssige drift på markerne. Dichlobenil har derimod været anvendt som totalt ukrudtsmiddel på bl.a. gårdspladser, i frugtplantager og i byområder. BAM nedbrydes videre til 2,6-dichlorbenzosyre. BAM, 2,6-dichlorbenzosyre og diclobenil er derfor taget ud af indikatoren. Dvs. at følgende fokusstoffer indgår ikke i indikatoren: 2,4-dichlorphenol, 2,6-dichlorphenol, 4-nitrophenol, BAM, 2,6-dichlorbenzosyre og dichlobenil.

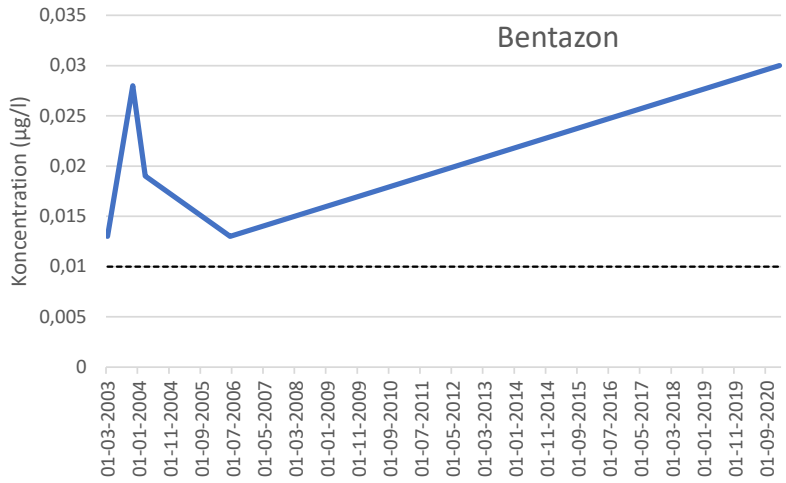
FIGUR 5. Moderstoffer og nedbrydningsprodukter opgjort som andel af fund over kravværdien i de fire datasæt. Hvert indtag (LOOP, GRUMO, og boringskontrollen) eller prøve (REG punktkilde) er i opgørelsen repræsenteret ved de moderstoffer og nedbrydningsprodukter, der er påvist over kravværdien i indtaget, dvs. vægtet efter hvor mange forskellige stoffer der er påvist. Figurens værdier kan findes i bilag 4.1





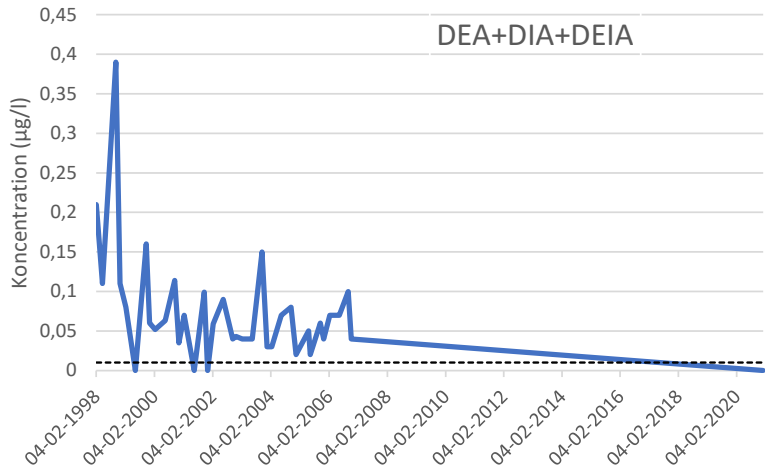
2.4 Koncentrationsudvikling i LOOP-indtag

Det er bemærkelsesværdigt, at de "gamle" stoffer, som tidligere blev fundet i LOOP-indtagene, stort set er væk i 2021. Bentazon er det eneste stof, som tidligere blev fundet, og som også blev påvist i 2021 i ét indtag (DGU nr. 40.868, indtag 1). Koncentrationsudviklingen i dette indtag er vist i FIGUR 6. Syv andre af indtagene, med tidligere fund af bentazon, var uden fund i 2021.



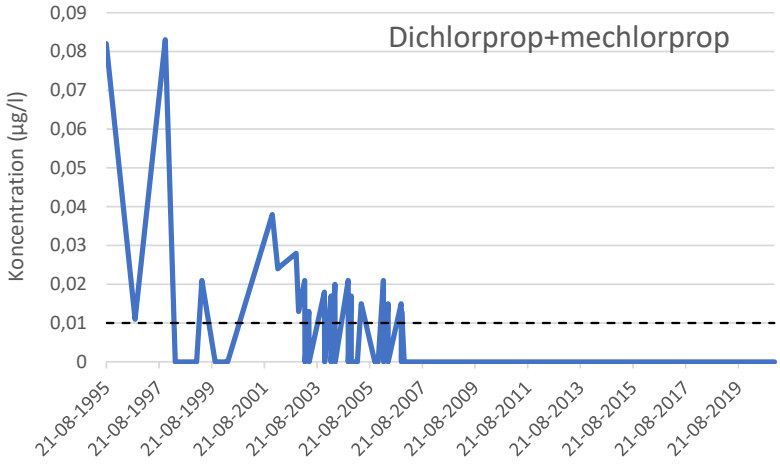
FIGUR 6. Udvikling i bentazons koncentration i boring 40.868 (indtag 1). Den stiplede linje viser detektionsgrænsen

Fire af indtagene indeholdt tidligere BAM, men var uden fund, da de blev testet i 2021. Triazinernes forekomst er undersøgt for summen af desisopropyltriazin, desethylatrazin og DEIA, som er de vigtigste chlortriazinnedbrydningsprodukter, og hvor de to første kan omdannes til det sidste. Seksten af indtagene, som tidligere indeholdt én eller flere af de tre triaziner, blev testet for disse stoffer i 2021, men uden fund. Udvikling i koncentration for summen af desethylatrazin, desisopropylatrazin og DEIA i en LOOP-boring med hyppige fund er vist i FIGUR 7.



FIGUR 7. Udvikling i koncentration for summen af desethylstrazin (DEA), desisopropylatrazin (DIA) og desethyldesisopropylatrazin (DEIA) i boring 159.956 (indtag 1) for år, hvor alle tre stoffer er analyseret. Den stiplede linje viser detektionsgrænsen.

Phenoxysyrernes forekomst er undersøgt for summen af dichlorprop, mechlorprop, 2,6-DCPP og 4-CPP. Fem af indtagene indeholdt tidligere én eller flere af phenoxysyrerne, men var uden fund i 2021. Tidligere fund af phenoxysyrerne var især i LOOP boring dgu nr. 230.206 (FIGUR 8). 4-CPP og 2,6-DCPP blev analyseret i indtag 1 i denne boring fra 2004-2006 dog uden at stofferne blev påvist.



FIGUR 8. Udvikling i koncentration for summen af dichlorprop og mechlorprop i boring 230.206, indtag 1. Den stiplede linje viser detektionsgrænsen

2.5 Koncentrationsudvikling i GRUMO-indtag

Koncentrationsudviklingerne er vist i tidsserier, der opdaterer figurer fra 2013-rapporten (Bilag 7). Der er kun opdaterede figurer for indtag, hvor der er nye data, og hvor der er mindst tre pesticidfund i hele perioden. Geografisk dækker tidsserierne Djursland (sand og ler på kalk, Bilag 7.1), Midtjylland øst for Silkeborg (fortrinsvis sand og grus, Bilag 7.2) og Nordfyn (fortrinsvis moræneler, Bilag 7.3). Data fra Fyn erstatter data fra Kasted, da begge områder er lerede og der ikke er nye prøver fra de relevante boringer efter 2012. Der er ikke udtaget prøver for pesticider på Samsø siden 2012, derfor er ingen af disse indtag med lige som der .

Generelt er der sket et stort fald i forekomst og koncentration for de "gamle" stoffer, der tidligere blev påvist. Desværre har nye fund af DCP og til dels 1,2,4-triazol helt ændret vores opfattelse af påvirkningsgraden, idet de forekommer hyppigt og oftest i meget høje koncentrationer. Koncentrationsudviklingen i GRUMO-indtagene er derfor på linje med konklusionerne fra LOOP. I GRUMO-indtaget DGU nr. 71.569, indtag 1, findes et smukt "lærebogs-eksempel" på en metribuzin-top, der efterfølges af nedbrydningsprodukterne metribuzin-desamino og metribuzin-desamino-diketo (Bilag 7.1).

2.6 Gennemgang af oprindelige indikatorer (ikke tidsserier)

Mindst 4 stoffer >detektionsgrænsen og/eller mindst 2 stoffer >0,1 µg/l → punktkilde
I LOOP er der ingen prøver med mere end 3 påviste fokusstoffer, hvilket er i overensstemmelse med indikatoren, men i GRUMO er der jævnligt påvist 4, 5 eller 6 fokusstoffer. Det er usandsynligt, at alle disse indtag skulle være påvirket af punktkilder, da GRUMO-indtagene fortrinsvis ligge i det åbne land. Det højeste antal i et GRUMO-indtag var 11 fokusstoffer. Infiltreret vand fra LOOP-markerne indeholdt tidligere forskellige triaziner og/eller phenoxysyrer. Man må formode at vandet også indeholdt DPC og DMS, hvorfor vand infiltreret på LOOP-marker for 10-40 år siden må forventes at have indeholdt flere forskellige stoffer, end der nu påvises. I LOOP er der påvist op til 3 fokusstoffer >0,1 µg/l. Stort set det samme gælder for GRUMO, selvom enkelte indtag har flere end tre fokusstoffer >0,1 µg/l. En opdateret version af indikatoren kunne derfor lyde: " Mindst 5 stoffer >detektionsgrænsen og/eller mindst 3 stoffer >0,1 µg/l → punktkilde". Det betyder, at indikatoren har mindre diagnostisk styrke end tidligere antaget. Det skal bemærkes, at disse kriterier kan adskille de forskellige LOOP/GRUMO-data fra punktkildedata, men resultatet kan være anderledes, når stofferne når frem til en drikkevandsboring, hvor stofferne i lavest koncentration kan være under detektionsgrænsen. Indikatorens endelige kriterier afhænger derfor i høj grad af resultater fra simuleringerne.

Fund i høje koncentrationer, mindst 1 stof over 1 µg/l → punktkilde
Denne indikator må sandsynligvis modificeres, idet både metazachlor ESA, DMS og DPC er påvist i høje koncentrationer i LOOP, hvor maks. koncentration for metazachlor ESA var 1,7, maks. DPC var 2,7 µg/l (TABEL 10) og maks. DMS var 2,4 µg/l (TABEL 11). Med tanke på det lille antal indtag i LOOP og koncentrationsfordelingerne i FIGUR 2, samt at LOOP koncentrationerne sandsynligvis var betydeligt højere dengang chloridazon blev anvendt, skal man op omkring 4-5 µg/l for at adskille koncentrationerne fra fladekilder og punktkilder. Det medfører, at indikatoren har ringe relevans, idet prøver fra indvindingsboringer meget sjældent indeholder så høje koncentrationer. Modelsimuleringerne kan muligvis vise, at en lavere tærskelværdi er acceptabel, hvis fokusstofferne generelt fortyndes og/eller nedbrydes under transporten fra det øverste grundvand under markerne til indvindingsboringer.

Kun BAM og kun i koncentrationer ≤0,1 µg/l → fladekilde
Denne indikator er ikke i modstrid med det opdaterede datasæt. BAM er ikke påvist i LOOP, hvilket stemmer overens med, at moderstofferne dichlobenil og chlorthiamid kun har haft landbrugsanvendelse i frugtplantager. Chlorthiamid havde sidste salgsår i 1979 og dichlobenil havde sidste salgsår i 1996, hvilket forklarer, at BAM ikke er påvist i LOOP-indtaget i æble/pære plantagen (DGU nr. 165.285), da plantagen er etableret omkring 2002 (Bilag 6.1). Der er stort overlap for BAM-koncentrationer påvist i punktkilder og i GRUMO. BAM er desuden påvist i punktkilder (ved kilden) som eneste stof og <0,1 µg/l i 13 prøver ud af 480 prøver med BAM. Fund med lav koncentration ved punktkilderne skyldes sandsynligvis, at moderstofferne har været anvendt på arealerne omkring punktkilderne, idet chlorthiamid og dichlobenil har været udbragt som granulat på befæstede arealer mm. Forekomst ved punktkilderne som eneste stof og overlap i koncentration mellem GRUMO og punktkilder giver derfor ikke anledning til at forkaste indikatoren. Indikatoren vil dog kunne bruges i færre tilfælde end tidligere, idet der nu ofte også kan være DMS eller DPC i prøverne pga. disse stoffers store udbredelse.

Lave koncentrationer af alle stoffer, max koncentration 0.05 µg/l → fladekilde
5 %-percentilen for maks. enkeltstof for punktkilder (ved kilden) er 0,04 µg/l (TABEL 6) og 91,0 % af punktkilde-prøverne (ved kilden) har en maks. enkeltstof koncentration højere end 0,050 µg/l. Det er dermed stadigvæk sandsynligt, at koncentrationer ≤0,05 µg/l indikerer fladekilder. Der er dog nogen usikkerhed på dette kriterium, da stofferne fra punktkilder jo oftest fortyndes eller nedbrydes på vejen fra punktkilde til indvindingsboring. I praksis vil DMS- og DPC- koncentrationer fra fladekilder ofte ligger over 0,05 µg/l, så kriteriet kan alene af den grund have begrænset praktisk anvendelse.

Høj andel af metabolitter, dog ikke phenoxysyremetabolitter → fladekilde.
I det oprindelige skelneværktøj står der yderligere at: ” Ved fund med koncentrationer >0,1 µg/l, kan fordelingen mellem moderstoffer og metabolitter giver en indikation på kildetypen, når der ses bort fra BAM”. I beregningen af andel fund af moderstoffer og nedbrydningsprodukter har vi derfor set bort fra BAM/diclobenil/2,6-dichloreddikesyre og chlorphenolerne, og kun medtaget fund >0,1 µg/l. Fordelingerne mellem moderstof og nedbrydningsprodukter er for alle fire datasæt meget anderledes end i det oprindelige skelneværktøj, idet andelen af nedbrydningsprodukter er større, også for punktkilder. Dog er der stadigvæk stor forskel på LOOP og punktkilder, idet andelen af moderstoffer i LOOP er på 5,9%, hvor den i punktkilder er på 29,6% (bilag 4.1). I det oprindelige skelneværktøj nævnes, at hvis: ”der i en analyse konstateres en høj andel af metabolitter, som ikke tilhører phenoxysyrer-gruppen, kan dette være en indikation på en fladekilde”. Der er dog stort set ingen effekt af at medtage phenoxysyrerne 4-CPP og 2,6-DCPP, hvorfor disse stoffer gerne må indgå i indikatoren. Derimod har vi, som nævnt ovenfor, taget chlorphenolerne ud af indikatoren, fordi de kan stamme fra andre kilder end phenoxysyrer. Der er en vis opholdstid undervejs fra en kilde til en nedstrøms boring og der kan dannes nedbrydningsprodukter i løbet af denne opholdstid. En del stoffer kan også i selve punktkilderne være omdannet til nedbrydningsprodukter, hvis det er længe siden stofferne, har været anvendt. Det betyder, at en høj andel moderstoffer indikerer en punktkilde, hvorimod en høj andel nedbrydningsprodukter ikke nødvendigvis indikerer en fladekilde. Kriteriet bør derfor ændres til at ”Høj andel moderstoffer >0,1 µg/l, dog ikke dichlobenil/BAM og chlorphenoler → punktkilde”.

Fund af phenoxysyrer (moderstoffer og/eller metabolitter og urenheder) >0,1 µg/l i flere prøver → punktkilde
Denne indikator stemmer overens med de nuværende datasæt, idet phenoxysyrerne ikke længere påvises i LOOP. Ifølge Miljøstyrelsens salgsstatistik var 2009 sidste salgsår for mechlorprop og 2014 var sidste salgsår for mechlorprop-P bortset fra få kg i 2015 og 2016. Dichlorprop havde sidste salgsår i 2000 og dichlorprop-P havde stort salg frem til 2015 efterfulgt af et mindre salg på <200 kg pr år fra 2016-2019. En søgning i Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddeldatabase viser, at der for nuværende findes tre godkendte produkter med dichlorprop-P, alle til græsplæner (plænerens). Der er ingen godkendte produkter med mechlorprop/mechlorprop-P. I GRUMO er der få indtag med phenoxysyrer >0,1 (TABEL15), hvorimod de er meget hyppigere i punktkilderne (TABEL 16). Alt i alt tyder det på, at fund af phenoxysyrerne mechlorprop og dichlorprop, samt deres synteseurenheder 2,6-DCPP og 4-CPP, i koncentrationer over 0,1 µg/l indikerer punktkilder. Indikatoren kan dog have begrænset anvendelse, da phenoxysyrerne sjældent påvises i boringskontrollen. Den hyppigste phenoxysyre er 4-CPP, som kun er påvist >0,1 µg/l i 0,1% af de undersøgte indtag (Bilag 2.2). Det skal bemærkes, at den nye opgørelse er uden chlorphenoler, som kan have andre kilder end phenoxysyrer. I indikatoren i den oprindelige rapport er sat som kriterium, at phenoxysyrerne påvises i flere prøver. Dette ser ikke ud til at være nødvendigt, når man ser på det nye datasæt. Fund af phenoxysyrer >0,1 µg/l i en enkelt prøve ser ud til at være tilstrækkeligt (TABEL 15-16).

TABEL 15. GRUMO. Phenoxysyrernes forekomst i forskellige koncentrationsklasser.

GRUMO Standatkode_stofnavn	Indtag, antal testede	Pct. fund	Pct. >0,1 µg/l	Pct. >1 µg/l	Pct. >10 µg/l
4512_Mechlorprop	1043	1,2	0,4	0,2	0,0
4510_Dichlorprop	1043	1,1	0,3	0,0	0,0
0410_4-CPP	1043	0,4	0,2	0,2	0,0
3125_2-(2,6-dichlorphenoxy)propionsyre (2,6-DCPP)	1043	0,4	0,2	0,0	0,0

TABEL 16. Regionernes punktkildescreening (REG), prøver fra boringer placeret ved forureningskilden. Phenoxysyrernes forekomst i forskellige koncentrationsklasser.

REG punktkilde, ved kilden Standatkode_stofnavn	Prøver, antal testede	Pct. fund	Pct. >0,1 µg/l	Pct. >1 µg/l	Pct. >10 µg/l
4512_Mecoprop	1224	18,0	13,6	5,6	2,3
410_4-CPP	1224	14,8	11,4	5,2	1,3
4510_Dichlorprop	1224	13,0	9,2	4,8	1,8
3125_2-(2,6-dichlorphenoxy)propionsyre (2,6-DCPP)	1222	7,5	5,4	2,5	0,7

Stor variation i hvilke stoffer, der findes over tid → fladekilde

Denne indikator er ikke korrekt for de nye stoffer. DPC er påvist i 33,3% af de undersøgte LOOP-indtag med overskridelse af kravværdien i 13,7% af indtagene. MDPC er også hyppigt påvist. Disse fund er vel at mærke 25 år efter, at chloridazon-salget ophørte. DMS er hyppigt påvist i LOOP (9,8% af indtagene), ofte med overskridelse af kravværdien (5,9% af indtagene). Dette er på trods af, at tolylfluanid ikke har været solgt som sprøjtemiddel siden 2007 og som bejdsemiddel til anvendelse i Danmark ikke siden 1990. Resultater fra Fungisource-projektet (GEUS, upubliceret) og Region Hovedstaden (Marbæk, upubliceret) viser, at DMS i 2021 stadigvæk udvasker fra jordbærmarker, der tidligere blev sprøjtet med moderstoffet tolylfluanid. 1,2,4-triazol er ikke fundet i LOOP, men findes til gengæld i 17,4% af GRUMO-indtagene. Resultater fra TriaFung-projektet (GEUS, upubliceret) viser, at 1,2,4-triazols moderstoffer akkumulerer i pløjelaget, hvilket kan forklare udvaskning af 1,2,4-triazol fra VAP-markerne lang tid efter seneste anvendelse af moderstofferne. I LOOP-indtag genfindes chlortriazinernes nedbrydningsprodukter (desethylatrazin, desisopropylatrazin og DEIA) over en længere årrække (FIGUR 8). BAM påvises stadigvæk i mange indtag (GRUMO 11,7% af undersøgte indtag, boringskontrollen: 13,0% af undersøgte indtag), selvom dichlobenil havde sidste salgsår i 1996. Indikatoren kan stadigvæk være korrekt, hvis der faktisk konstateres stor variation i, hvilke stoffer der findes over tid, men da fundene i GRUMO og boringskontrollen er domineret af DPC, MDPC, DMS, BAM og 1,2,4-triazol, er indikatoren i stort omfang ikke-relevant.

2.7 Referencer

Thorling T m.fl. 2021. Udvikling af metode til vurdering og gennemførelse af vurderinger af de danske grundvandsforekomsters kemiske tilstand for pesticider. GEUS-rapport 2021/15

Miljøministeriet. 2021. BEK nr. 1110 af 30/05/2021. Drikkevandsbekendtgørelsen. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg

Tuxen N, m.fl. 2013. Skelnen mellem pesticidkilder, Miljøprojekt nr. 1502. Miljøstyrelsen.

Bilag 1. Stofsynonymer

Bilag 1.1 Gennemgang af stofsynonymer, hvor stofferne er identificerede og/eller har fået tilknyttet en Standatkode.

Metazachlor-Säure (BH479-4): ifølge PPDB er BH479-4 synonym for Metazachlor oxalic acid som har Standat nr. 4748 (metazachlor OA).

Metazachlor-Sulfonsäure (BH479-8): ifølge PPDB er BH479-8 synonym for Metazachlor sulfonic acid, ud fra strukturen i PubChem er stoffet identisk med Standat metazachlor ESA Standat 4747.

Dimethachlorcarbonsulfonsäure (CGA 373464) svarer i Standat til 2546 dimethachlor metabolit CGA 373464.

Dimethachlor-desmethoxethyl-Sulfons. (CGA 369873) er i LOOP datasættet angivet som Standat nr 4808 og må derfor formodes at være identisk med (2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre, i Standat er dog angivet at 4808 er syreformen af CGA 369873.

Desethylatrazin-2-Hydroxy svarer i Standat til 3754 desethyl-hydroxy-atrazin.

Desisopropylaatrazin-2-hydroxy svarer i Standat til desisopropyl-hydroxy-atrazin (3755).

Atrazin-desethyl-desisopropyl-2-Hydroxy svarer i Standat til Didealkyl-hydroxy-atrazin (3756).

Metalaxylsäure-1-carbonsäure (CGA 108906) svarer i Standat til N-(2-carboxy-6-methylphenyl) N-methoxyacetyl)alanin (CGA108906) (4718).

Metalaxylsäure (CGA 62826) svarer i Standat til N-(2, 6-dimethylphenyl)-N-(Methoxyacetyl)alanin (CGA62826)(4719).

Metazachlor-Sulfonsäure (BH479-8) svarer i Standat til metazachlor ESA (4747).

Metazachlor-Säure (BH479-4) svarer i Standat til metazachlor OA (4748).

Dimethachlor-Sulfonsäure (CGA354742) svarer i Standat dimethachlor ESA (4755).

Dimethachlor metabolit (CGA50266) svarer i Standat til Dimethachlor metabolit CGA 50266 (4905) som i Standat henviser til 4756 Dimethachlor OA (CAS 1086384497).

Bilag 2. Fokusstoffernes forekomst

Bilag 2.1 GRUMO. Fokusstoffernes forekomst i forskellige koncentrationsklasser sorteret efter fundprocent. Kun påviste stoffer.

GRUMO Standatkode_stofnavn	Indtag, antal testede	Pct. fund	Pct. >0,1 µg/l	Pct. >1 µg/l	Pct. >10 µg/l
Maks. koncentration for enkeltstof	1043	59,8	28,3	4,0	0,0
4696_Desphenylchloridazon (DPC)	1043	26,7	13,6	2,6	0,0
4743_N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	1042	26,5	4,4	0,3	0,0
3670_1,2,4-Triazol	1042	17,4	5,8	0,1	0,0
4712_Methyldesphenylchloridazonm (MDPC)	1043	15,4	4,4	0,3	0,0
0421_DEIA	1043	12,0	1,8	0,0	0,0
2712_2,6-Dichlorbenzamid (BAM)	1043	11,7	3,3	0,2	0,0
4945_Chlorthalonilamidsulfonsyre R417888	896	5,9	1,2	0,2	0,0
3506_Atrazin, desisopropyl-	1043	4,6	0,3	0,0	0,0
4718_CGA 108906	1043	3,2	0,2	0,0	0,0
3505_Atrazin, desethyl-	1043	3,1	0,2	0,0	0,0
9944_Bentazon	1043	2,7	1,0	0,2	0,0
4719_CGA 62826	1043	2,4	0,4	0,0	0,0
3683_Metribuzin-desamino-diketo	1043	2,3	0,5	0,0	0,0
4808_ 2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre	383	2,1	0,5	0,0	0,0
3685_Metribuzin.diketo	1043	2,0	0,3	0,0	0,0
4515_Atrazin	1043	2,0	0,2	0,0	0,0
2401_t-Sulfinylacetic acid	265	1,9	0,8	0,4	0,0
4755_Dimethachlor ESA	595	1,7	0,3	0,0	0,0
3174_TFMP	383	1,6	0,0	0,0	0,0
4506_Monuron	383	1,3	0,0	0,0	0,0
4751_Alachlor.ESA	595	1,2	0,2	0,0	0,0
4512_Mechlorprop	1043	1,2	0,4	0,2	0,0
4510_Dichlorprop	1043	1,1	0,3	0,0	0,0
4516_Simazin	1043	1,0	0,1	0,0	0,0
3597_Hexazinon	1043	0,9	0,2	0,0	0,0
3611_Metalaxyl	1043	0,9	0,0	0,0	0,0
4747_Metazachlor ESA	595	0,8	0,3	0,3	0,0
3573_Ethylenthiourea (ETU)	1043	0,6	0,3	0,0	0,0
4536_AMPA	1043	0,6	0,1	0,0	0,0
3537_Clopyralid	367	0,5	0,3	0,0	0,0
4748_Metazachlor OA	595	0,5	0,3	0,0	0,0
0422_Terbuthylazin, desethyl-	1043	0,5	0,0	0,0	0,0
3507_Atrazin, hydroxy-	1043	0,5	0,0	0,0	0,0
4717_Metalaxyl-M	248	0,4	0,0	0,0	0,0
0410_4-CPP	1043	0,4	0,2	0,2	0,0

3125_2-(2,6-dichlorphenoxy)propionsyre (2,6-DCPP)	1043	0,4	0,2	0,0	0,0
3754_Desethylhydroxyatrazin	1043	0,4	0,0	0,0	0,0
3756_Didealkylhydroxyatrazin	1043	0,4	0,0	0,0	0,0
4756_Dimethachlor OA	595	0,3	0,0	0,0	0,0
2688_2,4-dichlorphenol	1043	0,3	0,1	0,0	0,0
3011_4-Nitrophenol	1043	0,3	0,0	0,0	0,0
3592_Glyphosat	1043	0,3	0,1	0,0	0,0
3617_Metribuzin	1043	0,3	0,2	0,1	0,0
4014_2.6.dichlorbenzosyre	1043	0,3	0,1	0,0	0,0
4511_MCPA	1043	0,2	0,1	0,0	0,0
4763_Propachlor ESA	595	0,2	0,2	0,0	0,0
0452_Simazin, hydroxy-	1043	0,1	0,0	0,0	0,0
2628_Diuron	1043	0,1	0,0	0,0	0,0

Bilag 2.2 Boringskontrollen. Fokusstoffernes forekomst i forskellige koncentrationsklasser sorteret efter fundprocent. Kun påviste stoffer.

Boringskontrollen Standatkode_stofnavn	Indtag, antal testede	Pct. fund	Pct. >0,1 µg/l	Pct. >1 µg/l	Pct. >10 µg/l
Maks. koncentration for enkeltstof	4925	35,4	9,6	0,3	0,0
4743_N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	3748	26,0	6,7	0,2	0,0
4696_Desphenyl-chloridazon (DPC)	3595	18,6	5,0	0,2	0,0
4808_(2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre	24	16,7	0,0	0,0	0,0
2712_2,6-Dichlorbenzamid (BAM)	3521	13,0	1,1	0,0	0,0
2547_[(2,6-Dimethylphenyl)(2-sulfoacetyl)amino]eddikesyre	15	6,7	0,0	0,0	0,0
4712_Methyl-desphenyl-chloridazon (MDPC)	3441	4,2	0,6	0,0	0,0
9944_Bentazon	3356	2,4	0,1	0,0	0,0
4755_Dimethachlor ESA	1992	2,2	0,6	0,0	0,0
4751_Alachlor ESA	1940	1,8	0,2	0,0	0,0
4752_Alachlor OA	126	1,6	0,0	0,0	0,0
0410_4-CPP	3345	1,2	0,1	0,0	0,0
0421_DEIA	3322	1,1	0,1	0,0	0,0
3683_Metribuzin-desamino-diketo	3060	1,0	0,1	0,0	0,0
4747_Metazachlor ESA	2004	1,0	0,5	0,0	0,0
3670_1,2,4-Triazol	3353	1,0	0,0	0,0	0,0
4945_Chlorthalonilamid-sulfonsyre R417888	4401	0,8	0,1	0,0	0,0
3597_Hexazinon	3323	0,8	0,1	0,0	0,0
4718_CGA 108906	3091	0,8	0,1	0,0	0,0
3011_4-Nitrophenol	3316	0,7	0,0	0,0	0,0
3125_2-(2,6-dichlorphenoxy)propionsyre	3321	0,7	0,0	0,0	0,0
4512_Mechlorprop	3353	0,7	0,0	0,0	0,0
4756_Dimethachlor OA	1976	0,7	0,1	0,0	0,0
4510_Dichlorprop	3289	0,6	0,1	0,0	0,0
4719_CGA 62826	3059	0,6	0,0	0,0	0,0

4014_2,6-dichlorbenzosyre	3316	0,5	0,0	0,0	0,0
4748_Metazachlor OA	1989	0,5	0,1	0,0	0,0
3505_Atrazin, desethyl-	3321	0,5	0,0	0,0	0,0
2688_2,4-dichlorphenol	3206	0,3	0,0	0,0	0,0
3507_Atrazin, hydroxy-	3320	0,3	0,0	0,0	0,0
3506_Atrazin, desisopropyl	3324	0,2	0,0	0,0	0,0
2628_Diuron	3094	0,2	0,0	0,0	0,0
3573_Ethylenthiourea	3320	0,2	0,0	0,0	0,0
4763_Propachlor ESA	1935	0,2	0,0	0,0	0,0
2690_2,6-dichlorphenol	3304	0,2	0,0	0,0	0,0
4515_Atrazin	3319	0,2	0,0	0,0	0,0
4536_AMPA	3303	0,1	0,0	0,0	0,0
3685_Metribuzin-diketo	3057	0,1	0,0	0,0	0,0
3592_Glyphosat	3308	0,1	0,0	0,0	0,0
3756_Didealkyl-hydroxy-atrazin	3319	0,1	0,0	0,0	0,0
0422_Terbuthylazin-desethyl	3318	0,1	0,0	0,0	0,0
0452_Simazin, hydroxy-	3318	0,1	0,0	0,0	0,0
3754_Desethyl-hydroxy-atrazin	3318	0,1	0,0	0,0	0,0
4516_Simazin	3318	0,1	0,0	0,0	0,0
3617_Metribuzin	3059	0,0	0,0	0,0	0,0
3684_Metribuzin-desamino	3059	0,0	0,0	0,0	0,0
4511_MCPA	3320	0,0	0,0	0,0	0,0

Bilag 2.3 Regionernes punktkilde-screeninger (REG), alle boringsplaceringer. Fokusstoffernes forekomst i forskellige koncentrationsklasser sorteret efter fundprocent. Kun påviste stoffer.

REG punktkilde, alle boringsplaceringer Standatkode_stofnavn	Prøver, antal testede	Pct. fund	Pct. >0,1 µg/l	Pct. >1 µg/l	Pct. >10 µg/l
Maks. koncentration for enkeltstof	2038	98,3	75,3	26,3	5,7
4696_Desphenyl-chloridazon (DPC)	2038	62,5	35,4	9,0	1,2
4743_N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	2038	43,0	27,1	3,6	0,0
2712_2,6-Dichlorbenzamid (BAM)	2038	38,7	24,4	5,2	0,5
4712_Methyl-desphenyl-chloridazon (MDPC)	2038	19,4	10,0	1,2	0,0
9944_Bentazon	2038	15,1	10,5	3,9	1,4
4945_Chlorthalonil-amidsulfonäure (R417888) :2.8	2038	14,9	2,7	0,7	0,0
3670_1,2,4-Triazol	2038	14,2	3,9	0,7	0,1
4512_Mecoprop (mechlorprop)	2038	14,0	10,4	4,0	1,5
4536_AMPA	2038	12,4	6,4	1,6	0,4
410_2-(4-Chlorphenoxy)-propionsäure (4-CPP)	2038	12,3	9,5	4,3	1,0
4510_Dichlorprop (2,4-DP)	2038	10,8	7,6	3,8	1,3
3537_Clopyralid	2038	9,6	7,1	2,9	1,0
3174_5-Trifluormethyl-2-(1H)pyridon (TFMP)	2038	7,3	3,5	0,5	0,1
Monuron	2038	7,0	2,0	0,3	0,0
421_Atrazin-desethyl-desisopropyl	2038	7,0	2,1	0,0	0,0

3507_Hydroxyatrazin	2038	6,7	2,1	0,5	0,1
3125_2,6-Dichlorphenoxy-propionsäure (2,6-DCPP)	2036	6,6	4,7	1,6	0,5
3592_Glyphosat	2038	6,2	3,1	0,8	0,2
3506_Desisopropylatrazin	2038	6,1	1,8	0,0	0,0
4719_Metalaxylsäure (CGA 62826)	2038	5,6	2,9	0,5	0,0
4516_Simazin	2038	5,4	1,2	0,0	0,0
4511_MCPA	2038	5,2	3,5	0,8	0,0
4515_Atrazin	2038	5,1	2,1	0,1	0,0
3505_Desethylatrazin	2038	4,4	1,5	0,0	0,0
2628_Diuron	2038	3,8	1,7	0,0	0,0
4718_Metalaxylsäure-1-carbonsäure (CGA 108906)	2038	3,0	0,6	0,0	0,0
4755_Dimethachlor-Sulfonsäure (CGA 354742)	2038	3,0	1,1	0,2	0,0
4905_Dimethachlor-Säure (CGA 50266, dimethachlor OA)	2038	2,6	1,2	0,6	0,1
3754_Desethylatrazin-2-hydroxy	2038	2,6	0,9	0,1	0,0
4014_2,6-Dichlorbenzoesäure	2032	2,5	2,0	0,5	0,0
3597_Hexazinon	2038	2,5	1,3	0,1	0,0
422_Desethylterbuthylazin	2038	2,5	0,6	0,0	0,0
2688_2,4-Dichlorphenol	2037	2,3	1,1	0,0	0,0
4751_Alachlor-Ethansulfonsäure (alachlor-ESA)	2038	2,3	1,2	0,1	0,0
3756_Atrazin-desethyl-desisopropyl-2-hydroxy	2038	2,1	0,6	0,0	0,0
Dimethachlor-desmethoxethyl-sulfons. (CGA 369873)	1986	2,0	0,8	0,2	0,0
3683_Metribuzin-desamino-diketo	2032	1,8	1,2	0,3	0,0
3573_Ethylenthioharnstoff (ETU)	2037	1,7	1,1	0,2	0,1
3011_4-Nitrophenol	2032	1,6	0,3	0,0	0,0
542_Simazin-2-Hydroxy	2038	1,5	0,6	0,0	0,0
2546_ Dimethachlorcarbonsulfonsäure (CGA 373464)	2038	1,5	0,8	0,1	0,0
2627_Dichlobenil	2037	1,5	0,5	0,0	0,0
4748_Metazachlor-säure (BH479-4)	1659	1,4	0,8	0,0	0,0
4747_Metazachlor-sulfonsäure (BH479-8)	2038	1,3	0,7	0,0	0,0
3684_Metribuzin-desamino	2038	1,3	0,7	0,2	0,0
3611_Metalaxyl	2038	1,2	0,6	0,1	0,0
4990_Chlorthalonilamid-benzoesäure (R 611965)	2038	1,2	0,7	0,2	0,0
4752_Alachlor-carbonsäure (Alachlor-OA)	1649	0,9	0,4	0,0	0,0
3617_Metribuzin	2038	0,6	0,5	0,0	0,0
3755_Desisopropylaatrazin-2-hydroxy	2038	0,5	0,1	0,0	0,0
3685_Metribuzin-diketo	2032	0,4	0,2	0,0	0,0
4763_Propachlor-ethansulfonsäure (propachlor-ESA)	2038	0,3	0,2	0,0	0,0
4523_Alachlor	2038	0,1	0,1	0,0	0,0
3532_Chlorthalonil	2037	0,1	0,0	0,0	0,0

4904_Dimethachlor-carbonsäure (SYN 530561)	2038	0,1	0,0	0,0	0,0
3562_Dimethachlor	2038	0,1	0,0	0,0	0,0

Bilag 2.4 Regionernes punktkilde-screeninger (REG), boringer ved kilden. Fokusstoffernes forekomst i forskellige koncentrationsklasser sorteret efter fundprocent. Kun påviste stoffer.

REG punktkilde, ved kilden Standatkode_stofnavn	Prøver, antal testede	Pct. fund	Pct. >0,1 µg/l	Pct. >1 µg/l	Pct. >10 µg/l
Maks. koncentration for enkeltstof	1224	98,4	77,6	29,6	7,2
4696_Desphenyl-chloridazon (DPC)	1224	65,7	38,5	10,9	1,9
4743_N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	1224	42,2	27,0	3,5	0,1
2712_2,6-Dichlorbenzamid (BAM)	1224	39,1	24,8	5,1	0,4
4712_Methyl-desphenyl-chloridazon (MDPC)	1224	19,6	11,2	1,3	0,0
4512_Mecoprop (mechlorprop)	1224	18,0	13,6	5,6	2,3
3670_1,2,4-Triazol	1224	17,6	5,0	1,0	0,2
9944_Bentazon	1224	16,7	11,8	4,7	1,6
4945_Chlorthalonil-amidsulfonäure (R417888) :2.8	1224	15,4	3,5	0,7	0,1
410_2-(4-Chlorphenoxy)-propionsäure (4-CPP)	1224	14,8	11,4	5,2	1,3
4536_AMPA	1224	13,6	7,3	2,0	0,5
4510_Dichlorprop (2,4-DP)	1224	13,0	9,2	4,8	1,8
3537_Clopyralid	1224	11,6	8,9	4,3	1,3
3174_5-Trifluormethyl-2-(1H)pyridon (TFMP)	1224	8,9	4,3	0,7	0,2
Monuron	1224	8,8	2,8	0,5	0,0
3125_2,6-Dichlorphenoxy-propionsäure (2,6-DCPP)	1222	7,5	5,4	2,5	0,7
3507_Hydroxyatrazin	1224	6,9	2,7	0,8	0,2
3592_Glyphosat	1224	6,9	3,6	0,7	0,2
421_Atrazin-desethyl-desisopropyl	1224	6,7	2,4	0,0	0,0
4719_Metalaxylsäure (CGA 62826)	1224	6,6	3,6	0,6	0,0
3506_Desisopropylatrazin	1224	6,5	2,4	0,1	0,0
4511_MCPA	1224	5,7	4,2	1,0	0,1
4515_Atrazin	1224	5,4	2,5	0,2	0,0
4516_Simazin	1224	4,9	1,4	0,0	0,0
2628_Diuron	1224	4,8	2,5	0,1	0,0
3505_Desethylatrazin	1224	4,4	1,4	0,0	0,0
4718_Metalaxylsäure-1-carbonsäure (CGA 108906)	1224	3,1	0,6	0,0	0,0
4755_Dimethachlor-sulfonsäure (CGA 354742)	1224	3,1	1,5	0,3	0,1
4905_ Dimethachlor-säure (CGA 50266, dimethachlor OA)	1224	3,0	1,6	1,0	0,2
3754_Desethylatrazin-2-hydroxy	1224	2,9	1,1	0,1	0,0
2688_2,4-Dichlorphenol	1223	2,7	1,4	0,1	0,0
422_Desethylterbuthylazin	1224	2,7	0,6	0,0	0,0

3597_Hexazinon	1224	2,6	1,5	0,2	0,0
4014_2,6-Dichlorbenzoesäure	1220	2,5	2,2	0,7	0,0
3756_Atrazin-desethyl-desisopropyl-2-Hydroxy	1224	2,5	0,7	0,0	0,0
542_Simazin-2-Hydroxy	1224	2,1	1,0	0,0	0,0
3573_Ethylenthioharnstoff (ETU)	1224	2,0	1,6	0,3	0,2
4808_Dimethachlor-desmethoxethyl-Sulfons. (CGA 369873)	1193	2,0	0,8	0,3	0,0
3011_4-Nitrophenol	1220	1,9	0,4	0,0	0,0
2627_Dichlobenil	1223	1,7	0,7	0,0	0,0
4751_Alachlor-ethansulfonsäure (alachlor-ESA)	1224	1,7	1,0	0,2	0,0
2546_ Dimethachlorcarbonsulfonsäure (CGA 373464)	1224	1,6	1,0	0,2	0,1
3683_Metribuzin-desamino-diketo	1220	1,5	1,0	0,2	0,0
4990_Chlorthalonilamid-benzoesäure (R 611965)	1224	1,5	0,9	0,3	0,1
4748_Metazachlor-säure (BH479-4)	1000	1,3	0,7	0,0	0,0
4747_Metazachlor-sulfonsäure (BH479-8)	1224	1,1	0,7	0,0	0,0
3755_Desisopropylaatrazin-2-hydroxy	1224	0,8	0,2	0,0	0,0
3611_Metalaxyl	1224	0,8	0,3	0,0	0,0
3684_Metribuzin-desamino	1224	0,7	0,2	0,1	0,0
4752_Alachlor-carbonsäure (alachlor-OA)	960	0,5	0,3	0,0	0,0
4763_Propachlor-ethansulfonsäure (Propachlor-ESA)	1224	0,5	0,4	0,1	0,0
3617_Metribuzin	1224	0,3	0,2	0,0	0,0
3685_Metribuzin-diketo	1220	0,2	0,2	0,1	0,0
3532_Chlorthalonil	1223	0,2	0,0	0,0	0,0
4904_Dimethachlor-carbonsäure (SYN 530561)	1224	0,2	0,1	0,0	0,0
3562_Dimethachlor	1224	0,2	0,1	0,0	0,0
4523_Alachlor	1224	0,1	0,0	0,0	0,0

.

Bilag 2.5 Regionernes punktkilde-screeninger (REG), boringer ikke ved kilden. Fokusstoffernes forekomst i forskellige koncentrationsklasser sorteret efter fundprocent. Kun påviste stoffer.

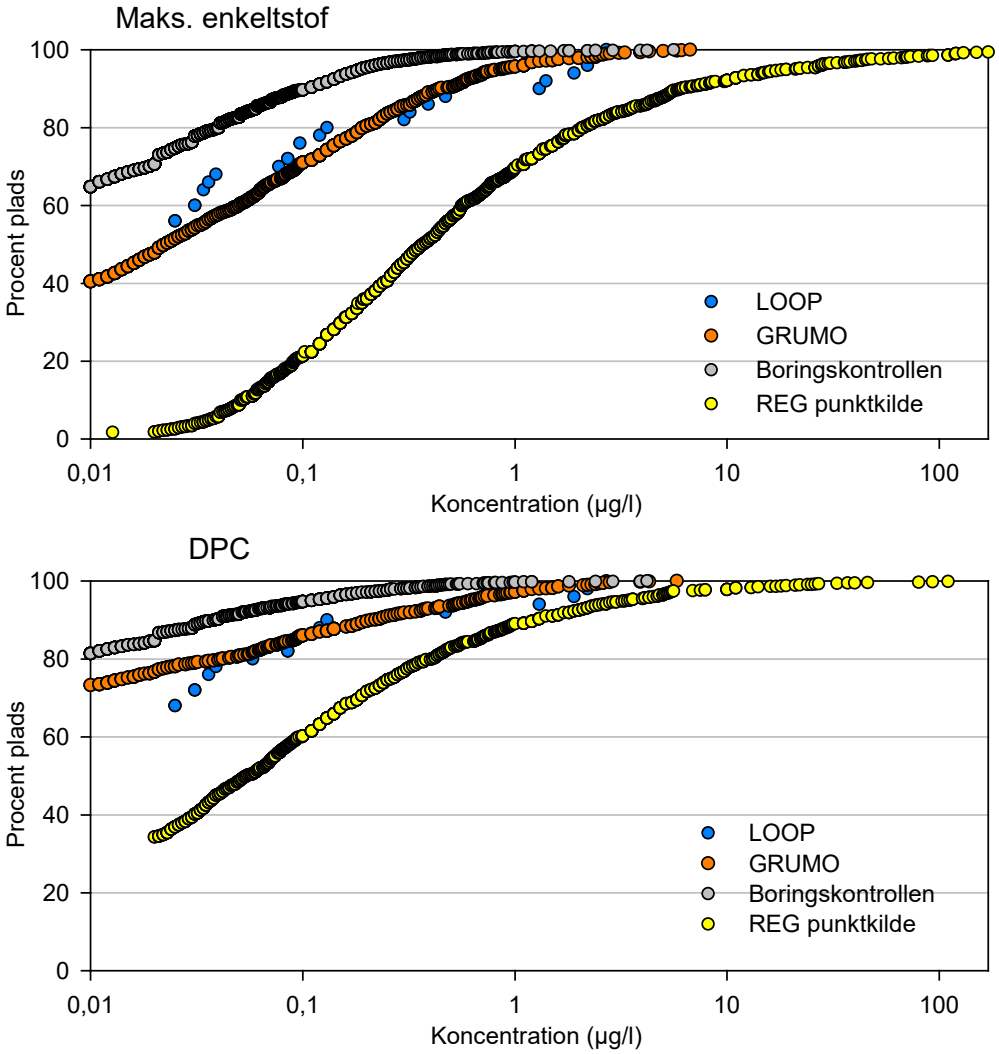
REG punktkilde, ikke ved kilden Standatkode_stofnavn	Prøver, antal testede	Pct. fund	Pct. >0,1 µg/l	Pct. >1 µg/l	Pct. >10 µg/l
Maks. koncentration for enkeltstof	577	98,4	70,7	23,9	3,8
4696_Desphenyl-chloridazon (DPC)	577	54,1	28,6	7,1	0,3
4743_N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	577	41,9	24,6	3,6	0,0
2712_2,6-Dichlorbenzamid (BAM)	577	40,6	26,3	6,4	0,7
9944_Bentazon	577	15,3	10,1	2,8	0,9

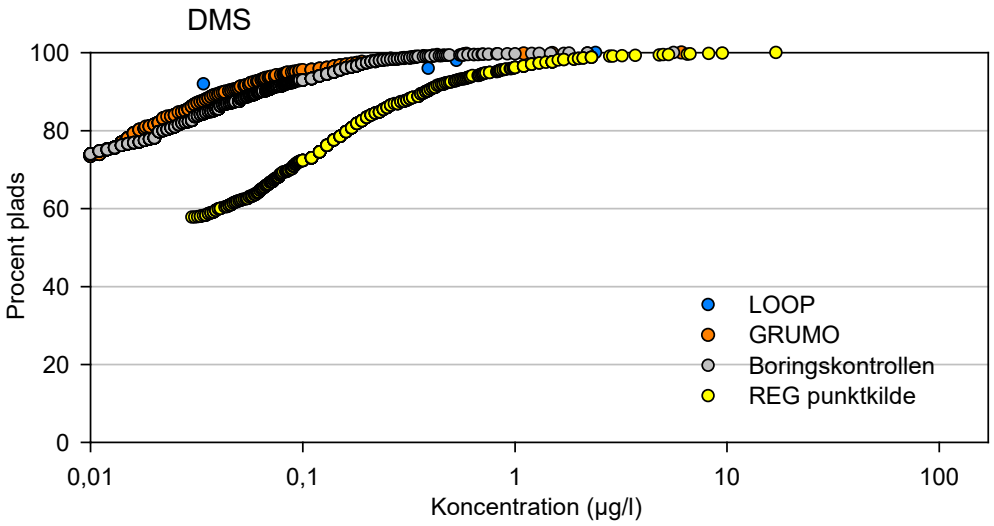
4712_Methyl-desphenyl-chloridazon (MDPC)	577	15,3	7,5	1,4	0,0
410_2-(4-Chlorphenoxy)-propionsäure (4-CPP)	577	10,6	8,3	3,8	0,9
3670_1,2,4-Triazol	577	10,6	2,8	0,3	0,2
4512_Mecoprop (mechlorprop)	577	10,1	6,8	1,6	0,3
4536_AMPA	577	9,7	4,5	0,7	0,3
4945_Chlorthalonil-amidsulfonäure (R417888) :2.8	577	9,5	1,6	1,0	0,0
4510_Dichlorprop (2,4-DP)	577	9,2	6,1	2,9	0,7
421_Atrazin-desethyl-desisopropyl	577	8,0	1,9	0,0	0,0
3537_Clopyralid	577	7,8	5,0	0,9	0,3
3125_2,6-Dichlorphenoxy-propionsäure (2,6-DCPP)	577	6,2	4,3	0,5	0,2
4516_Simazin	577	5,7	1,4	0,0	0,0
3506_Desisopropylatrazin	577	5,5	1,2	0,0	0,0
4511_MCPA	577	5,4	3,1	0,9	0,0
3592_Glyphosat	577	5,0	1,7	0,5	0,3
3174_5-Trifluormethyl-2-(1H)pyridon (TFMP)	577	5,0	2,6	0,2	0,0
Monuron	577	4,9	0,9	0,2	0,0
3507_Hydroxyatrazin	577	4,9	0,7	0,0	0,0
3505_Desethylatrazin	577	4,7	1,9	0,0	0,0
4515_Atrazin	577	4,3	1,7	0,2	0,0
4719_Metalaxylsäure (CGA 62826)	577	4,2	2,3	0,5	0,0
4751_Alachlor-ethansulfonsäure (Alachlor-ESA)	577	3,8	1,9	0,0	0,0
4718_Metalaxylsäure-1-carbonsäure (CGA 108906)	577	3,6	0,9	0,0	0,0
4755_Dimethachlor-sulfonsäure (CGA354742)	577	3,6	0,9	0,0	0,0
4014_2,6-Dichlorbenzoesäure	575	3,0	2,1	0,3	0,0
3684_Metribuzin-desamino	577	2,9	1,9	0,5	0,0
4905_Dimethachlor-säure (CGA50266, dimethachlor OA)	577	2,8	0,9	0,2	0,0
3597_Hexazinon	577	2,8	1,4	0,0	0,0
3683_Metribuzin-desamino-diketo	575	2,6	2,1	0,5	0,0
2628_Diuron	577	2,6	0,9	0,0	0,0
422_Desethylterbuthylazin	577	2,4	0,9	0,0	0,0
4808_Dimethachlor-desmethoxethyl-Sulfons. (CGA 369873)	557	2,3	0,7	0,0	0,0
2688_2,4-Dichlorphenol	577	2,3	1,0	0,0	0,0
3611_Metalaxyl	577	2,3	1,4	0,2	0,0
4747_Metazachlor-sulfonsäure (BH479-8)	577	2,3	0,9	0,0	0,0
4748_Metazachlor-Säure (BH479-4)	479	2,1	1,3	0,0	0,0
2546_ Dimethachlorcarbonsulfonsäure (CGA 373464)	577	1,9	0,7	0,0	0,0
4752_Alachlor-carbonsäure (Alachlor-OA)	490	1,6	0,6	0,0	0,0
3617_Metribuzin	577	1,4	1,4	0,2	0,0
3754_Desethylatrazin-2-hydroxy	577	1,4	0,7	0,2	0,0

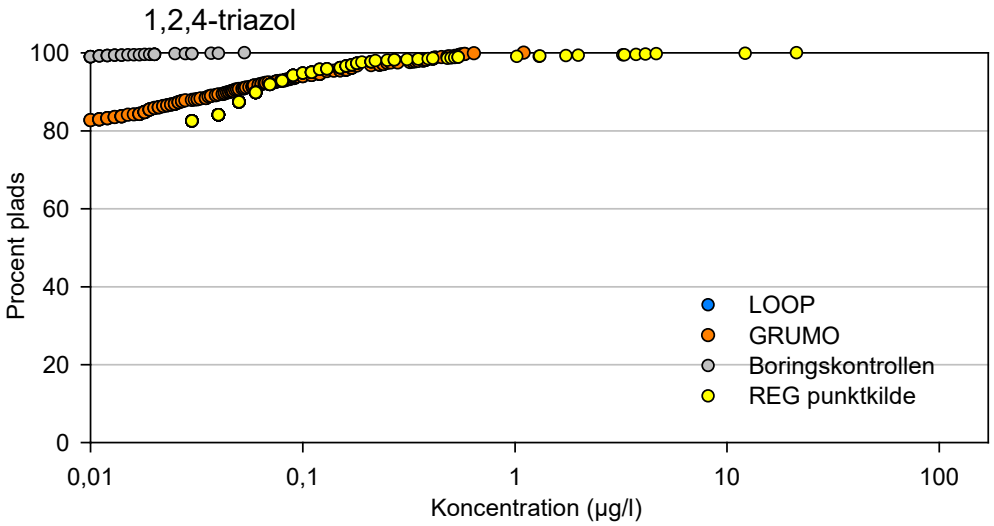
3011_4-Nitrophenol	575	1,0	0,2	0,0	0,0
3573_Ethylenthioharnstoff (ETU)	576	1,0	0,2	0,0	0,0
3756_Atrazin-desethyl-desisopropyl-2-hydroxy	577	1,0	0,7	0,2	0,0
4990_Chlorthalonilamid-benzoesäure (R 611965)	577	0,9	0,5	0,0	0,0
2627_Dichlobenil	577	0,9	0,3	0,2	0,0
3685_Metribuzin-diketo	575	0,7	0,3	0,0	0,0
542_Simazin-2-hydroxy	577	0,5	0,2	0,0	0,0
4523_Alachlor	577	0,3	0,3	0,0	0,0
3755_Desisopropylatrazin-2-hydroxy	577	0,2	0,0	0,0	0,0

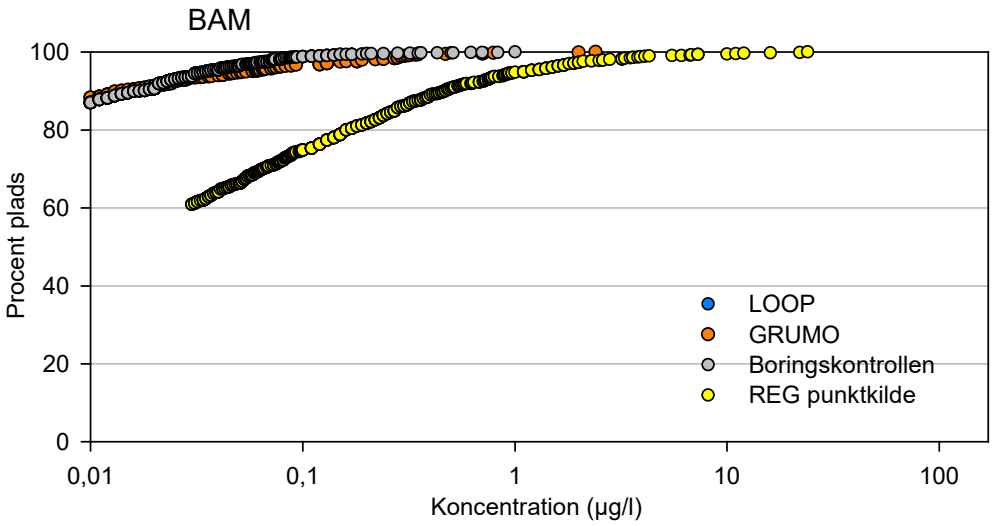
Bilag 3. Procentpladsfordelinger

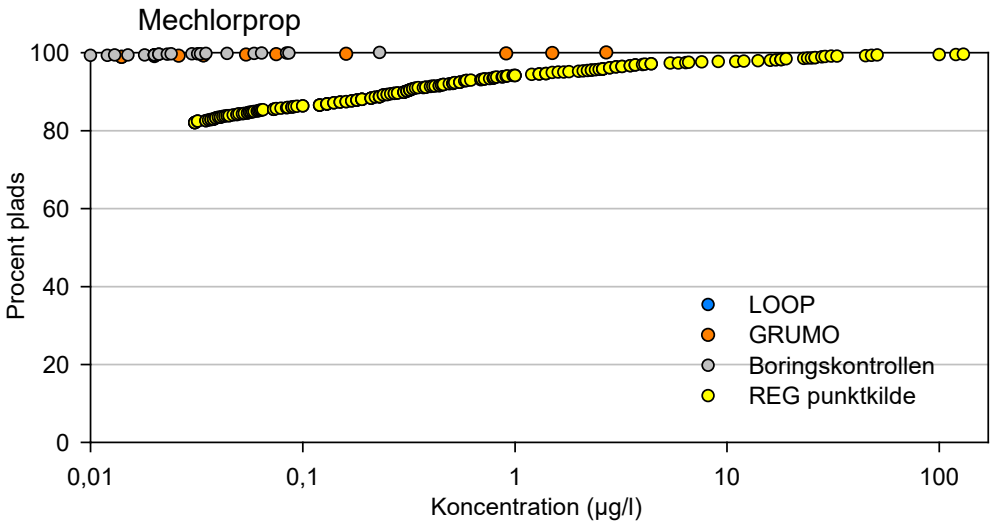
Procentpladsfordelinger for udvalgte fokusstoffers koncentrationer inkl. non-detects (under detektionsgrænsen). Maks. enkeltstof er den højeste koncentration for et enkeltstof (fokusstoffer) i et indtag (LOOP, GRUMO og Boringskontrollen) eller en prøve (REG punktkilde). REG punktkilde er prøver fra boringer placeret ved kilden. Non-detects og data med varierende detektionsgrænse indgår i beregning af procentpladserne. Koncentrationer <0,01 µg/l eller >170 µg/l er ikke vist.




DMS
Procent plads
100
80
60
40
20
0
0,01
0,1
1
10
100
Koncentration (µg/l)
LOOP
GRUMO
Boringskontrollen
REG punktkilde


1,2,4-triazol
Procent plads
100
80
60
40
20
0
0,01
0,1
1
10
100
Koncentration (µg/l)
LOOP
GRUMO
Boringskontrollen
REG punktkilde


BAM
Procent plads
100
80
60
40
20
0
0,01
0,1
1
10
100
Koncentration (µg/l)
LOOP
GRUMO
Boringskontrollen
REG punktkilde


Mechlorprop
100
80
60
40
20
0
Procent plads
0,01
0,1
1
10
100
Koncentration (µg/l)
LOOP
GRUMO
Boringskontrollen
REG punktkilde

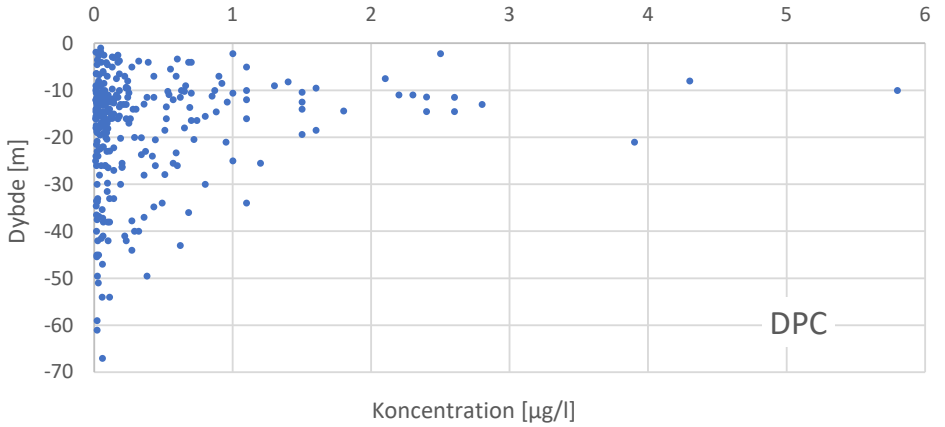
Bilag 4. Moderstoffer og nedbrydningsprodukter

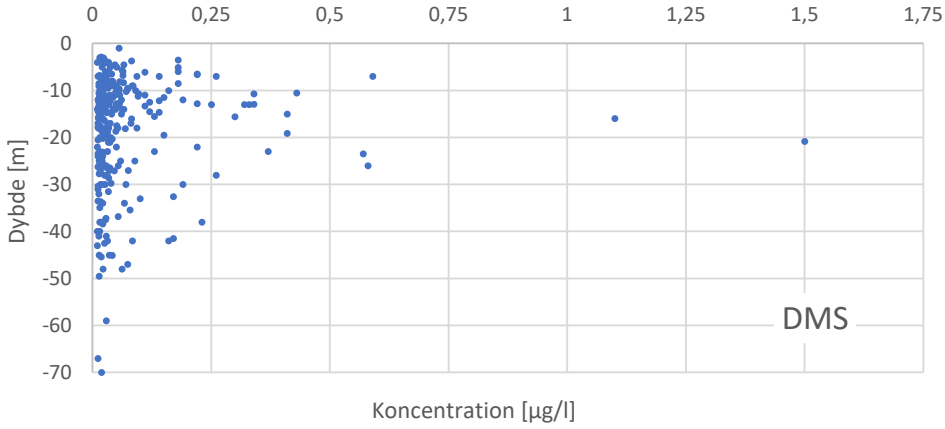
Moderstoffer og nedbrydningsprodukter opgjort som andel af fund over kravværdien i de fire datasæt. Hvert indtag (LOOP, GRUMO, og boringskontrollen) eller prøve (REG punktkilde) er i opgørelsen repræsenteret ved de moderstoffer og nedbrydningsprodukter, der er påvist over kravværdien i indtaget, dvs. vægtet efter hvor mange forskellige stoffer der er påvist.

	LOOP % fund	GRUMO % fund	Boringskontrollen % fund	Punktkilde, ved kilden. % fund
Nedbrydningsprodukt	94,1	92,6	95,8	70,4
Moderstof	5,9	7,4	4,2	29,6
Nedbrydningsprodukt uden 4-CPP og 2,6-DCPP	94,1	93,0	96,0	70,6
moderstof uden 4-CPP og 2,6-DCPP	5,9	7,0	4,0	29,4

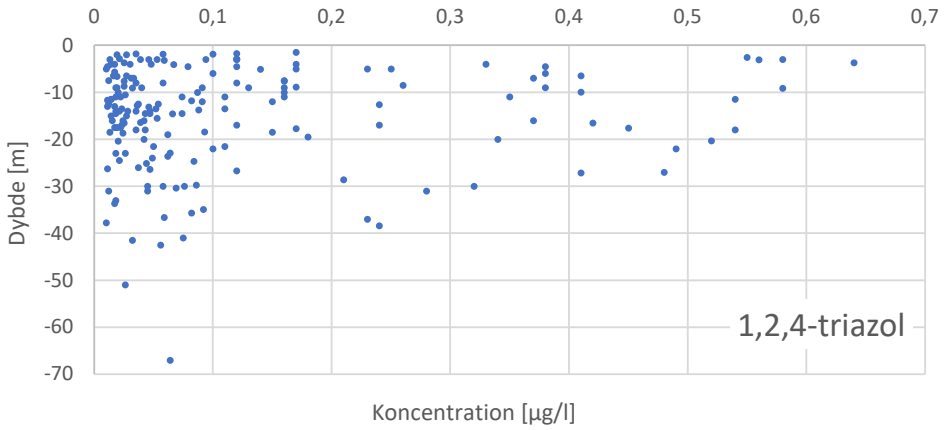
Bilag 5. Fokusstoffers dybdefordeling

Bilag 5.1 Udvalgte fokusstoffers dybdefordeling i GRUMO. Dybden angiver afstanden fra terræn til toppen af indtaget.

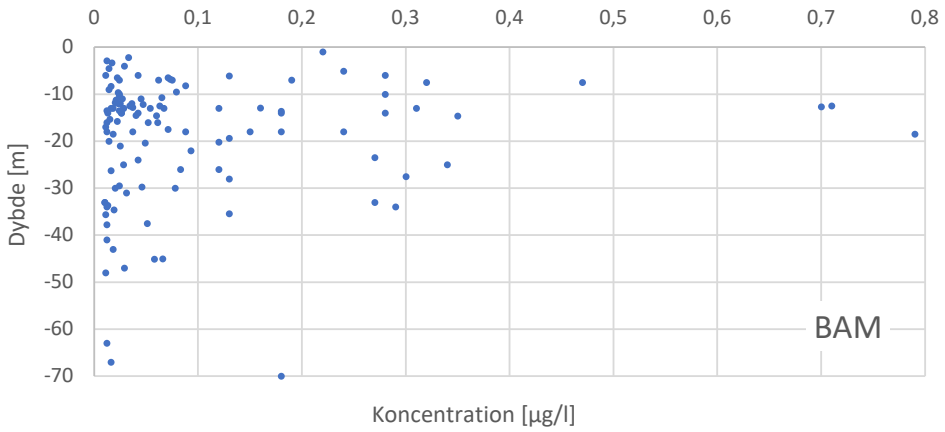




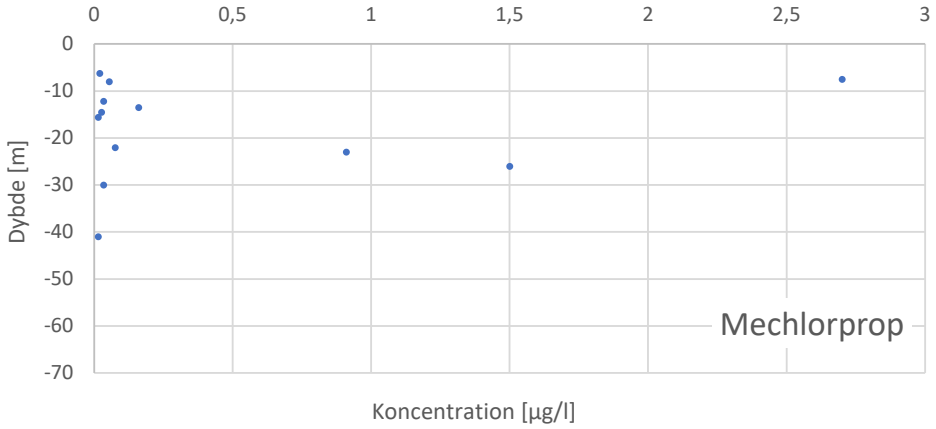
Den højeste DMS-koncentration (6,1 µg/l; 8,2 m) er ikke vist på figuren.



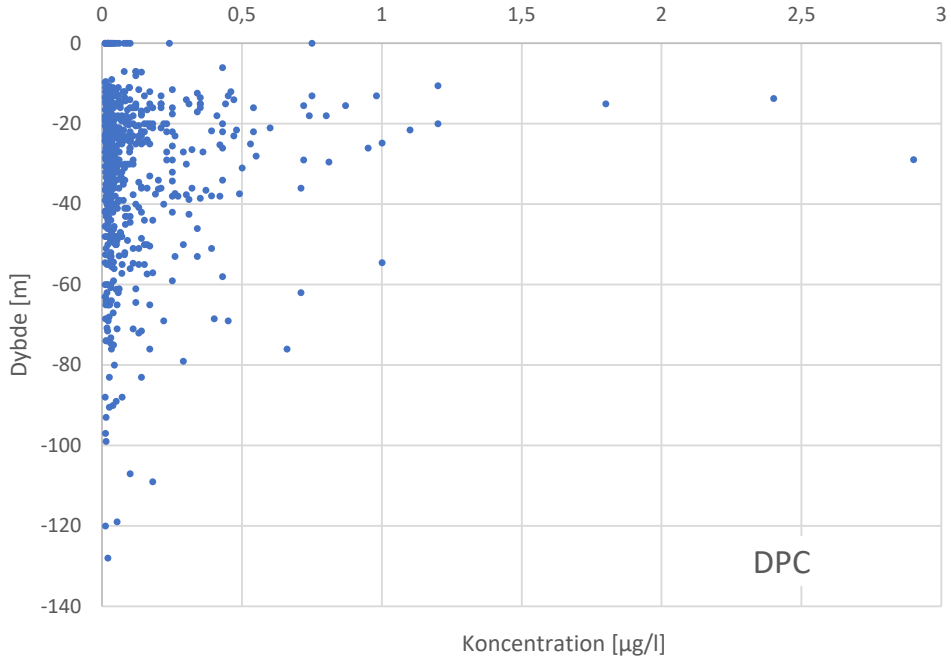
Den højeste 1,2,4-triazol koncentration (1,1 µg/l; 17,2 m) er ikke vist på figuren.



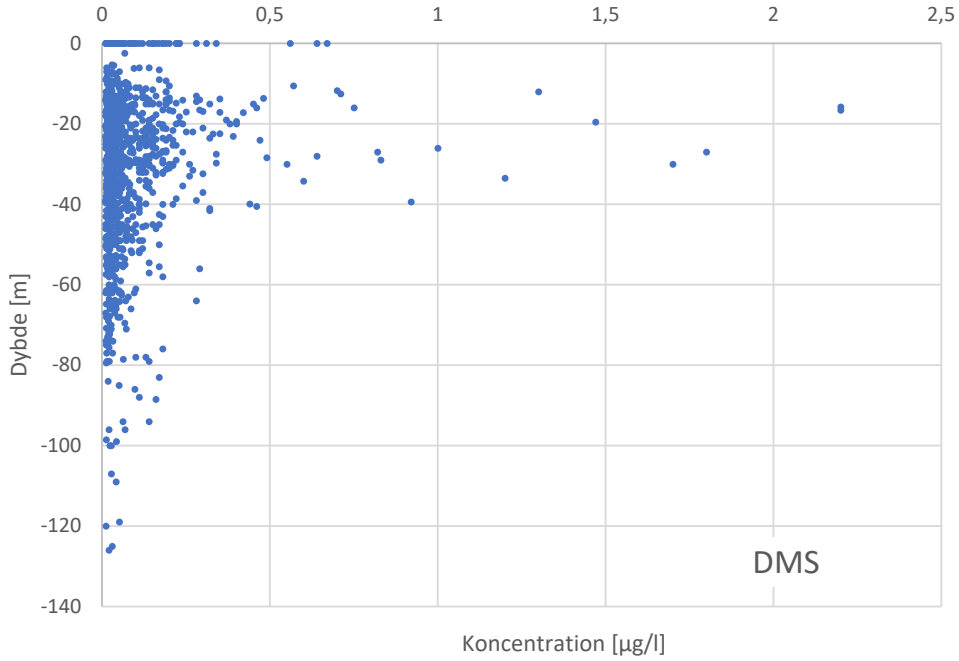
De to højeste BAM koncentrationer (2,0 µg/l; 41,5m og 2,4 µg/l; 15 m) er ikke vist på figuren.



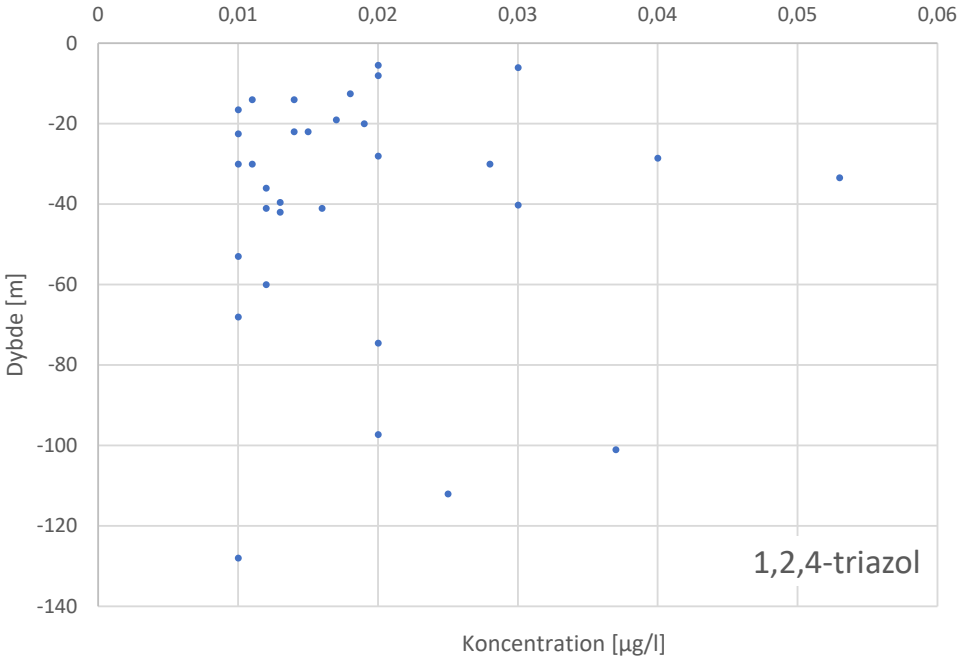
Bilag 5.2 Udvalgte fokusstoffers dybdefordeling i boringskontrollen. Dybden angiver afstanden fra terræn til toppen af indtaget.

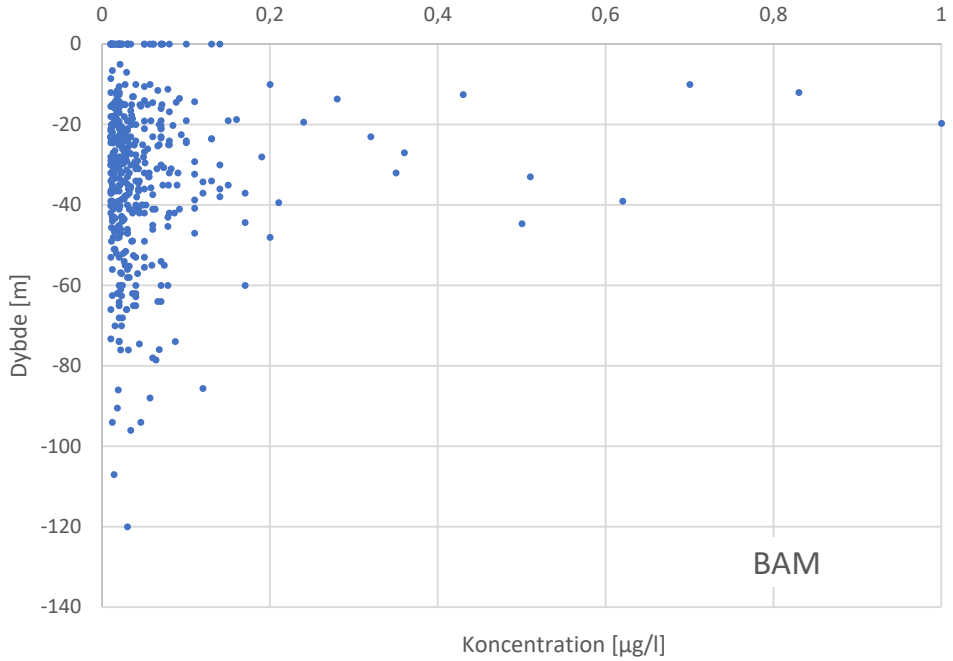


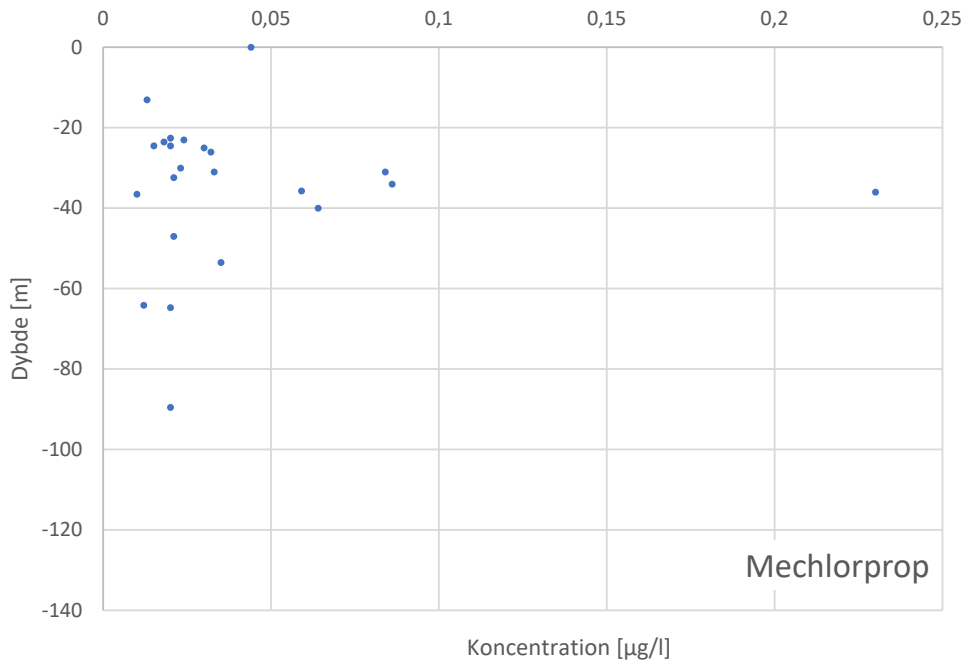
De to højeste DPC koncentrationer (3,9 µg/l; 16 m og 4,2 µg/l; 15 m) er ikke vist på figuren.



Den højeste DMS koncentration (5,6 µg/l; 47 m) er ikke vist på figuren.


0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
0,06
0
-20
-40
-60
-80
-100
-120
-140
Dybde [m]
1,2,4-triazol
Koncentration [µg/l]


0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
0
-20
-40
-60
-80
-100
-120
-140
Dybde [m]
BAM
Koncentration [µg/l]


0
0,05
0,1
0,15
0,2
0,25
0
-20
-40
-60
-80
-100
-120
-140
Dybde [m]
Mechlorprop
Koncentration [µg/l]

Bilag 6. Boring 165.285 med højt DMS-indhold

Markblokdata og luftfotos af området omkring LOOP-boring DGU nr. 165.285, som viste et højt DMS-indhold (2,4 µg/l).

Markblokdata viser æbler og pærer omkring boringen (2014 og 2017).

Luftfoto, 2021. Google.

Luftfoto, 2002.

Luftfoto, 1999.

15

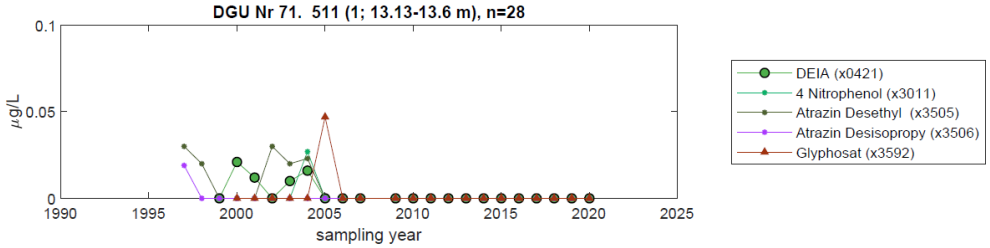
Skråfoto, 1992. Danmark set fra luften.

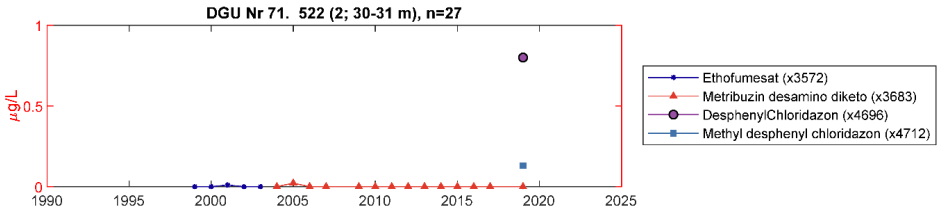
Skråfoto, 1989. Danmark set fra luften.

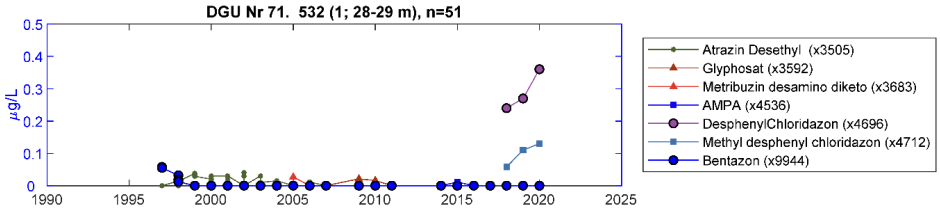
Luftfoto, 1971.

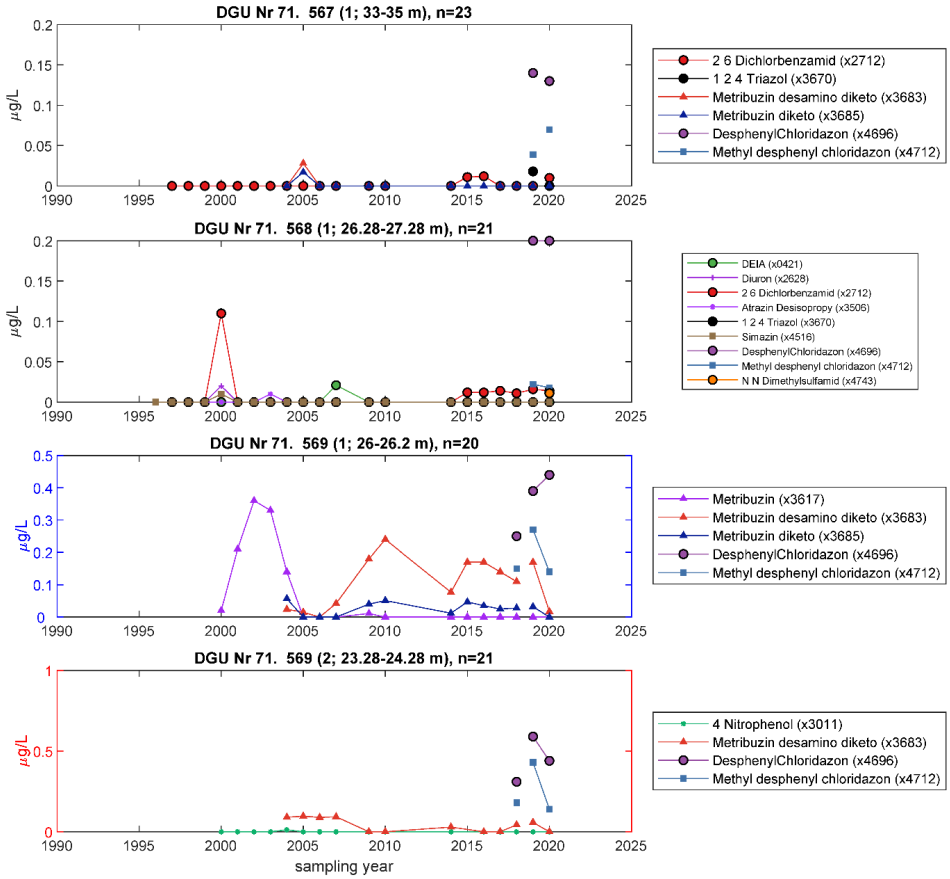
Bilag 7. Opdaterede tids-serier, GRUMO

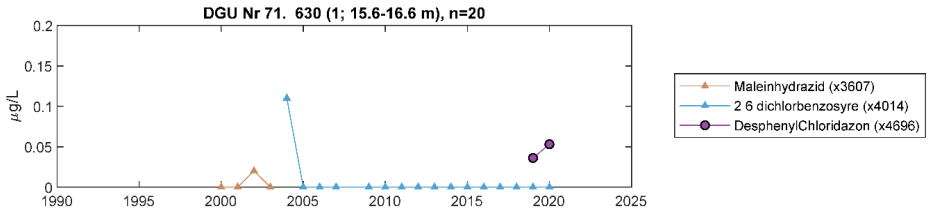
Bilag 7.1 Djursland, sand og ler på kalk



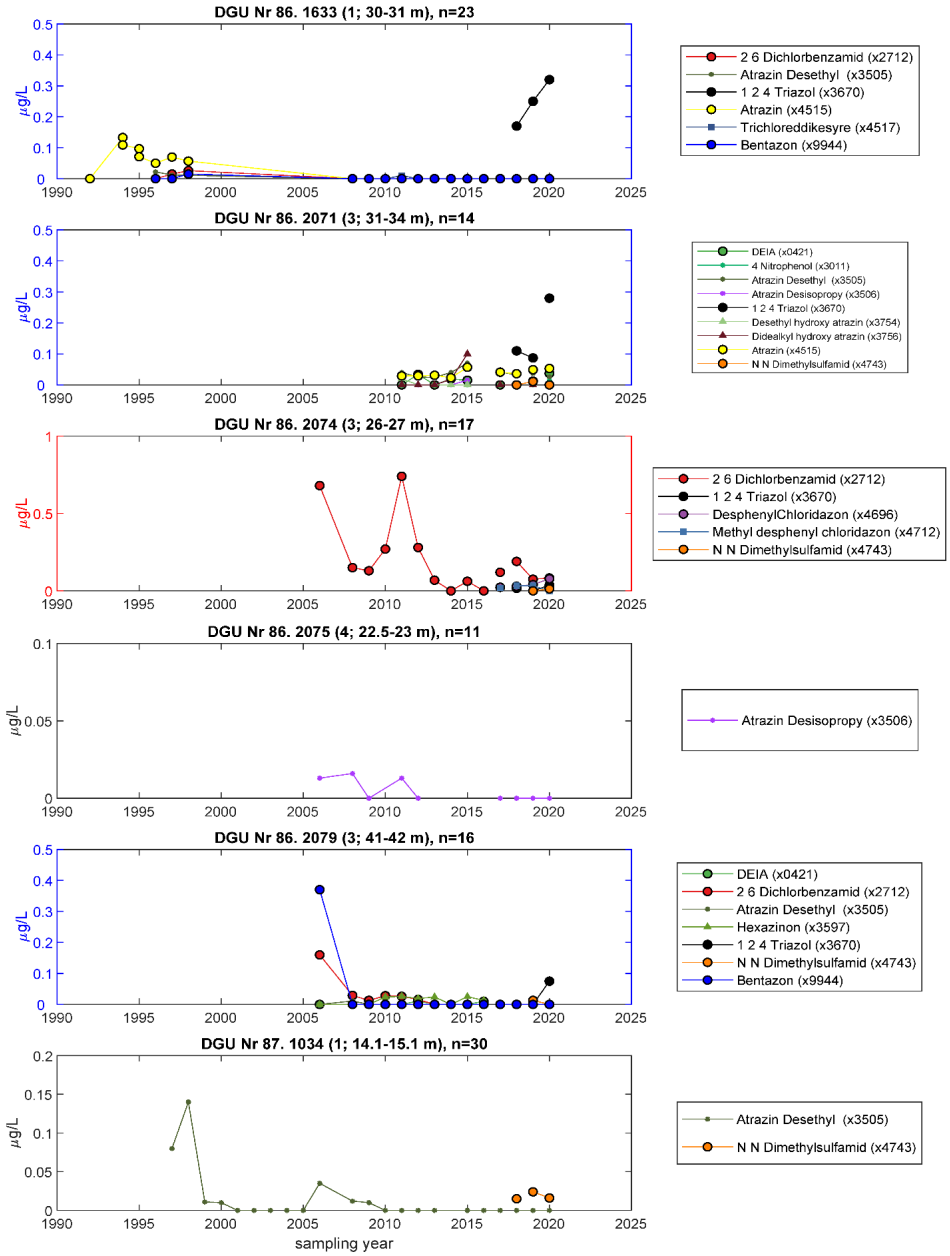


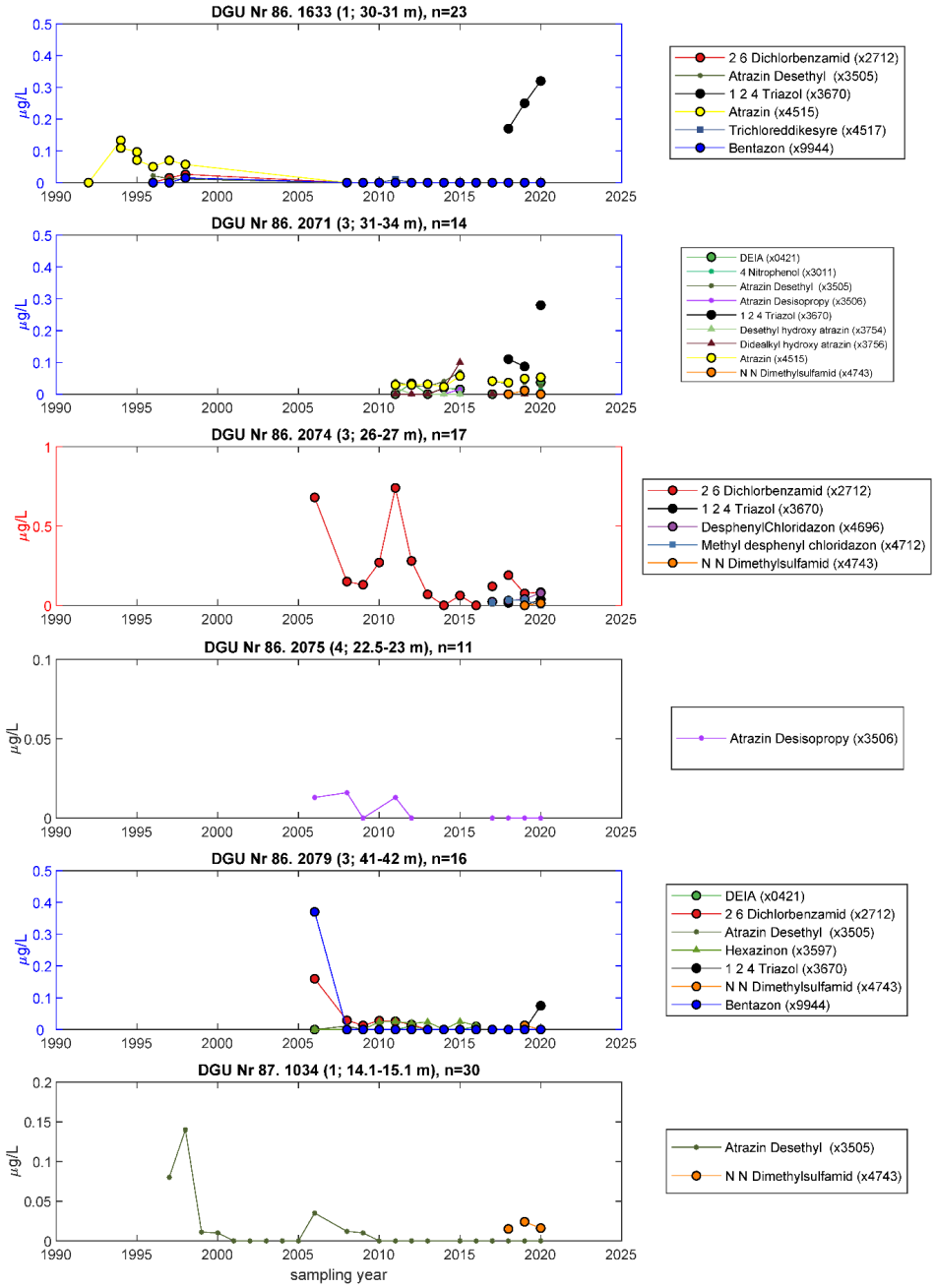



DGU Nr 71. 567 (1; 33-35 m), n=23
2 6 Dichlorbenzamid (x2712)
1 2 4 Triazol (x3670)
Metribuzin desamino diketo (x3683)
Metribuzin diketo (x3685)
DesphenylChloridazon (x4696)
Methyl desphenyl chloridazon (x4712)
DGU Nr 71. 568 (1; 26.28-27.28 m), n=21
DEIA (x0421)
Diuron (x2628)
2 6 Dichlorbenzamid (x2712)
Atrazin Desisopropy (x3506)
1 2 4 Triazol (x3670)
Simazin (x4516)
DesphenylChloridazon (x4696)
Methyl desphenyl chloridazon (x4712)
N N Dimethylsulfamid (x4743)
DGU Nr 71. 569 (1; 26-26.2 m), n=20
Metribuzin (x3617)
Metribuzin desamino diketo (x3683)
Metribuzin diketo (x3685)
DesphenylChloridazon (x4696)
Methyl desphenyl chloridazon (x4712)
DGU Nr 71. 569 (2; 23.28-24.28 m), n=21
4 Nitrophenol (x3011)
Metribuzin desamino diketo (x3683)
DesphenylChloridazon (x4696)
Methyl desphenyl chloridazon (x4712)
µg/L
sampling year

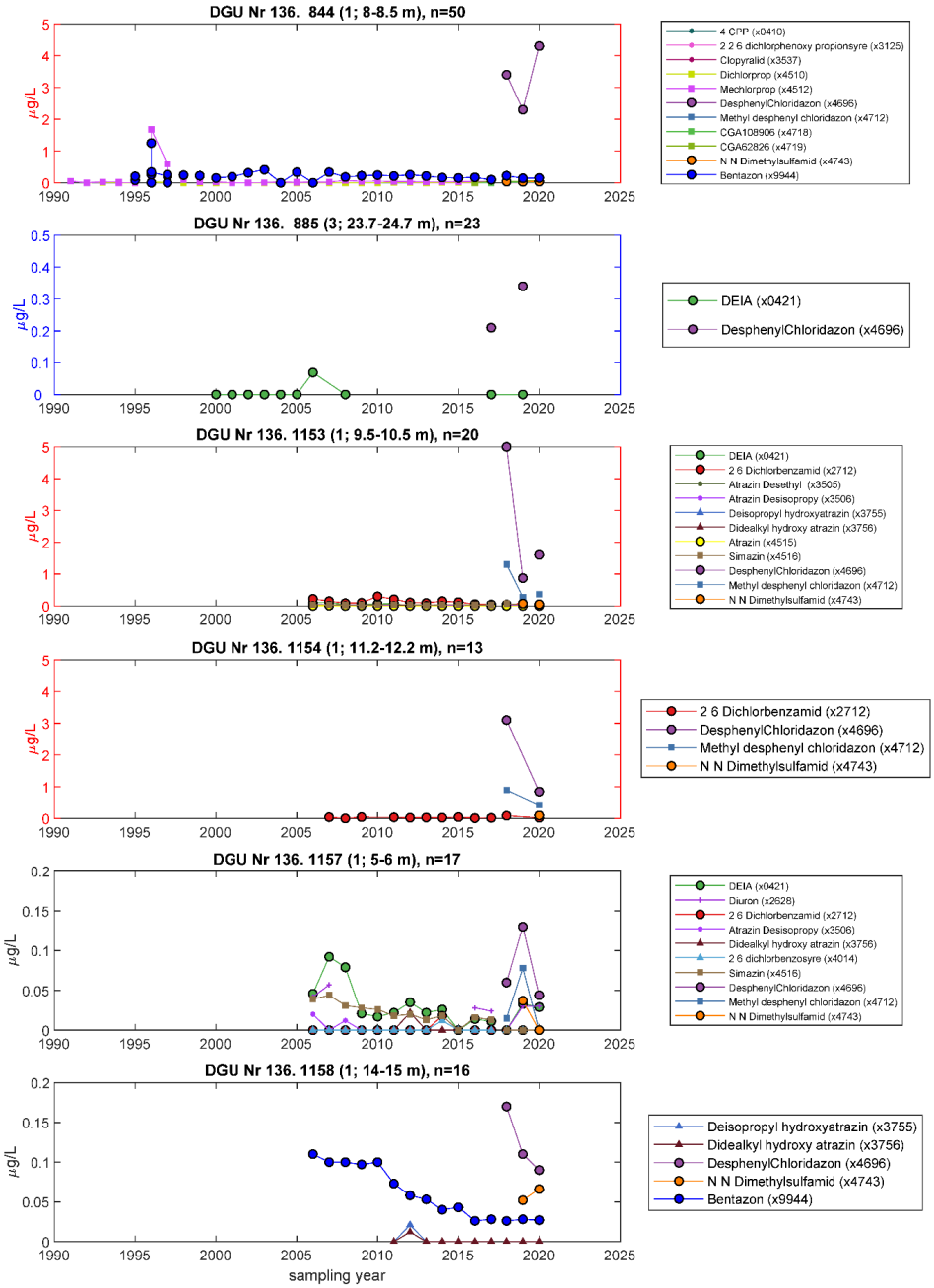

DGU Nr 71. 630 (1; 15.6-16.6 m), n=20
Maleinhydrazid (x3607)
2 6 dichlorbenzosyre (x4014)
DesphenylChloridazon (x4696)
µg/L

Bilag 7.2 Midtjylland øst for Silkeborg, fortrinsvis sand og grus.




DGU Nr 86. 1633 (1; 30-31 m), n=23
µg/L
2 6 Dichlorbenzamid (x2712)
Atrazin Desethyl (x3505)
1 2 4 Triazol (x3670)
Atrazin (x4515)
Trichloreddikesyre (x4517)
Bentazon (x9944)
DGU Nr 86. 2071 (3; 31-34 m), n=14
µg/L
DEIA (x0421)
4 Nitrophenol (x3011)
Atrazin Desethyl (x3505)
Atrazin Desisopropy (x3506)
1 2 4 Triazol (x3670)
Desethyl hydroxy atrazin (x3754)
Didealkyl hydroxy atrazin (x3756)
Atrazin (x4515)
N N Dimethylsulfamid (x4743)
DGU Nr 86. 2074 (3; 26-27 m), n=17
µg/L
2 6 Dichlorbenzamid (x2712)
1 2 4 Triazol (x3670)
DesphenylChloridazon (x4696)
Methyl desphenyl chloridazon (x4712)
N N Dimethylsulfamid (x4743)
DGU Nr 86. 2075 (4; 22.5-23 m), n=11
µg/L
Atrazin Desisopropy (x3506)
DGU Nr 86. 2079 (3; 41-42 m), n=16
µg/L
DEIA (x0421)
2 6 Dichlorbenzamid (x2712)
Atrazin Desethyl (x3505)
Hexazinon (x3597)
1 2 4 Triazol (x3670)
N N Dimethylsulfamid (x4743)
Bentazon (x9944)
DGU Nr 87. 1034 (1; 14.1-15.1 m), n=30
µg/L
Atrazin Desethyl (x3505)
N N Dimethylsulfamid (x4743)
sampling year

Bilag 7.3 Nordfyn, fortrinsvis moræneler



Appendiks 3 Supplerende databehandling inkl. arealanvendelse

Sandra Roost

WSP
2021

Indhold

1.	**Indledning**	**3**
2.	**Supplering af LOOP datasæt**	**4**
2.1	Tidligere fund i LOOP boringerne	4
2.2	Tidsserier for tidligere fund i LOOP og GRUMO (0-10 m)	6
3.	**Supplering af datagrundlag med GRUMO**	**10**
4.	**Fund og geologi**	**12**
5.	**Punktkildedatasæt – supplerende oplysninger**	**14**
6.	**Fund i moniteringsboringer**	**16**
7.	**Fund i forhold til arealanvendelsen**	**17**
7.1	Hyppighed af fund af DPC og DMS i forhold til arealanvendelsen	17
7.2	Fund af DPC og DMS i dybden i forhold til arealanvendelsen	24

1. Indledning

Dette appendiks beskriver supplerende databehandling, der har anvendt som input til scenariemodellering og indikatorer. Datagrundlaget er dels et udtræk fra Jupiter fra juli 2021, datasæt, som indgår i den statistiske bearbejdning samt analyser fra vandprøver, udtaget i LOOP-boringer i 2021 i forbindelse med nærværende projekt. Der er ikke foretaget beskrivelse eller tolkning af data i dette appendiks, da relevante data er inddraget i den øvrige del af projektet og dermed beskrevet der.

2. Supplering af LOOP datasæt

Analyser fra LOOP boringerne kan repræsentere et datasæt for fladekilder. I forbindelse med input til scenariemodelleringen er det undersøgt om der kan være en sammenhæng mellem fund og geologi. Der er foretaget en manuel gennemgang i Jupiter af de LOOP boringer med fund mhp. kortlægning af om de er filtersat i sand eller ler. Der er dog ikke angivet en geologisk beskrivelse på boringerne i Jupiter, så dette var ikke muligt.

I alt er der prøvetaget 51 LOOP boringer i 2021. Analyseresultaterne er indberettet til Jupiter.

2.1 Tidligere fund i LOOP boringerne

Der er foretaget en opsamling på evt. tidligere fund i de boringer, hvor der nu er fund ved prøvetagningen i 2021 samt tidligere fund i de boringer uden fund i 2021.

Nedenstående TABEL 1 viser tidligere fund i de LOOP-boringer, hvor der var fund ved prøvetagningen i 2021:

TABEL 1 LOOP boringer med fund i 2021 sammenlignet med evt. tidligere fund i den periode, hvor LOOP har været en del af grundvandsovervågningen

DGU nr.	Stof i 2021	Tidligere fund med stoffer	Antal fund	Koncentrations-interval
40.868	DPC (0,058 µg/l)	Triaziner (1 stk.) Bentazon 4-nitrophenol	1 4 1	0,013 µg/l 0,013-0,028 µg/l 0,013 µg/l
48. 957	DMS (0,077 µg/l)	Triaziner (1 stk.) 4-nitrophenol Metribuz-desam-diket Diuron	1 1 2 1	0,055 µg/l 0,018 µg/l 0,018-0,023 µg/l 0,011 µg/l
48. 960	DMS (0,39 µg/l)	4-nitrophenol Metribuz-desam-diket AMPA	1 1 1	0,023 µg/l 0,16 µg/l 0,01 µg/l
159. 941	DPC (0,031 µg/l)	Triaziner (4 stk.) MCPP Glyphosat	47 1 1	0,01-0,123 µg/l 0,024 µg/l 0,02 µg/l
159. 956	DPC (0,025 µg/l)	Triaziner (16 stk.) BAM Bentazon Isoproturon	96 20 4 1	0,01-0,39 µg/l 0,01-0,13 µg/l 0,01-0,011 µg/l 0,018 µg/l
159. 958	DPC (0,025 µg/l)	Triaziner (2 stk.)	9	0,01-0,24 µg/l
159. 961	DPC (0,13 µg/l) MDPC (0,08 µg/l)	Triaziner (3 stk.) BAM Glyphosat AMPA Bromoxynil	42 1 1 1 1	0,01-0,07 µg/l 0,03 µg/l 0,02 µg/l 0,05 µg/l 0,05 µg/l
159. 963	DPC (0,097 µg/l) MDPC (0,06 µg/l)	Triaziner (3 stk.) Bentazon Metamitron	5 3 1	0,01-0,24 µg/l 0,005-0,04 µg/l 0,01 µg/l

DGU nr.	Stof i 2021	Tidligere fund med stoffer	Antal fund	Koncentrations-interval
165. 285	DMS (2,4 µg/l)	4-CPP 4-nitrophenol Metribuz-desam-diket	1 1 1	0,063 µg/l 0,019 µg/l 0,021 µg/l
165. 288	DPC (2,2 µg/l) MDPC (0,41 µg/l) DMS (0,53 µg/l)	4-nitrophenol	3	0,014-0,041 µg/l
230. 227	DPC (2,7 µg/l) MDPC (0,45 µg/l)	4-nitrophenol	2	0,031-0,099 µg/l
230. 261	DPC (0,085 µg/l) MDPC (0,03 µg/l)	4-nitrophenol Dichlorprop MCPP	1 2 1	0,014 µg/l 0,013-0,02 µg/l 0,02 µg/l

Nedenstående TABEL 2 viser tidligere fund i de LOOP-boringer, hvor der ikke var fund ved prøvetagningen i 2021.

TABEL 2 LOOP boringer uden fund i 2021 sammenlignet med evt. tidligere fund

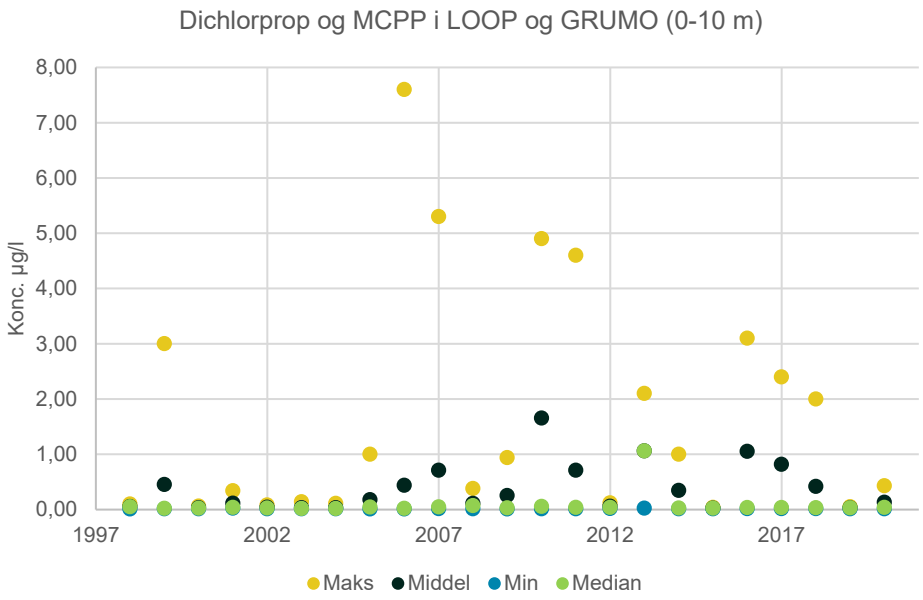
DGU nr.	Tidligere fund med stoffer	Antal fund	Koncentrationsin-terval
40. 867	Bentazon	1	0,013 µg/l
40. 889	Triaziner (1 stk.) 4-nitrophenol Diuron	2 1 1	0,013-0,016 µg/l 0,015 µg/l 0,015 µg/l
48. 963	Triaziner (1 stk.) 4-nitrophenol	1 1	0,02 µg/l 0,017 µg/l
48. 966	Triaziner (2 stk.)	5	0,018-0,069 µg/l
98. 873	Triaziner (4 stk.) BAM Bentazon Isoproturon	93 11 5 10	0,01-0,45 µg/l 0,01-0,015 µg/l 0,02-0,059 µg/l 0,02-0,14 µg/l
98. 877	BAM Metribuzin	1 1	0,023 µg/l 0,019 µg/l
98. 891	Triaziner (1 stk.) Bentazon	11 3	0,01-0,088 µg/l 0,02-0,19 µg/l
98. 900	4-nitrophenol	1	0,025 µg/l
159. 927	Triaziner (1 stk.) 2,4-D	2 1	0,015-0,046 µg/l 0,006 µg/l
159. 929	Triaziner (1 stk.)	2	0,18-0,23 µg/l
165. 279	4-nitrophenol Glyphosat AMPA	1 1 1	0,028 µg/l 0,2 µg/l 0,018 µg/l
165. 303	Triaziner (2 stk.) Bentazon 4-nitrophenol 4-CPP Isoproturon	2 2 2 1 8	0,012-0,012 µg/l 0,01-0,01 µg/l 0,021-0,022 µg/l 0,11 µg/l 0,04-0,018 µg/l
165. 306	Triaziner (1 stk.) Bentazon 4-nitrophenol	2 1 3	0,013-0,014 µg/l 0,01 µg/l 0,025-0,041 µg/l
165. 327	Triaziner (7 stk.) 4-nitrophenol	46 2	0,01-0,22 µg/l 0,013-0,017 µg/l

DGU nr.	Tidligere fund med stoffer	Antal fund	Koncentrationsinterval
230. 179	Triaziner (5 stk.)	32	0,012-2,1 µg/l
	4-nitrophenol	3	0,012-0,076 µg/l
	Glyphosat	1	0,015 µg/l
	AMPA	1	0,018 µg/l
	4-CPP	1	0,011 µg/l
230. 194	4-nitrophenol	2	0,044-0,067 µg/l
	MCPA	1	0,039 µg/l
230. 212	Triaziner (2 stk.)	2	0,11-0,51 µg/l
	4-nitrophenol	2	0,027-0,092 µg/l
	Metamitron	1	0,014 µg/l
230. 218	Bentazon	1	0,01 µg/l
	4-nitrophenol	3	0,021-0,067 µg/l
	4-CPP	1	0,011 µg/l
	MCPP	1	0,01 µg/l
	Isoproturon	1	0,023 µg/l
	Metamitron	2	0,05-0,05 µg/l
	Pirimicarb	1	0,023 µg/l
230. 224	Dichlorprop	2	0,005-0,02 µg/l
	MCPP	1	0,006 µg/l
	MCPA	1	0,006 µg/l
	Metamitron	2	0,005-0,005 µg/l
	Pirimicarb	1	0,006 µg/l

2.2 Tidsserier for tidligere fund i LOOP og GRUMO (0-10 m)

Der er foretaget et udtræk af historiske analyser fra LOOP boringer og GRUMO boringer filtersat < 10 m u.t. (toppen af filteret) fra Jupiter. Der er taget udgangspunkt i de "gamle" pesticider, der skal indgå i scenariemodelleringen. Det vil sige dichlorprop+MCPP, bentazon og glyphosat. For hvert år, at der udtrukket en maks., middel, median og min. Værdi, hvilket er vist i FIGUR 2.1-FIGUR 2.3 og TABEL 2-5.

Dichlorprop + MCPP

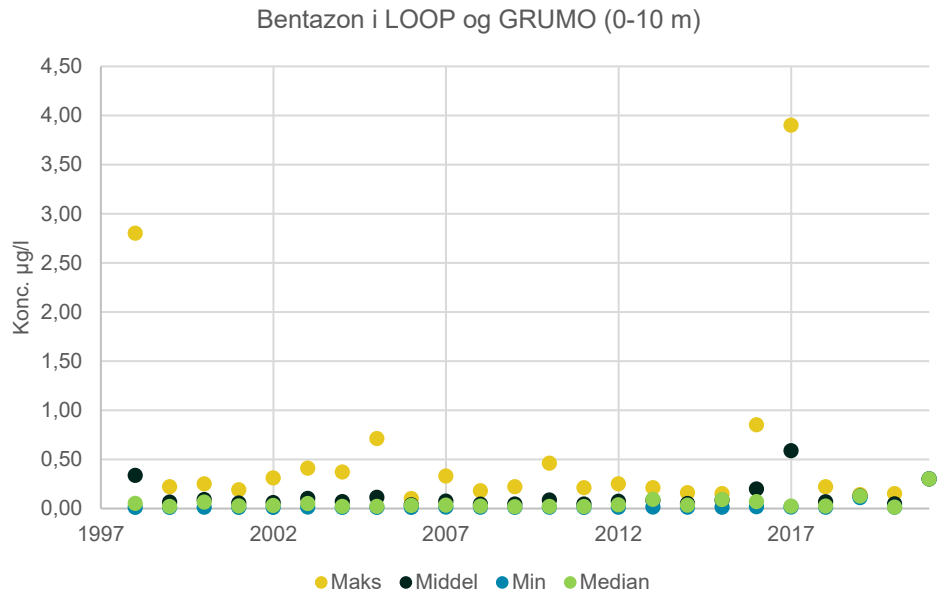


FIGUR 2.1 Tidsserie med fund af phenoxysyrer i LOOP og GRUMO (0-10 m)

TABEL 3 Fund af dichlorprop og MCPP i LOOP og GRUMO (0-10 m)

Dichlorprop og MCPP				
Prøveår	**Maks**	**Middel**	**Min**	**Median**
1998	0,10	0,05	0,010	0,050
1999	3,00	0,45	0,011	0,021
2000	0,06	0,03	0,011	0,023
2001	0,34	0,11	0,023	0,038
2002	0,08	0,04	0,013	0,027
2003	0,14	0,03	0,011	0,018
2004	0,11	0,03	0,013	0,019
2005	1,00	0,18	0,010	0,045
2006	7,60	0,44	0,010	0,021
2007	5,30	0,71	0,015	0,048
2008	0,38	0,11	0,012	0,069
2009	0,94	0,25	0,010	0,030
2010	4,90	1,66	0,011	0,056
2011	4,60	0,71	0,012	0,039
2012	0,12	0,06	0,017	0,038
2013	2,10	1,06	0,024	1,062
2014	1,00	0,35	0,011	0,026
2015	0,04	0,03	0,013	0,025
2016	3,10	1,05	0,016	0,036
2017	2,40	0,82	0,015	0,036
2018	2,00	0,42	0,014	0,033
2019	0,05	0,03	0,011	0,031
2020	0,43	0,13	0,013	0,039

Bentazon



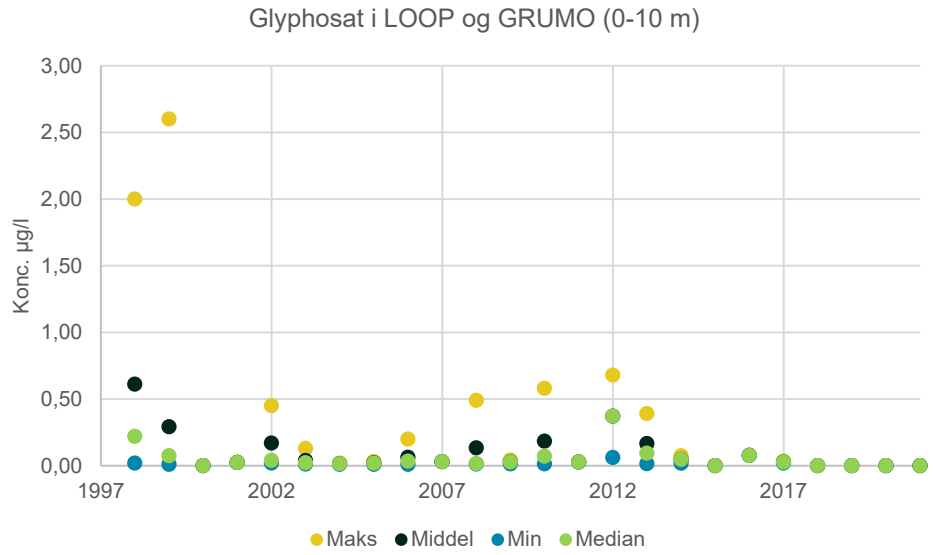
FIGUR 2.2 Tidsserie med fund af bentazon i LOOP og GRUMO (0-10 m)

TABEL 4 Fund af bentazon i LOOP og GRUMO (0-10 m)

Bentazon				
Prøveår	Maks	Middel	Min	Median
1998	2,80	0,34	0,010	0,052
1999	0,22	0,06	0,010	0,020
2000	0,25	0,09	0,011	0,065
2001	0,19	0,05	0,010	0,025
2002	0,31	0,06	0,010	0,030
2003	0,41	0,10	0,013	0,049
2004	0,37	0,07	0,010	0,020
2005	0,71	0,11	0,010	0,020
2006	0,10	0,04	0,010	0,030
2007	0,33	0,07	0,013	0,033
2008	0,18	0,04	0,012	0,024
2009	0,22	0,04	0,010	0,017
2010	0,46	0,09	0,012	0,020
2011	0,21	0,04	0,010	0,019
2012	0,25	0,07	0,011	0,036
2013	0,21	0,08	0,013	0,092
2014	0,16	0,05	0,011	0,033

Bentazon				
2015	0,15	0,08	0,012	0,090
2016	0,85	0,20	0,016	0,069
2017	3,90	0,59	0,013	0,023
2018	0,22	0,07	0,011	0,023
2019	0,14	0,13	0,110	0,125
2020	0,15	0,05	0,011	0,012
2021	0,30	0,30	0,300	0,300

Glyphosat



FIGUR 2.3 Tidsserie med fund af glyphosat i LOOP og GRUMO (0-10 m)

TABEL 5 Fund af glyphosat i LOOP og GRUMO (0-10 m)

Glyphosat				
Prøveår	Maks	Middel	Min	Median
1998	2,00	0,61	0,020	0,220
1999	2,60	0,29	0,010	0,075
2000	0,00	0,00	0,000	0,000
2001	0,03	0,03	0,025	0,025
2002	0,45	0,17	0,020	0,040
2003	0,13	0,04	0,012	0,022
2004	0,02	0,02	0,010	0,015
2005	0,03	0,02	0,010	0,020

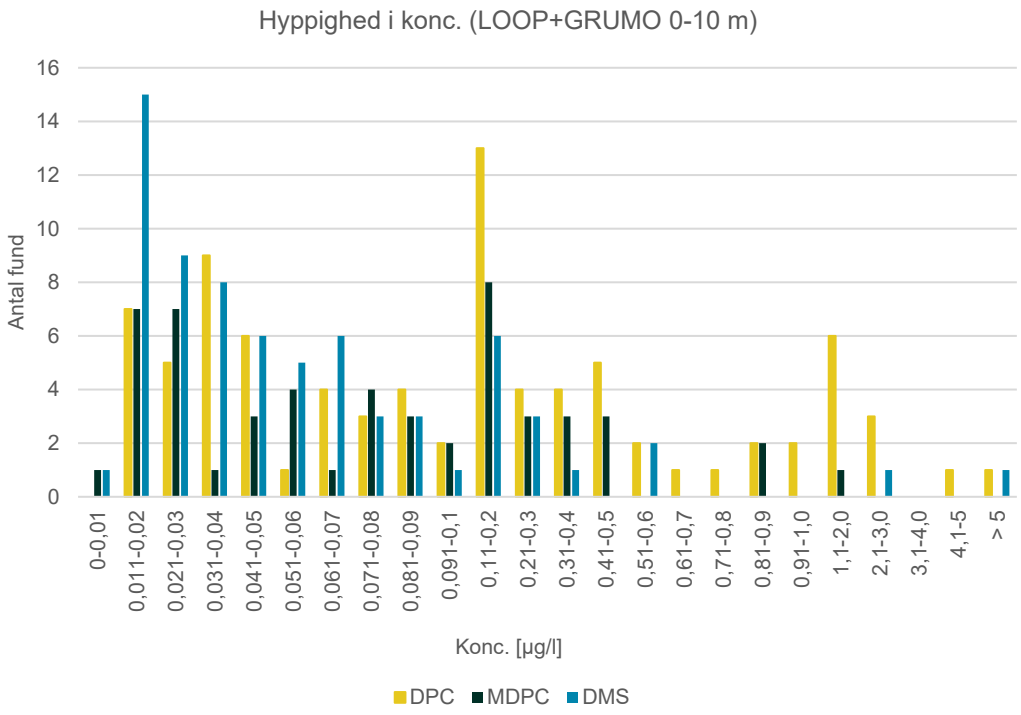
Glyphosat				
2006	0,20	0,06	0,010	0,034
2007	0,03	0,03	0,030	0,030
2008	0,49	0,13	0,012	0,016
2009	0,04	0,03	0,014	0,029
2010	0,58	0,18	0,014	0,072
2011	0,03	0,03	0,028	0,028
2012	0,68	0,37	0,062	0,371
2013	0,39	0,17	0,015	0,094
2014	0,08	0,05	0,019	0,047
2015	0,00	0,00	0,000	0,000
2016	0,08	0,08	0,077	0,077
2017	0,03	0,03	0,020	0,027
2018	0,00	0,00	0,000	0,000
2019	0,00	0,00	0,000	0,000
2020	0,00	0,00	0,000	0,000
2021	0,00	0,00	0,000	0,000

3. Supplering af datagrundlag med GRUMO

Der er foretaget et udtræk af GRUMO boringer filtersat < 10 m u.t. (top filter) og fund med fokusstoffer. Dette er med henblik på at supplere datagrundlaget for især DMS, DPC og MDPC med terrænnære fund. Det supplerende datasæt består af i alt 358 GRUMO-boringer. Fund i LOOP og GRUMO (0-10 m) er vist i TABEL 6, hyppighed i FIGUR 3.1 og percentiler i TABEL 7.

TABEL 6 Fund med fokusstoffer i LOOP og GRUMO (0-10 m)

	GRUMO terræn (0-10 m)			LOOP		
	Ingen fund	indtag fund	indtag >0,1	Ingen fund	indtag fund	indtag >0,1
CGA 108906	349	9	0	51	0	0
CGA 62826	349	9	0	51	0	0
Chlorthalonilamid sulfonsyre R417888	344	14	1	51	0	0
Desphenyl chloridazon	289	69	38	34	17	7
Dimethachlor ESA	354	4	1	51	0	0
Metalaxyl	354	4	0	51	0	0
Methyl-desphenyl-chloridazon	315	43	16	41	10	4
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	292	66	11	46	5	3



FIGUR 3.1 Hyppighed i fund med DPC, MDPC og DMS i LOOP+GRUMO 0-10 m

TABEL 7 Percentiler for LOOP og GRUMO (0-10 m), samlet

Percentiler opgjort for indtag med fund af stoffet							
	1%	5%	25%	50%	75%	95%	99%
DPC	0	0,015	0,044	0,13	0,46	2,2	4,3
MDPC	0	0,013	0,03	0,08	0,18	0,6	0,9
DMS	0,01	0,013	0,022	0,045	0,08	0,53	2,5

4. Fund og geologi

WSP har udarbejdet et geologiske kort, der bygger på et stort udtræk fra boringer i Jupiter, hvor der er foretaget en geologisk inddelingen, baseret på den procentvise andel af sand i de øvre 12 meter. Der er medtaget boringer, hvor sand og ler udgør mindst 2 meter. Det er udarbejdet i et GIS lag med et 500 m grid, hvor geologien er inddelt i tre kategorier ud fra følgende:

- Den tætte moræneler er angivet med brun farve (<30% sand) = typologi 3
- Den sandede moræne med grøn farve (<65% sand) = typologi 2
- Overvejende sand er markeret med orange = typologi 1

FIGUR 4.1 Inddeling i typologier

I nærværende projekt er der foretaget en sammenkøring af placering af boringer med fund af de udvalgte pesticider i 0-12 m u t. med disse tre kategorier. Dette er vist i TABEL 8 (antal fund) og TABEL 9 (koncentrationsniveauer).

TABEL 8 Antal fund i forhold til tre kategorier med geologi

	Sand				<65% sand				<30% sand			
	0,01-0,05 µg/l	0,05-0,1 µg/l	0,1-0,5 µg/l	> 0,5 µg/l	0,01-0,05 µg/l	0,05-0,1 µg/l	0,1-0,5 µg/l	> 0,5 µg/l	0,01-0,05 µg/l	0,05-0,1 µg/l	0,1-0,5 µg/l	> 0,5 µg/l
CGA 108906	**7**								**2**			
CGA 62826	7				1					1		
Chlorthalonilamid sulfonsyre R417888	**9**	**1**	**1**						**3**			
Desphenyl chloridazon	15	4	7	6	5	8	8	4	7	2	11	7
Methyl-desphenyl-chloridazon	**5**	**7**	**4**	**1**	**5**	**6**	**7**	**2**	**8**	**2**	**5**	**1**
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	17	12	5		8	2	3	3	8	5	2	1
Dimethachlor ESA					**1**	**1**	**1**		**1**			
Metalaxyl	2	2										
Glyphosat	**15**	**1**	**3**	**1**	**7**		**1**		**8**	**1**	**6**	**4**
Bentazon	15	2	10	2	11	2	4		6	1	2	2
Dichlorprop+MCPP	**5**		**3**		**1**		**2**	**2**	**11**	**1**	**2**	**2**

TABEL 9 Koncentrationer i forhold til tre kategorier med geologi

	Sand				<65% sand				<30% sand			
	Maks µg/l	Middel µg/l	Min µg/l	Median µg/l	Maks µg/l	Middel µg/l	Min µg/l	Median µg/l	Maks µg/l	Middel µg/l	Min µg/l	Median µg/l
CGA 108906	**0,044**	**0,027**	**0,014**	**0,027**					**0,026**	**0,022**	**0,017**	**0,022**
CGA 62826	0,043	0,023	0,011	0,018	0,014	0,014	0,014	0,014	0,058	0,058	0,058	0,058
Chlorthalonilamid sulfonsyre R417888	**0,15**	**0,037**	**0,008**	**0,020**					**0,028**	**0,022**	**0,015**	**0,024**
Desphenyl chloridazon	1,3	0,26	0,012	0,066	5,8	0,53	0,014	0,095	4,3	0,68	0,012	0,18
Methyl-desphenyl-chloridazon	**0,84**	**0,14**	**0,01**	**0,08**	**0,84**	**0,17**	**0,013**	**0,051**	**1,1**	**0,19**	**0,011**	**0,086**
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	0,39	0,069	0,013	0,049	6,1	0,62	0,011	0,049	0,59	0,092	0,01	0,051
Dimethachlor ESA					**0,25**	**0,11**	**0,023**	**0,053**	**0,026**	**0,026**	**0,026**	**0,026**
Metalaxyl	0,081	0,044	0,016	0,039								
Glyphosat	**0,58**	**0,08**	**0,01**	**0,02**	**0,12**	**0,031**	**0,01**	**0,019**	**2,6**	**0,42**	**0,015**	**0,12**
Bentazon	2,8	0,21	0,01	0,04	0,37	0,072	0,01	0,029	3,9	0,49	0,01	0,033
Dichlorprop+MCPP	**0,34**	**0,094**	**0,015**	**0,024**	**7,6**	**2,19**	**0,032**	**0,18**	**1,03**	**0,14**	**0,01**	**0,037**

5. Punktkildedatasæt – supplerende oplysninger

Der er foretaget en supplerende gennemgang af datasættet med regionens analyseresultater fra deres forureningsundersøgelser. Der er som udgangspunkt valgt lokaliteter med mere end 3 boringer, hvor der er fund med et af fokusstofferne. Herefter er der udvalgt max, min og middel for hver lokalitet og herefter igen max, min og middel på det samlede datasæt som input til moddeling på tværs af lokaliteterne.

Der er ikke fund i regionernes datasæt med chlorothalonil og tilhørende metabolitter, hvilket betyder at der ikke foreligge forslag til inputkoncentration for disse stoffer. De øvrige fokusstoffer og tre gamle modelstoffer er vist nedenfor.

Chloridazon – 4 lokaliteter med mere end 3 boringer med fund. 20 boringer i alt
Median i samlet: 0,115 µg/l

	Min_lok	Middel_lok	Maks_lok
Min_samlet	0,02	0,09	0,14
Middel_Samlet	0,03	0,22	0,67
Maks_samlet	0,05	0,51	2,00

DPC – 169 lokaliteter med mere end 3 boringer med fund. 1042 boringer i alt
Median i samlet: 0,15 µg/l

	Min_lok	Middel_lok	Maks_lok
Min_samlet	0,02	0,03	0,03
Middel_Samlet	0,18	1,02	2,03
Maks_samlet	19,00	27,59	93,00

MDPC – 56 lokaliteter med mere end 3 boringer med fund. 299 boringer i alt
Median i samlet: 0,125 µg/l

	Min_lok	Middel_lok	Maks_lok
Min_samlet	0,02	0,02	0,03
Middel_Samlet	**0,08**	**0,28**	**0,61**
Maks_samlet	1,90	2,03	3,90

DMS – 105 lokaliteter med mere end 3 boringer med fund. 623 boringer i alt
Median i samlet: 0,165 µg/l

	Min_lok	Middel_lok	Maks_lok
Min_samlet	0,03	0,06	0,06
Middel_Samlet	**0,08**	**0,37**	**1,07**
Maks_samlet	0,50	1,92	9,50

DMST – Få lokaliteter med fund. 10 fund i alt
Median i samlet: 0,11 µg/l

Min	0,03
Middel	0,90
Maks	8,00

Dimethachlor – Få lokaliteter med fund. 2 fund i alt

Min	0,03
Middel	-
Maks	0,14

Dimethachlor metabolitter – 23 lokaliteter med fund. 83 boringer i alt
Median i samlet: 0,095 µg/l

	Min_lok	Middel_lok	Maks_lok
Min_samlet	0,03	0,03	0,03
Middel_Samlet	0,08	0,71	2,61
Maks_samlet	0,42	9,64	43,00

Metalaxyl – Få lokaliteter med fund. 25 fund i alt.
Median i samlet: 0,11 µg/l

Min	0,03
Middel	0,22
Maks	1,13

Metalaxyl metabolitter – 42 lokaliteter med fund. 148 boringer i alt.
Median i samlet: 0,08 µg/l

	Min_lok	Middel_lok	Maks_lok
Min_samlet	0,03	0,03	0,03
Middel_Samlet	0,05	0,19	0,74
Maks_samlet	0,20	2,18	8,00

Bentazon – 35 lokaliteter med fund. 197 boringer i alt.
Median i samlet: 0,32 µg/l

	Min_lok	Middel_lok	Maks_lok
Min_samlet	0,03	0,05	0,06
Middel_Samlet	0,38	4,95	7,47
Maks_samlet	11,00	57,34	69,00

Glyphosat – 12 lokaliteter med fund. 47 boringer i alt.
Median i samlet: 0,14 µg/l

	Min_lok	Middel_lok	Maks_lok
Min_samlet	0,04	0,08	0,10
Middel_Samlet	0,06	4,59	14,99
Maks_samlet	0,10	22,90	68,53

Dichlorprop og MCPP – 49 lokaliteter med fund. 302 boringer i alt.
Median i samlet: 0,47 µg/l

	Min_lok	Middel_lok	Maks_lok
Min_samlet	0,03	0,09	0,08
Middel_Samlet	**0,49**	**8,58**	**23,52**
Maks_samlet	18,00	87,03	680,00

6. Fund i moniteringsboringer

I forbindelse med scenariemodelleringerne skal der anvendes en inputkoncentration for en moniteringsboring, som er placeret mellem pesticidkilden og en indvindingsboring. Der er foretaget et udtræk fra Jupiter på boringer med anvendelse "M" for monitering. Dybden har været 10-30 m fra toppen af filteret, da det er denne dybde, der anvendes i modelleringen. I Jupiter er der tildelt et lag til en række boringer fra DK modellen i forhold til filtersætningen. I nedenstående tabeller (TABEL 10 og 11) er de enkelte lag samlet i hhv. ler (kl1, kl2, kl3, kl4 og pl1) og sand (ks1, ks2, ks3, ks4, ps1, ps2). Her er vist fund af fokusstoffer i de boringer, hvor der er koblet et geologisk lag fra modellen.

TABEL 10 Fund i moniteringsboringer (10-30 m) i forhold til sand ifht. filtersætning

Sand	Ingen fund	Fund	Fund > 0,1 µg/l	Min	Maks	Middel	Median
				µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
CGA 108906	971	14	0	0,01	0,08	0,03	0,02
CGA 62826	946	39	11	0,01	2,20	0,19	0,05
Chlorthalonilamid sulfonsyre R417888	204	12	6	0,01	3,30	0,43	0,11
Desphenyl chloridazon	340	176	94	0,01	13,00	0,44	0,11
Methyl-desphenyl-chloridazon	410	99	17	0,01	1,80	0,086	0,04
Dimethachlor ESA	112	1	0	0,02	0,02	0,02	0,02
Metalaxyl	939	14	1	0,01	0,14	0,033	0,02
N,N-Dimethylsulfamid	262	103	20	0,01	1,10	0,086	0,03
Glyphosat	5059	35	5	0,01	4,70	0,24	0,02
Bentazon	5172	135	28	0,01	1,40	0,09	0,04
Dichlorprop/MCPP	10415	271	136	0,01	17,80	1,28	0,11

TABEL 11 Fund i moniteringsboringer (10-30 m) i forhold til ler

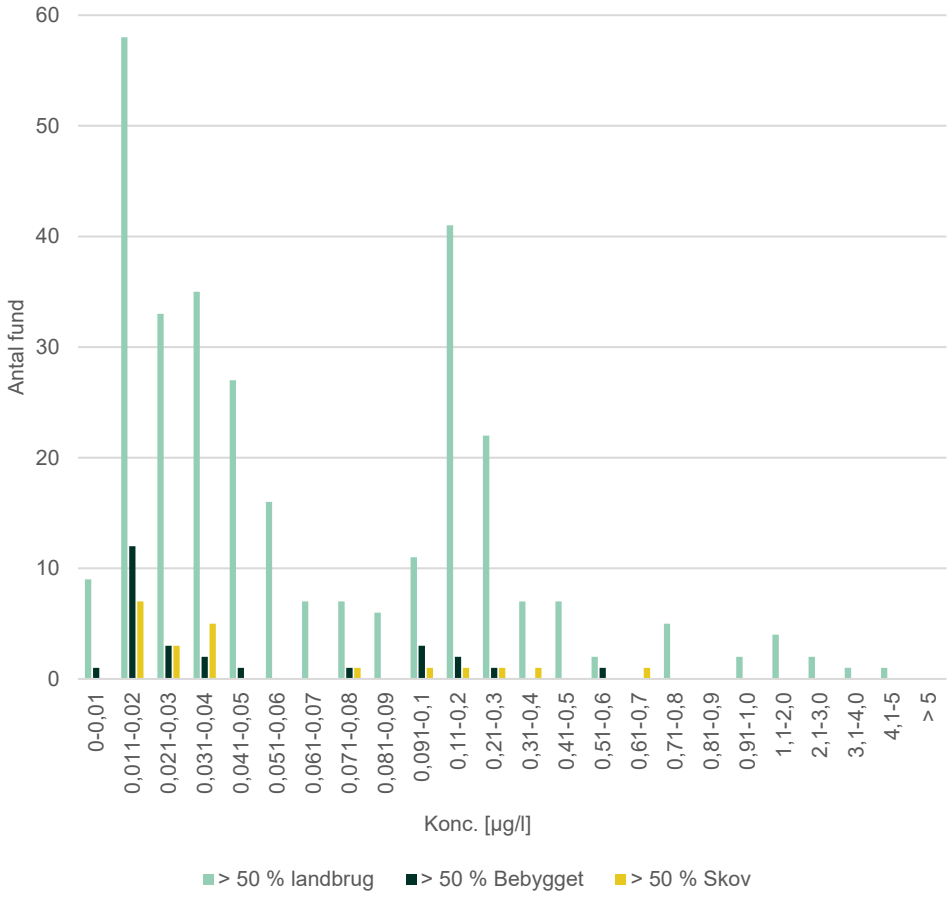
Ler	Ingen fund	Fund	Fund > 0,1 µg/l	Min	Maks	Middel	Median
				µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
CGA 108906	64	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
CGA 62826	64	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Chlorthalonilamid sulfonsyre R417888	10	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Desphenyl chloridazon	19	15	7	0,01	3,10	0,59	0,09
Methyl-desphenyl-chloridazon	29	5	5	0,01	0,90	0,41	0,27
Dimethachlor ESA	6	1	0	0,02	0,02	0,02	0,02
Metalaxyl	64	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00
N,N-Dimethylsulfamid	7	9	2	0,01	0,22	0,09	0,08
Glyphosat	448	9	2	0,01	0,43	0,11	0,05
Bentazon	452	50	21	0,01	0,91	0,20	0,09
Dichlorprop/MCPP	924	0	0	0,00	0,00	0,00	0,00

7. Fund i forhold til arealanvendelsen

GEUS har leveret datasættet med pesticider i boringskontrollen (BK) og GRUMO, som har været anvendt i deres del af projektet. Derudover har de leveret et datasæt med arealanvendelse (stammer fra projektet med tilstandsvurderingen), hvor arealanvendelserne er opgivet som %areal i en radius af 250 m omkring boringen. Det skal bemærkes, at det er den nuværende arealanvendelse, hvor en del bebyggede områder og skovområder fx tidligere har været landbrug. Kategorien landbrug dækker over både "intensivt+udefineret" og "ekstensivt". Datagrundlaget har dog ikke været tilstrækkeligt til at se på de to landbrugskategorier hver for sig.

7.1 Hyppighed af fund af DPC og DMS i forhold til arealanvendelsen

Der er foretaget en databehandling for DPC og DMS på de arealanvendelser, hvor der er tilstrækkelige data hertil.



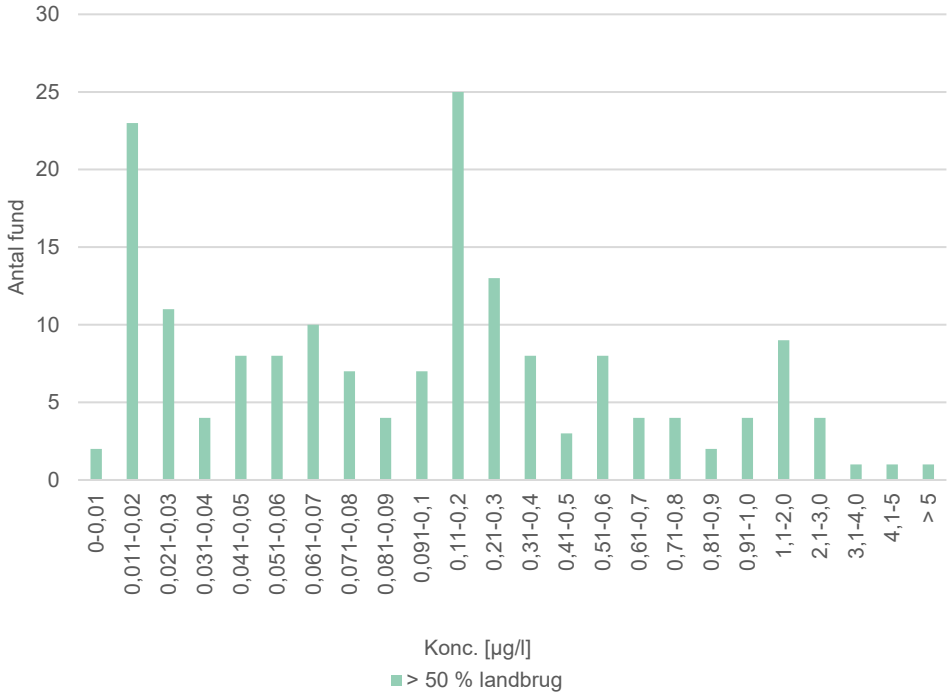
FIGUR 7.1 Boringskontrol og fund med DPC (Landbrug 303 fund, bebygget 27 fund og skov 21 fund)

TABEL 12 Boringskontrol og fund med DPC i % fund

Konc	> 50 % land-brug	> 50 % Bebygget	> 50 % Skov
0-0,01 µg/l	3%	4%	0%
0,011-0,02 µg/l	19%	44%	33%
0,021-0,03 µg/l	11%	11%	14%
0,031-0,04 µg/l	12%	7%	24%
0,041-0,05 µg/l	9%	4%	0%
0,051-0,06 µg/l	5%	0%	0%
0,061-0,07 µg/l	2%	0%	0%
0,071-0,08 µg/l	2%	4%	5%
0,081-0,09 µg/l	2%	0%	0%
0,091-0,1 µg/l	4%	11%	5%
0,11-0,2 µg/l	14%	7%	5%
0,21-0,3 µg/l	7%	4%	5%
0,31-0,4 µg/l	2%	0%	5%
0,41-0,5 µg/l	2%	0%	0%
0,51-0,6 µg/l	1%	4%	0%
0,61-0,7 µg/l	0%	0%	5%
0,71-0,8 µg/l	2%	0%	0%
0,81-0,9 µg/l	0%	0%	0%
0,91-1,0 µg/l	1%	0%	0%
1,1-2,0 µg/l	1%	0%	0%
2,1-3,0 µg/l	1%	0%	0%
3,1-4,0 µg/l	0%	0%	0%
4,1-5 µg/l	0%	0%	0%
> 5 µg/l	0%	0%	0%

TABEL 13 Boringskontrol og fund med DPC i koncentrationsniveauer

Konc	> 50 % landbrug	> 50 % Bebygget	> 50 % Skov
Maks	4,2 µg/l	0,55 µg/l	0,66 µg/l
Middel	0,17 µg/l	0,069 µg/l	0,093 µg/l
Min	0,010 µg/l	0,010 µg/l	0,012 µg/l
Median	0,050 µg/l	0,028 µg/l	0,031 µg/l



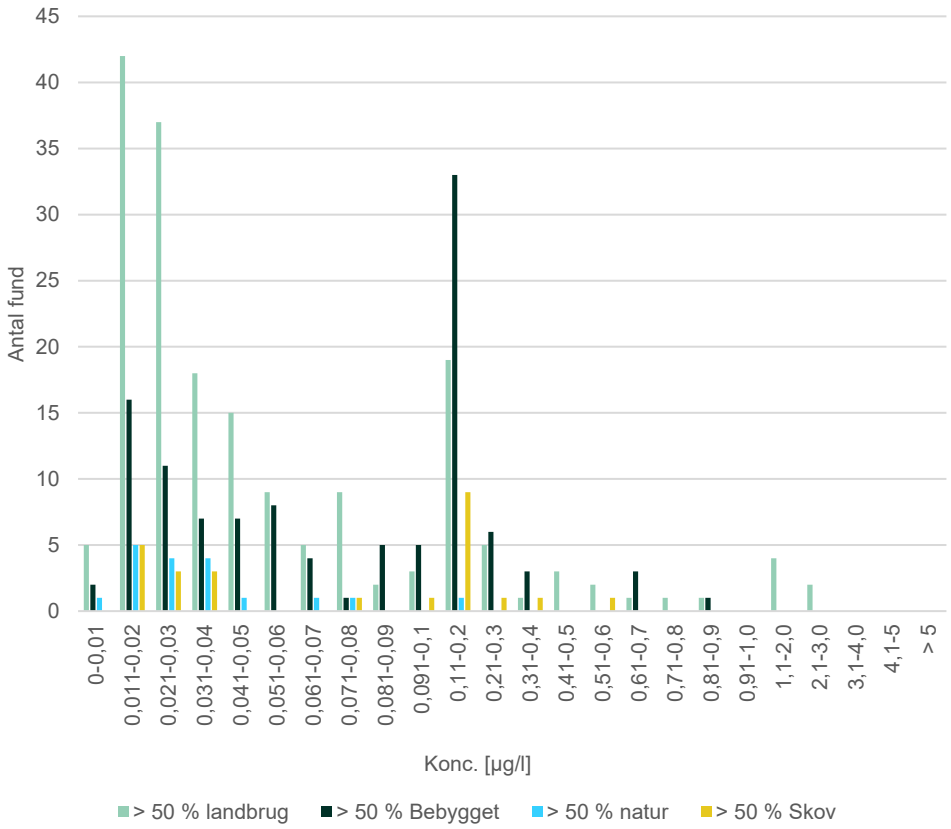
FIGUR 7.2 GRUMO og fund med DPC (Landbrug 171 fund)

TABEL 14 GRUMO og fund med DPC i % fund

Konc	> 50 % landbrug
0-0,01 µg/l	1%
0,011-0,02 µg/l	13%
0,021-0,03 µg/l	6%
0,031-0,04 µg/l	2%
0,041-0,05 µg/l	5%
0,051-0,06 µg/l	5%
0,061-0,07 µg/l	6%
0,071-0,08 µg/l	4%
0,081-0,09 µg/l	2%
0,091-0,1 µg/l	4%
0,11-0,2 µg/l	15%
0,21-0,3 µg/l	8%
0,31-0,4 µg/l	5%
0,41-0,5 µg/l	2%
0,51-0,6 µg/l	5%
0,61-0,7 µg/l	2%
0,71-0,8 µg/l	2%
0,81-0,9 µg/l	1%
0,91-1,0 µg/l	2%
1,1-2,0 µg/l	5%
2,1-3,0 µg/l	2%
3,1-4,0 µg/l	1%
4,1-5 µg/l	1%
> 5 µg/l	1%

TABEL 15 GRUMO og fund med DPC i koncentrationsniveauer

Konc	> 50 % landbrug
Maks	5,8 µg/l
Middel	0,40 µg/l
Min	0,01 µg/l
Median	0,11 µg/l



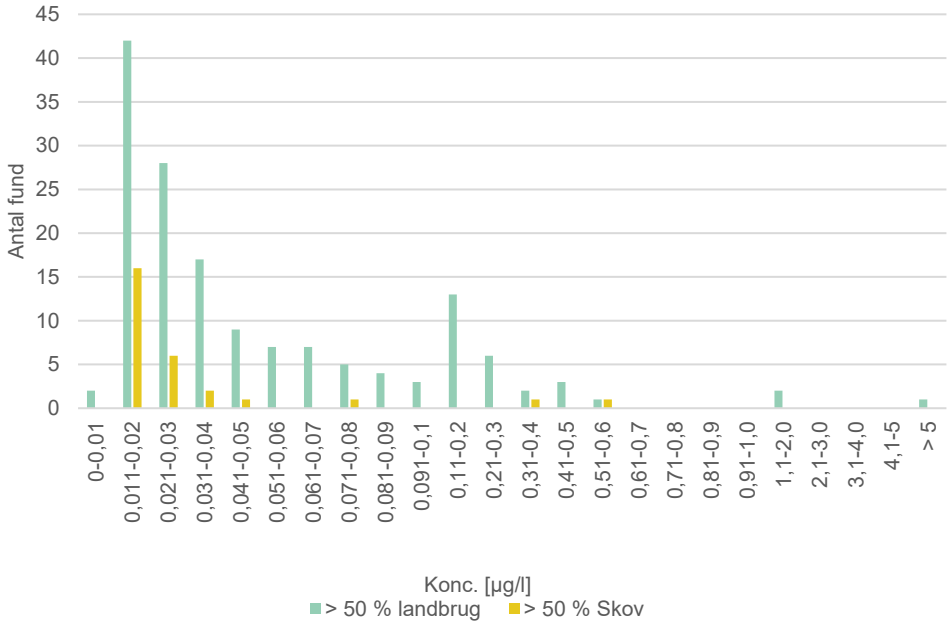
FIGUR 7.3 Boringskontrol og fund med DMS (Landbrug 184 fund, bebygget 112 fund, natur 18 fund og skov 25 fund)

TABEL 16 BK og fund med DMS i % fund

Konc	> 50 % land-brug	> 50 % Be-bygget	> 50 % natur	> 50 % Skov
0-0,01 µg/l	3%	2%	6%	0%
0,011-0,02 µg/l	23%	14%	28%	20%
0,021-0,03 µg/l	20%	10%	22%	12%
0,031-0,04 µg/l	10%	6%	22%	12%
0,041-0,05 µg/l	8%	6%	6%	0%
0,051-0,06 µg/l	5%	7%	0%	0%
0,061-0,07 µg/l	3%	4%	6%	0%
0,071-0,08 µg/l	5%	1%	6%	4%
0,081-0,09 µg/l	1%	4%	0%	0%
0,091-0,1 µg/l	2%	4%	0%	4%
0,11-0,2 µg/l	10%	29%	6%	36%
0,21-0,3 µg/l	3%	5%	0%	4%
0,31-0,4 µg/l	1%	3%	0%	4%
0,41-0,5 µg/l	2%	0%	0%	0%
0,51-0,6 µg/l	1%	0%	0%	4%
0,61-0,7 µg/l	1%	3%	0%	0%
0,71-0,8 µg/l	1%	0%	0%	0%
0,81-0,9 µg/l	1%	1%	0%	0%
0,91-1,0 µg/l	0%	0%	0%	0%
1,1-2,0 µg/l	2%	0%	0%	0%
2,1-3,0 µg/l	1%	0%	0%	0%
3,1-4,0 µg/l	0%	0%	0%	0%
4,1-5 µg/l	0%	0%	0%	0%
> 5 µg/l	0%	0%	0%	0%

TABEL 17 BK og fund med DMS i koncentrationsniveauer

Konc	> 50 % land-brug	> 50 % Bebyg-get	> 50 % natur	> 50 % Skov
Maks	2,2 µg/l	0,82 µg/l	0,14 µg/l	0,57 µg/l
Middel	0,13 µg/l	0,12 µg/l	0,04 µg/l	0,12 µg/l
Min	0,01 µg/l	0,01 µg/l	0,01 µg/l	0,01 µg/l
Median	0,04 µg/l	0,08 µg/l	0,03 µg/l	0,10 µg/l



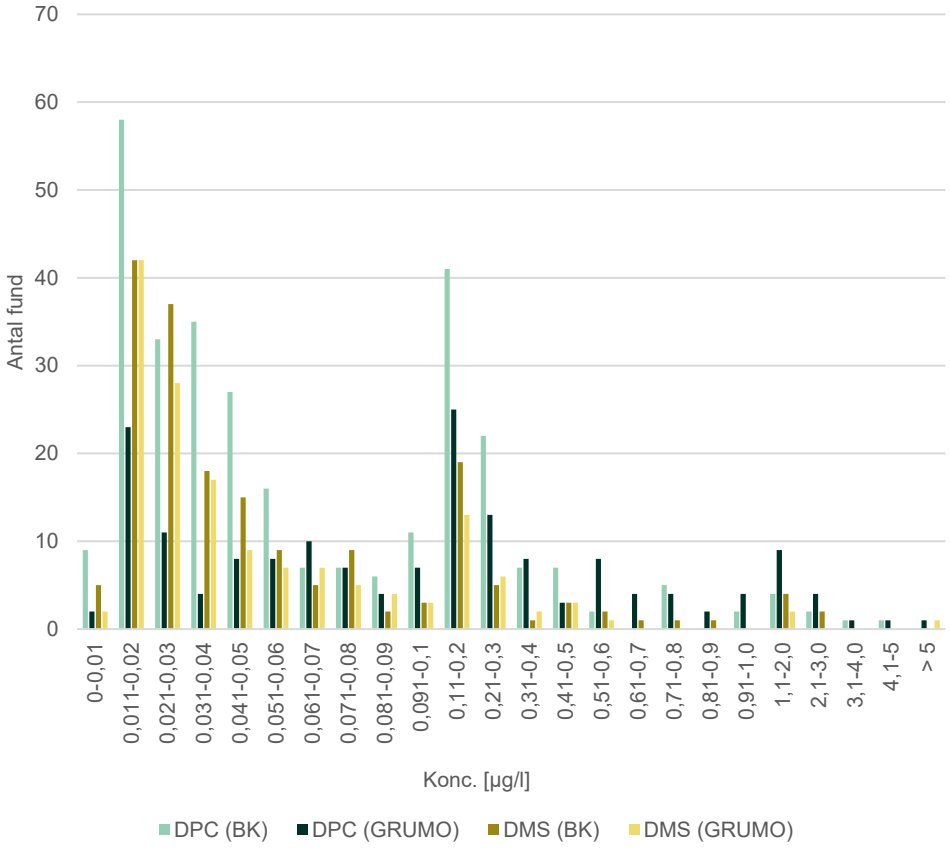
FIGUR 7.4GRUMO og fund med DMS (Landbrug 152 fund og skov 27 fund)

TABEL 18 GRUMO og fund med DMS i % fund

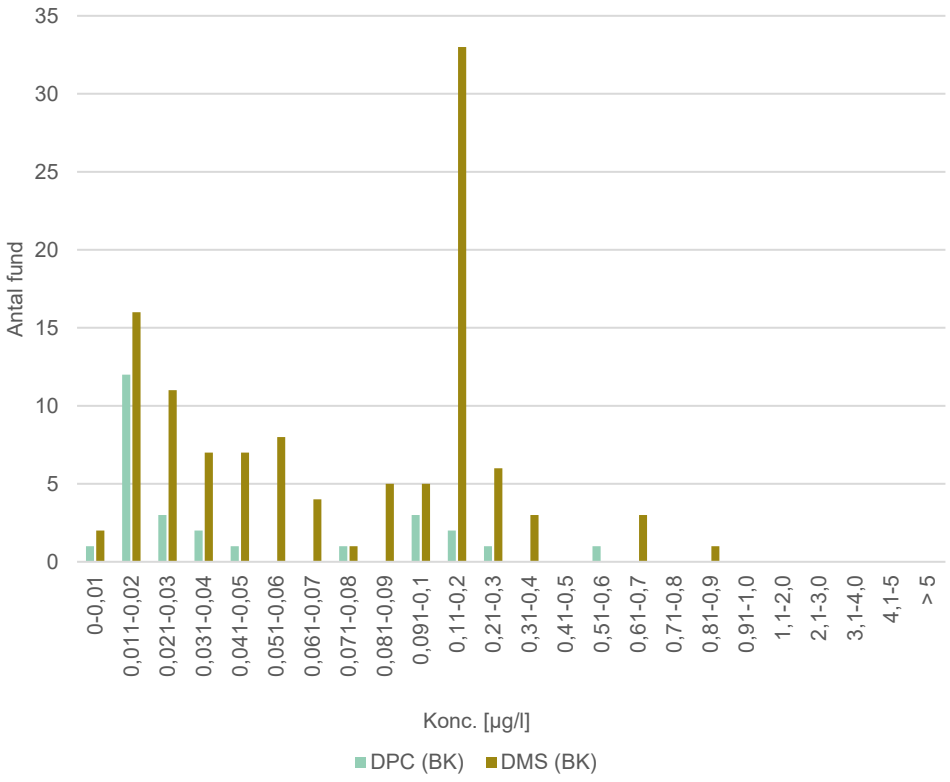
Konc	> 50 % landbrug	> 50 % Skov
0-0,01 µg/l	1%	0%
0,011-0,02 µg/l	28%	57%
0,021-0,03 µg/l	18%	21%
0,031-0,04 µg/l	11%	7%
0,041-0,05 µg/l	6%	4%
0,051-0,06 µg/l	5%	0%
0,061-0,07 µg/l	5%	0%
0,071-0,08 µg/l	3%	4%
0,081-0,09 µg/l	3%	0%
0,091-0,1 µg/l	2%	0%
0,11-0,2 µg/l	9%	0%
0,21-0,3 µg/l	4%	0%
0,31-0,4 µg/l	1%	4%
0,41-0,5 µg/l	2%	0%
0,51-0,6 µg/l	1%	4%
0,61-0,7 µg/l	0%	0%
0,71-0,8 µg/l	0%	0%
0,81-0,9 µg/l	0%	0%
0,91-1,0 µg/l	0%	0%
1,1-2,0 µg/l	1%	0%
2,1-3,0 µg/l	0%	0%
3,1-4,0 µg/l	0%	0%
4,1-5 µg/l	0%	0%
> 5 µg/l	1%	0%

TABEL 19 GRUMO og fund med DMS i koncentrationsniveauer

Konc	> 50 % landbrug	> 50 % Skov
Maks	6,1 µg/l	0,58 µg/l
Middel	0,12 µg/l	0,05 µg/l
Min	0,01 µg/l	0,01 µg/l
Median	0,03 µg/l	0,02 µg/l



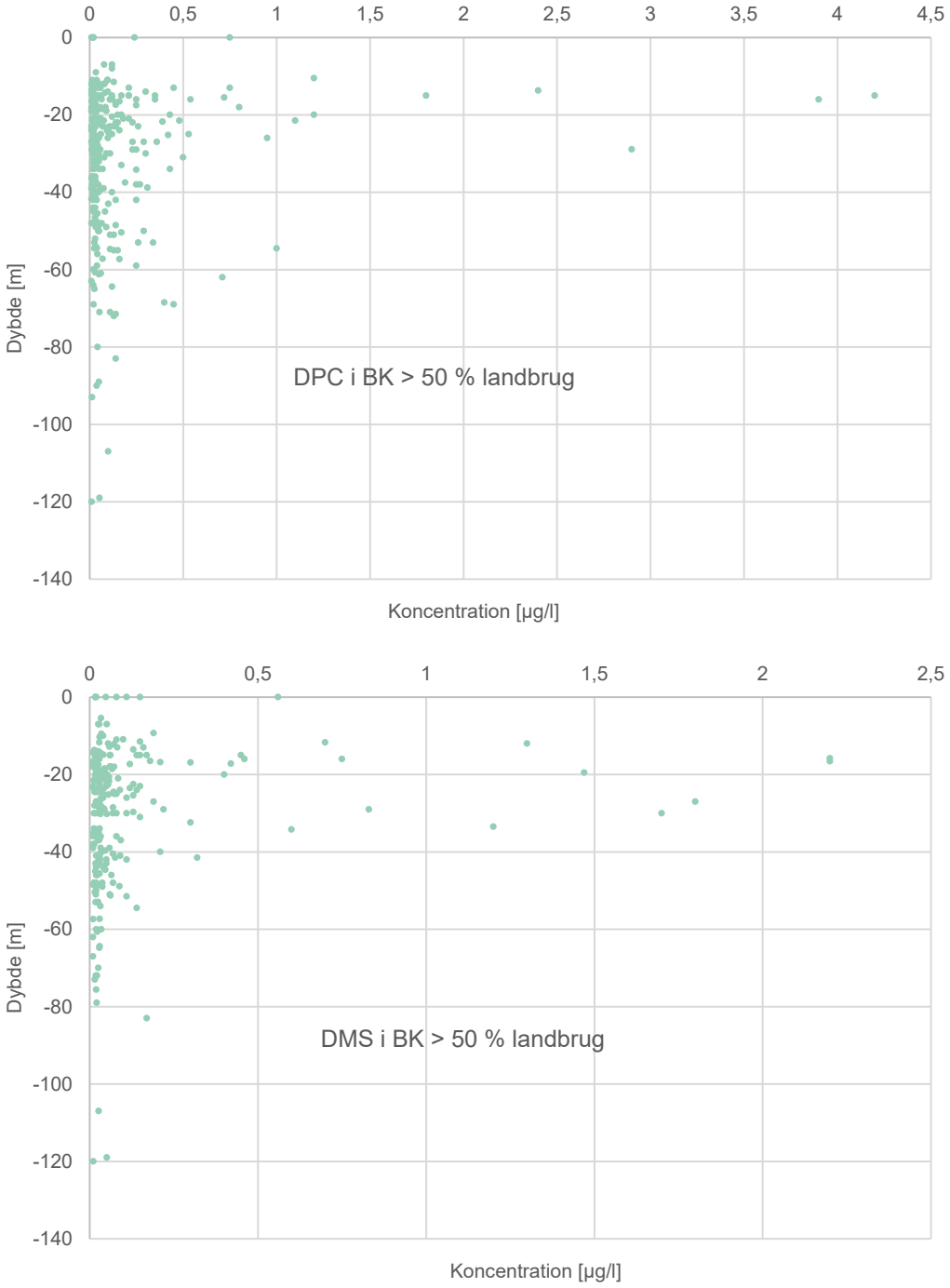
FIGUR 7.5 Fund og arealanvendelse > 50 % landbrug



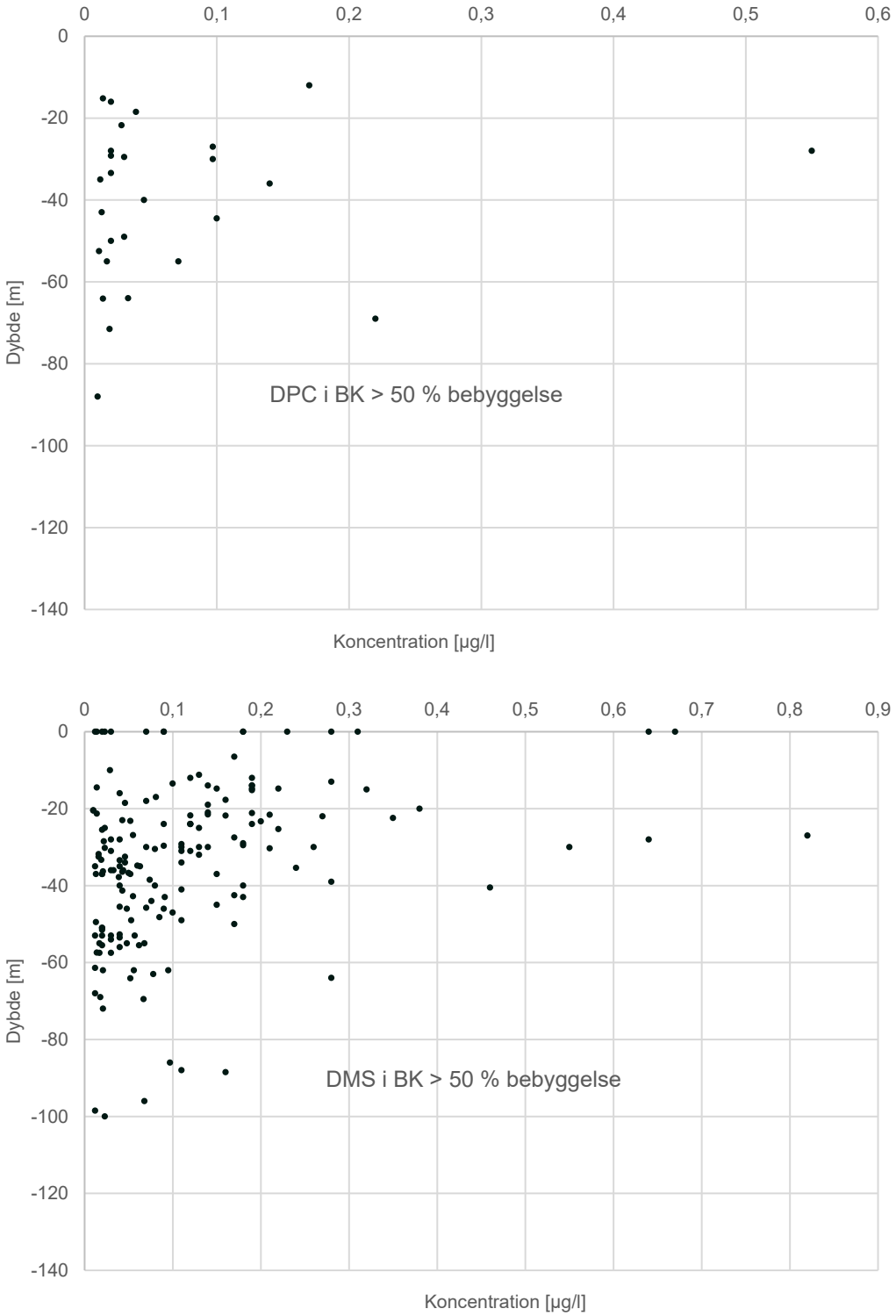
FIGUR 7.6 Fund og arealanvendelse > 50 % bebyggelse

7.2 Fund af DPC og DMS i dybden i forhold til arealanvendelsen

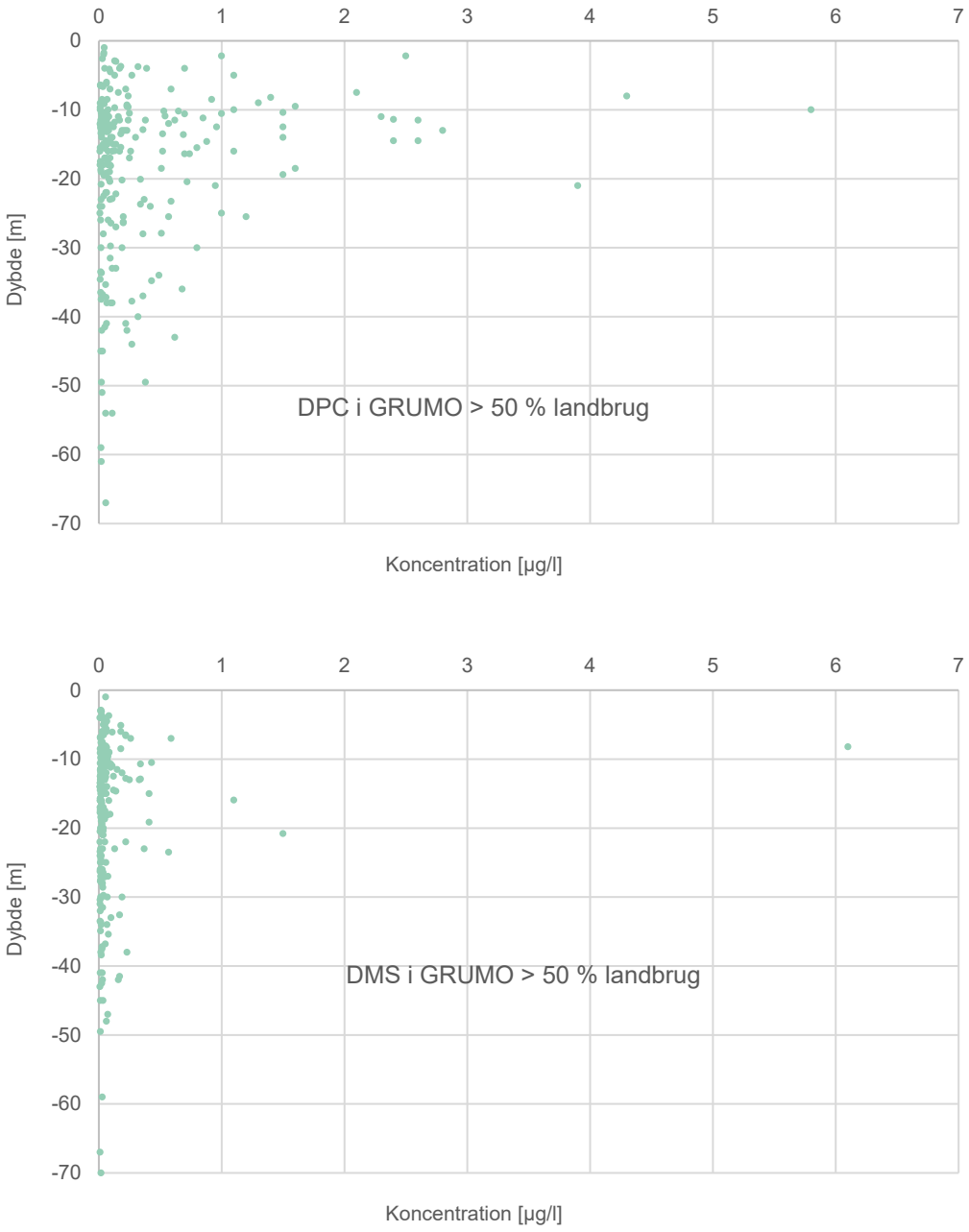
GEUS har ligeledes leveret et udtræk af fund i forhold til dybden i indvindingsboringer og GRUMO boringer. Dette datasæt er ligeledes koblet med arealanvendelsen fra tilstandsvurderingen.



FIGUR 7.7 Fund og arealanvendelse > 50 % landbrug i forhold til dybden i indvindingsboringer. DPC øverst og DMS nederst.



FIGUR 7.8 Fund og arealanvendelse > 50 % bebyggelse i forhold til dybden i indvindingsboringer. DPC øverst og DMS nederst.



FIGUR 7.9 Fund og arealanvendelse > 50 % landbrug i forhold til dybden i GRUMO boringer. DPC øverst og DMS nederst.

Appendiks 4 Udvælgelse af parameterfunktioner og koncentrationer

Annika S. Fjordbøge

Danmarks Tekniske Universitet
2021

Indhold

1.	**Stofparametre**	**4**
1.1	Nedbrydning	4
1.2	Sorption	5
1.3	Udvælgelse af stofparametre til modellen	6
2.	**Inputfunktioner**	**8**
2.1	Punktkilder	8
2.2	Fladekilder	8
3.	**Inputkoncentrationer**	**12**
3.1	Punktkilder	12
3.2	Fladekilder	13
3.2.1	Bentazon	14
3.2.2	Glyphosat	14
3.2.3	MCPP	15
3.2.4	Tolylfluanid og metabolitter	15
3.2.5	Chloridazon og metabolitter	16
3.2.6	Dimethachlor og metabolitter	17
3.2.7	Chlorothalonil og metabolit	17
3.2.8	Metalaxyl og metabolitter	18
3.2.9	Samlet oversigt	19
4.	**Referencer**	**20**

1. Stofparametre

Stofgennemgangen af de forskellige pesticider og metabolitter i TABEL 1 viser, at der er en mangel på videnskabelige publikationer med nedbrydningsrater og sorption af stofferne under forhold der er relevante for grundvandsmagasiner.

Data fra pesticiddatabasen (PPDB) henviser i meget høj grad til data fra EFSA (European Food Safety Authority), hvor der er en fokus på de øvre umættede aerobe lag (pløjelag) rige på organisk materiale og mikroorganismer, samt generelt temperaturer omkring 20°C.

TABEL 1. Stofegenskaber for udvalgte stoffer (Appendiks 1).

Pesticid/metabolit	CAS-nr	Molvægt (g/mol)	Opløselighed (mg/l)	Log Kow	Densitet (g/ml)
Dimethachlor	50563-36-5	255,74	2300	2,17	1,23
Dimethachlor ESA	-	323	-	-	-
Dimethachlor OA	-	251	-	-	-
Chloridazon	1698-60-8	221,6	422	1,19	1,51
DPC	-	145,55	6531	-0,26	1,79
MDPC	-	159,57	7300	-1,38; 0,33	1,55
Tolylfluanid	731-27-1	347,27	0,9	3,9	1,52
DMST	66840-71-9	214,29	-	-	1,26
DMS	22504-72-9	124,16	173	0,53; -0,98	-
Chlorothalonil	1897-45-6	265,91	0,81	2,94	1,74
R417888	-	-	18000	-0,7	-
Metalaxyl	57837-19-1	279,33	8400	1,75	1,2
Metalaxyl-M	70630-17-0	279,33	26000	1,71	1,13
CGA62826	87764-37-2	265,3	-	-	1,18
CGA108906	-	-	-	-	-
Bentazon	25057-89-0	240,3	7112	-0,46	1,41
Glyphosat	1071-83-6	169,1	100000	-6,28	1,71
MCPP	7085-19-0	214,65	250000	-0,19	1,37

1.1 Nedbrydning

I mangel på mere egnede data for nedbrydningen af stofferne i grundvandet er der taget udgangspunkt i den gennemsnitlige DT_{50} i aerob jord (EFSA). DT_{50} er halveringstiden, under antagelse af første ordens nedbrydning, der for de fleste stoffer kun er undersøgt ved aerob nedbrydning i laboratoriet (20°C) for jorde med et højt organisk kulstof indhold (pløjelaget). For enkelte stoffer (chloridazon, chlorothalonil, Metalaxyl-M og CGA62826) er der desuden feltdata, der alle falder indenfor intervallet for laboratoriedata (TABEL 2). Enkelte stoffer har ingen nedbrydningsdata tilknyttet i EFSA's rapporter (Metalaxyl, CGA108906 og DMS), hvor der er anvendt data direkte fra PPDB for Metalaxyl og fra ECHA (European Chemicals Agency) for DMS, mens det for CGA108906 ikke har været muligt at indhente data, hvormed det antages, at CGA108906 enten ikke nedbrydes.

TABEL 2. Gennemsnitlig nedbrydning (DT_{50}) for de udvalgte stoffer i pløjelaget (højt organisk kulstof og 20°C), samt intervallet [] gennemsnittet er taget indenfor.

Pesticid/metabolit	DT50 aerob jord (dage)
Dimethachlor	8,4 [3,3-20]
Dimethachlor ESA	16 [11-23]
Dimethachlor OA	51 [6,8-254]
Chloridazon	81 [8,6-188]
DPC	106 [80-132]
MDPC	144 [118-170]
Tolylfluanid	1,8 [0,5-2,6]
DMST	3,5 [1,3-6,7]
DMS	699
Chlorothalonil	3,5 [0,3-19]
R417888	474 [62->1000]
Metalaxyl	36
Metalaxyl-M	15 [3,3-73]
CGA62826	65 [4,2-200]
CGA108906	0
Bentazon	27 [9,6-49]
Glyphosat	16 [1,0-68]
MCPP	8 [6-10]

De i aerobe halveringstider for nedbrydningen angivet i TABEL 2 er dog ikke direkte anvendelige til modellering i grundvandsmagasiner, da de vil give en betydelig overestimering af nedbrydningen. For at imødekomme dette problem er nedbrydningen reduceret 2 størrelsesordener i forhold til nedbrydningen i pløjelaget, da der typisk er 2-3 størrelsesordener færre mikroorganismer i magasinet (f.eks. Bone & Balkwill, 1988), samt koldere. Dette udgør en øvre grænse for forventet nedbrydning, mens der desuden altid er medtaget et scenarie uden nedbrydning.

For enkelte stoffer (chloridazon, chlorothalonil) er der også lavet anaerobe nedbrydningsforsøg. Hvor chloridazon nedbrydes 6 gange langsommere end aerobt og nedbrydningen af chlorothalonil er sammenlignelig under begge forhold (EFSA). På grund af det meget begrænsede datagrundlag antages det, at der ikke sker anaerob nedbrydning.

1.2 Sorption

For sorption er der i EFSA's reviews langt hyppigere angivet en Freundlich fordelingskoefficient for jord/vand (K_f) end en lineær fordelingskoefficient for jord/vand (K_d). På samme måde er der langt oftere angivet en Freundlich fordelingskoefficient for organisk kulstof/vand ($K_{f\,oc}$) end en lineær fordelingskoefficient for organisk kulstof/vand (K_{oc}). I det tilfælde hvor der er bestemt både K_f og K_d for det samme stof, da ligger værdierne indenfor en faktor 2. For Freundlich isotermerne er de fleste 1/n værdier desuden omkring 0,9 (så relativt tæt på 1 og dermed linearitet). Under de relativt lave koncentrationer i grundvandsmagasinet, og med den variation der er på data, vurderes det at være en mindre fejlkilde at antage, at $K_{f\,oc}$ kan bruges på lige fod med K_{oc}. Fundne $K_{oc}/K_{f\,oc}$ er givet i TABEL 3.

TABEL 3. Gennemsnitlig sorption ($K_{oc}/K_{f\,oc}$) for de udvalgte stoffer, samt intervallet [] gennemsnittet er taget indenfor.

Pesticid/metabolit	Koc / Kf oc (l/kg)
Dimethachlor	70 [30-128]
Dimethachlor ESA	3,7 [3,4-4,0]
Dimethachlor OA	0
Chloridazon	199 [89-340]
DPC	50 [29-74/200]
MDPC	92 [27-216]
Tolylfluanid	2220
DMST	76 [56-118]
DMS	0
Chlorothalonil	2500 [330-7000]
R417888	9,9 [4,6-17]
Metalaxyl	162
Metalaxyl-M	79 [20-570]
CGA62826	20 [3-72]
CGA108906	20
Bentazon	60 [3-176]
Glyphosat	15400 [880-60000]
MCPP	60 [12-167]

For tolylfluanid er der af EFSA angivet en estimeret værdi, da sorptionen er så høj, at det vurderes, at sorptionsforsøg ikke er nødvendige. For DMS er der derimod ingen data er givet. For DMS er K_{oc} sat til nul, da der ifølge ECHA er så lav sorption at K_{oc} ikke kan bestemmes. Der er på en lokalitet i Marbæk bestemt meget beskedne K_d værdier på 0,003-0,03 l/kg i sandmagasinet, 0,005-0,06 l/kg for moræneleren og ingen målbar sorption for kalken (Frederiksen, 2021). For Metalaxyl er der som for nedbrydningen anvendt data direkte fra PPDB. For CGA108906 er der ingen data fundet, men en beregning i EPI suiteTM baseret på strukturen giver en K_{oc} værdi lignende den for CGA62826.
For DPC er der for sand og moræneler (Sjælland/Lolland) beregnet en K_{oc} værdi på ca. 200 l/kg (Nielsen, 2021), hvilket er højere end det der findes i EFSA/PPDB.
Da sorptionsdata, ligesom nedbrydningsdata, langt overvejende er indhentet fra det mere kulstofrige øvre jordlag (OC 0.5-25%, typisk 1-2 %), så anvendes $K_{oc}/K_{f\,oc}$ værdierne sammen med en teoretisk foc værdi (0.001) som er typisk for sandmagasiner. Dermed udregnes en K_d værdi til anvendelse ved modellering af sandmagasinet. For ler og kalk anvendes en K_d der er henholdsvis 2 gange større (Christiansen et al. 2019) og 3 gange mindre end i sandmagasinet.

1.3 Udvælgelse af stofparametre til modellen

De fundne stofparametre viser en betydelig variation og en eksakt værdi kan ikke fastlægges. For at overskueliggøre antallet af simuleringer i modelleringen, grupperes stofferne i forhold til lignende nedbrydning og sorption. Dette resulterer i de i TABEL 4 anførte afrundede parametre til modellen. Metalaxyl og metalaxyl-M har lignende stofegenskaber, også for nedbrydning og sorption, så stofferne er behandlet som ét stof ”metalaxyl (-M)”.

TABEL 4. Sorption (K_d) i forskellig geologi (ler, sand og kalk) og nedbrydning (k_1) under aerobe forhold for de udvalgte stoffer.

Pesticid/metabolit	k1 (d-1)	Kd (ler) (l/kg)	Kd (sand) (l/kg)	Kd (kalk) (l/kg)	Anvendelsesperiode
Bentazone	0	0,2	0,1	0,03	1974-
MCPP	0,002 / 0	0,2	0,1	0,03	1959-1996
Glyphosate	0,0002 / 0	30	15	5	1975-
Tolylfluanid	0,002 / 0	5	2,5	0,8	1973-2007
DMST	0,002 / 0	0,2	0,1	0,03	1973-2007
DMS	0,00001 / 0	0	0	0	1966-2007
Dimethachlor	0,002 / 0	0,2	0,1	0,03	1981-1990
Dimethachlor ESA	0,0002 / 0	0,02	0,01	0,003	1981-1990
Dimethachlor OA	0,0002 / 0	0,02	0,01	0,003	1981-1990
Chloridazon	0,00007 / 0	0,2	0,1	0,03	1964-1996
DPC	0,00007 / 0	0,2	0,1	0,03	1964-1996
MDPC	0,00007 / 0	0,2	0,1	0,03	1964-1996
Chlorothalonil	0,002 / 0	5	2,5	0,8	1982-2000
R417888	0,00001 / 0	0	0	0	1982-2000
Metalaxyl (-M)	0,0002 / 0	0,2	0,1	0,03	1981-2016
CGA 62826	0,0002 / 0	0,02	0,01	0,003	1981-2016
CGA 108906	0	0,02	0,01	0,003	1981-2016

2. Inputfunktioner

Der skal for de enkelte stoffer fastlægges en inputfunktion for både fladekilder og punktkilder. Inputfunktionerne er baseret på slagsår for de enkelte stoffer (anvendelsesperiode), regulering i anvendelsen og for fladekilderne desuden typiske fald i koncentrationer efter stop af anvendelse (Riedo et al. 2021).

2.1 Punktkilder

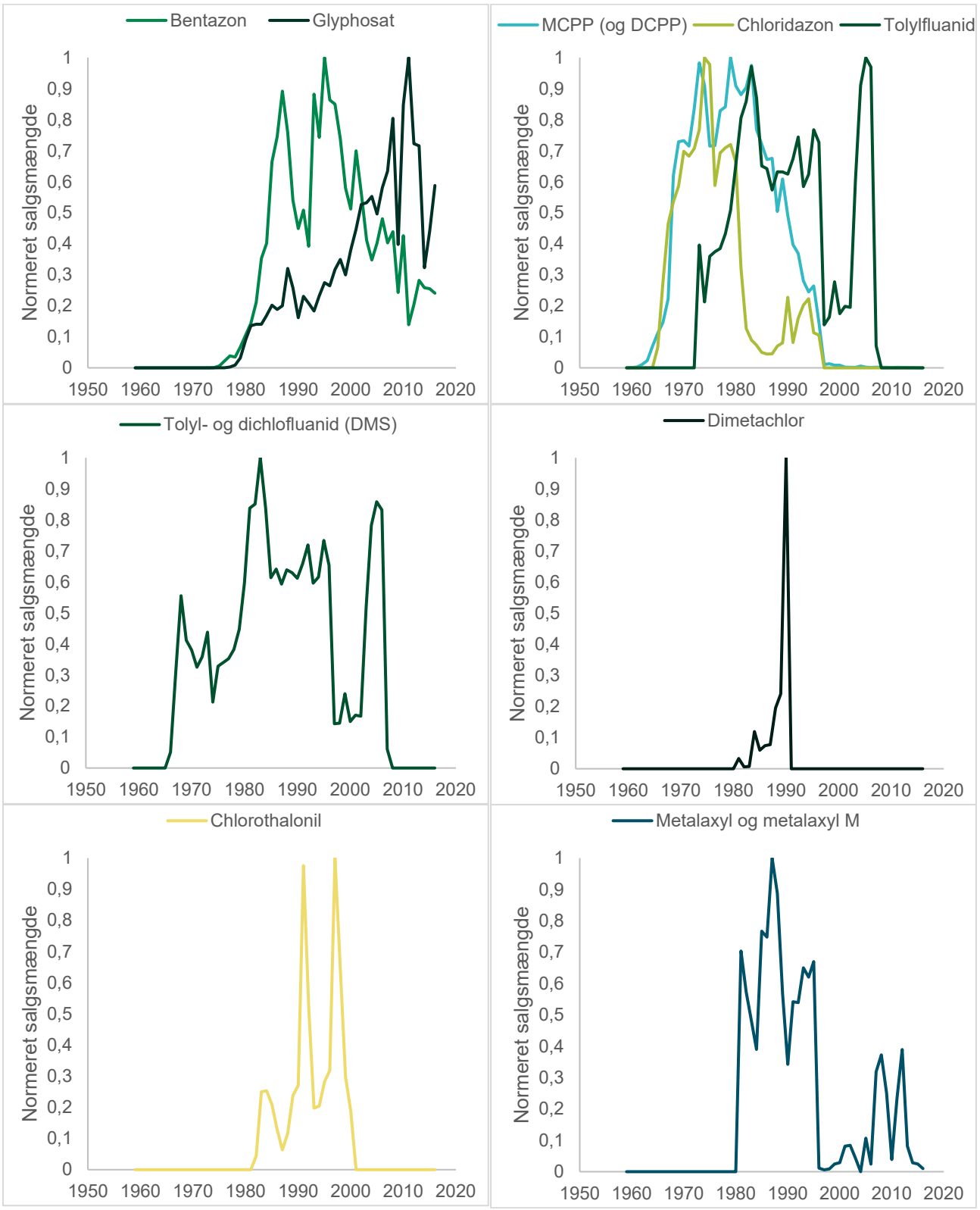
I det tidligere projekt (Tuxen et al. 2013) blev der for punktkilderne anvendt en konstant koncentration, der startede fem år efter pesticidet blev taget i anvendelse, dette pga. transport igennem dem umættede zone. En tilsvarende inputfunktion anvendes for stofferne denne gang. Det er overvejet hvorvidt koncentrationen burde være svagt aftagende i takt med forureningen udvaskes fra eller nedbrydes i kilden. Det er dog svært at sætte en rate på dette, og for de kilde der udgør et problem er erfaringen at dette sker meget langsomt. For de tre stoffer der var inkluderet i 2013 (MCPP, bentazon og glyphosat) er punktkildekoncentrationerne stadig på nogenlunde samme niveau (baseline og maksimum). Det har desuden været overvejet, om der burde være en yderligere forsinkelse på transporten af nedbrydningsprodukter i den umættede zone, da disse skal dannes først. Det er dog vurderet, at de fleste af moderstofferne potentielt nedbrydes ret hurtigt under aerobe forhold, og da nedbrydningsprodukterne desuden generelt sorberer mindre vil de, når dannet, transporteres hurtigere. For metalaxyl, som er mellem de langsommere nedbrydelige (relativt), bliver nedbrydningsproduktet CGA 108906 f.eks. detekteret i grundvandet under en af VAP markerne (Jyndevad, sandet) 6½ år efter anvendelsen på marken (Rosenbom et al. 2021).

2.2 Fladekilder

For fladekilderne er der taget udgangspunkt i salgsstatistikken (anvendelsesperioden). Det har været overvejet i hvor høj/detaljeret grad inputfunktionerne bør følge salgsstatikken. Det er tydeligt, at en for detaljeret inputfunktion ikke kan relateres til specifikke inputkoncentrationer, da disse for de fleste stoffer ikke er målt under anvendelsesperioden. Det er derfor ønskeligt, at anvende så simpel en inputfunktion som muligt, så en tilvejebragt koncentration kan relateres til et plateau niveau. Derudover reflekterer en stigning i den solgte mængde ikke direkte en stigning i koncentrationen under en specifik fladekilde/mark, men nærmere en mere udbredt anvendelse over et større areal. For stoffer med biocidanvendelse er det desuden problematisk, at det ikke er alle hovedanvendelser der er registreret, samt at bidraget fra anvendelse som hhv. sprøjtemiddel og biocid (behandlede træoverflader) er svært at adskille. De følgende beskrivelser af fladekilder inkluderer ikke anvendelse som biocider i f.eks. træbeskyttelse (diffus kilde fra byområde).

Ens for de fleste af stofferne er, at salget stiger relativt hurtigt, finder et mere eller mindre stabilt niveau, og falder hurtigt igen ved forbud (jf. FIGUR 1). Alle stofferne har diverse udsving i salget, og nogle et lidt andet forløb end det bekrevne. For glyphosat sker der f.eks. en meget gradvis stigning i salget de første 25-30 år, mens der for bentazon sker et gradvis fald efter reguleringen i 1995/97, hvor doseringen blev nedjusteret (ca. 2/3 af tidligere). For chloridazon og metalaxyl/metalaxyl M er der indledningsvist et forløb der mindre om de andre stoffer, men sidst i perioden falder salget til et betydeligt lavere niveau i en årrække før salget helt ophører. For metalaxyl reflekterer dette delvist et skift fra metalaxyl (1981-2003) til metalaxyl M (2002-2016). Desuden sker der en nedjustering af doseringen (ca. 1/5 af tidligere) (Brüsch et al. 2013). For bentazon og metalaxyl, hvor kurven reflekterer en ændring i dosering, så er det sandsynligt, at de lavere

salgstal resulterer i lavere koncentrationer der siver ned i grundvandet. For glyphosat og chloridazon, hvor der ikke sker ændring i dosering, er det eventuelt nærmere et udtryk for hvor udbredt stoffet anvendes.



FIGUR 1. Normeret salgsmængde for fokusstofferne

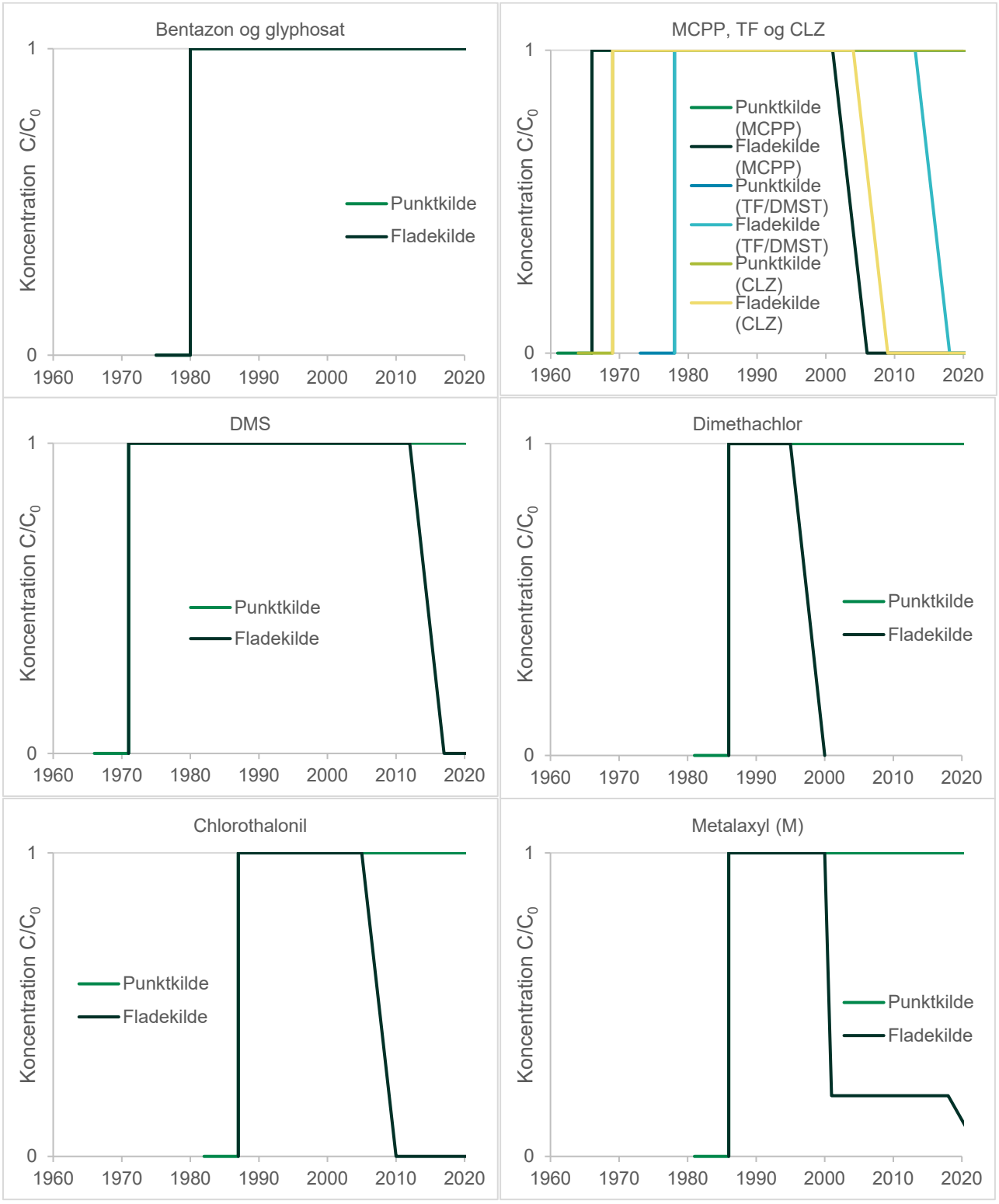
Som for punktkilderne er det antaget at der sker en forsinkelse (5 år) af stoftransporten i den umættede zone (både ved start og ophør af anvendelse). Efter forsinkelse ved anvendelsesstart sker der en umiddelbar stigning til et plateau niveau (inputkoncentration) som ved punktkilderne. Det er observeret, at der er en pulje af pesticid i pløjelaget, som falder betydeligt i de første år efter stop af anvendelses. Dette er f.eks. set for 46 pesticider (inkl. chloridazon og metalaxyl) ved omlægning til økologi (Riedo et al. 2021). Det er

tydeligt, at det største fald sker i løbet af de første fem år, hvorefter faldet er mere begrænset (men der fortsat er en mindre pulje i jorden). Inputfunktionerne er derfor sat til at have et lineært fald i koncentrationen over en fem årig periode efter ophør (og forsinkelse i den umættede zone). Det har været overvejet, om inputfunktionen for de stoffer, hvor der stadig ses et input fra den umættede zone (DMS og DPC), bør falde til et lavere niveau fremfor et totalt ophør i input. Efter de første modelleringsresultater, er det dog vurderet, at dette ikke vil have den store praktiske betydning i forhold til projektets formål med at skelne mellem pesticidkilder. Det antages desuden, at inputfunktionen for moderstof og metabolitter er den samme (som for punktkilderne). Her adskiller DMS sig fra de andre metabolitter ved at have to moderstoffer, og salget af dichlofluanid derfor også er inkluderet.

For at begrænse antallet af inputfunktioner (og dermed modelopsætninger) er der for nogle af stofferne lavet mindre afvigelse fra de ovenfor nævnte perioder. Bentazon og glyphosat er begge sat til at starte i 1975 (bentazon har et meget beskedent salg i 1974) og er forsat i brug, så de anvender samme inputfunktion. MCPP, chloridazon (DPC og MDPC), tolylfluanid (DMST) og metalaxyl (CGA62826 og CGA108906) har alle en lignende anvendelsesperiode (30-35 år) med et betydeligt salg (forskellige startsår). For at kunne anvende samme inputfunktion for disse fire stofgrupper er anvendelsesstart for MCPP sat til 1961 (begrænset salg i 1959-1960, og DCPP sælges først fra 1963), anvendelsesstop af chloridazon er sat til 1999 (reelt i 1996, men fortsat betydelig input af DPC retfærdiggør en lidt længere periode efter anvendelsesstop), anvendelsesstop for tolylfluanid er sat til 2008 i stedet for 2007, og anvendelsesstop for metalaxyl er sat til 2013 (begrænset salg 2014-2016).

For metalaxyl sker der dog en betydelig regulering i dosering, hvorved denne (og nedbrydningsprodukterne) desuden (hovedsageligt) modelleres med en inputsfunktion der knap halvvejs i anvendelsesperioden falder til en lavere koncentration (0,2 C/C0). DMS, dimethachlor (og metabolitter) og chlorothalonil (og metabolit) har deres egen inputfunktion. Inputfunktionerne for fokusstofferne ses af FIGUR 2.

Nogle af stofferne findes stadig i LOOP data, hvorved det har været diskuteret om disse også bør modellerres med en to-trin funktion eller en længere periode for det lineære fald. Dette drejer sig om DMS (median 0,4 µg/l; maksimum 2,4 µg/l) og DPC/MDPC (median 0,09 µg/l; maksimum 0,9-2,7 µg/l). De første scenario modelleringer viste dog, at det vil være svært at skelne mellem kilderne (flade/punkt) selv med de i FIGUR 2 definerede inputfunktioner (Appendiks 5). Det vurderes derfor hovedsageligt at være af betydning for den tidsmæssige udvikling i hvor længe der går før forureningen forsvinder fra boringerne (monitering og pumpe).



FIGUR 2. Inputfunktioner for fokusstofferne

3. Inputkoncentrationer

Der er indhentet data fra VAP, LOOP, GRUMO og boringskontrol, samt punktkildedata fra regionernes undersøgelser til fastlæggelse af inputkoncentrationer for de enkelte stoffer for både flade- og punktkilder.
Det er meget forskelligt hvor meget data der findes for de enkelte stoffer, hvilket selvfølgelig har en betydning for, hvor kvalificeret disse koncentrationer kan fastlægges.

3.1 Punktkilder

Punktkildedatasættet er delt i to. Et større datasæt med et bedre statistisk grundlag, men hvor punkter udenfor kilden også er inkluderet. Datasættet indeholder kun analyser hvor stofferne er påvist (ingen nul-prøver). Identifikation og fjernelse af prøver, som ikke repræsenterer punktkilder, er forsøgt ud fra regionernes metadata. De slettede prøver er prøver markeret som ikke-anvendelige af regionerne, som har bemærkningerne ”efter kulfilter 2” og ”indløb rensningsanlæg ”, og prøvetypen ”Oplandsundersøgelse” medmindre der er angivet en boringsplacering (”opstrøms”, ”ved kilden” eller ”nedstrøms”) (Appendiks 2). Et mindre datasæt, hvor der som udgangspunkt valgt lokaliteter med mere end 3 boringer (med fund). Herefter er der udvalgt max, min og middel for hver lokalitet og herefter igen max, min og middel på det samlede datasæt som input til moddeling på tværs af lokaliteterne (Appendiks 3).

Det større datasæt giver umiddelbart koncentrationer til den lave side pga. inklusion af opstrøms og nedstrøms boringer, der ikke direkte repræsenterer kildekoncentrationer. Det mindre datasæt virker mere repræsentativt for punktkilder, men har for nogle af stofferne et meget begrænset grundlag at regne f.eks. percentiler udfra. For at opnå både fordelen ved det større datasæt (statistik) og det mindre datasæt (repræsentativt) er minimum, middel og maksimum koncentrationer fra det mindre datasæt sammenlignet med percentilerne fra det større datasæt.

Absolut maksimum fra det mindre datasæt svarer generelt til maksimum fra det større datasæt (i få tilfælde 99 eller 95 percentilen). Maksimum fra det større datasæt anvendes derfor som maksimum for punktkildekoncentration (afrundede tal).

Middelværdier fra det mindre datasæt (middel ved mest forurenede lokaliteter og maksimum ved middel forurenede lokaliteter) svarer generelt til 95 percentilen fra det større datasæt (i nogle tilfælde kun 75 percentilen og i andre 99 percentilen). Baseline kunne derfor sættes til 95 percentilen for at repræsentere alle punktkilderne. Det er dog besluttet, at det er punktkilderne der udgør et problem som bør være i fokus, der anvendes derfor i stedet 99 percentilen fra det større datasæt (afrundede tal) som baseline for punktkildekoncentrationer. Der er ikke for alle stoffer tilstrækkelig data til at udregne 99 percentilen. For disse er skønnet en værdi mellem maksimum og den nærmeste udregnede percentil (50, 75 eller 95 percentilen).

Minimumværdier fra det mindre datasæt svarer generelt til 5 percentilen fra det større datasæt (i nogle tilfælde 25 percentilen). Begge disse har dog et relativt lavt niveau for alle stoffer (alle under 0,1 µg/l). Der anvendes derfor en konstant minimumsværdi på 0,1 µg/l for alle stoffer. Det vurderes dog, at minimumsværdien på ingen måde vil kunne skelnes fra et fladekilde bidrag, hvorfor den har begrænset praktisk betydning.

For enkelte pesticider (dimethachlor og chlorothalonil) er der fundet meget lave koncentrationer (og meget lave fundprocent), hvorved nedbrydningsprodukterne synes mere relevante, også for punktkilder. For disse to moderstoffer er baseline koncentrationen opjusteret til 1 µg/l og maksimum til 2 µg/l (for at adskille dem fra minimumskoncentrationen), men der er altså ikke forventet det store punktkilde bidrag fra disse stoffer.

I TABEL 5 ses en oversigt over de fastsatte inputkoncentrationer fra punktkilderne.

TABEL 5. Inputkoncentrationer og funktioner fra punktkilder med de udvalgte stoffer. Værdierne er baseret på punktkilde datasættet fra regionernes undersøgelser (værdier er afrundede tal). Tolylfluanid er ikke analyseret.

	Baseline (µg/l)	Minimum (µg/l)	Maksimum (µg/l)	Inputfunktion (input fra umættet zone)
Tolylfluanid	Ikke analyseret	1978- (C/C0 = 1)		
- DMST	2	0,1	10	1978- (C/C0 = 1)
- DMS	5	0,1	20	1971- (C/C0 = 1)
Dimethachlor*	1	0,1	2	1986- (C/C0 = 1)
- Dimethachlor ESA	5	0,1	20	1986- (C/C0 = 1)
- Dimethachlor OA	10	0,1	50	1986- (C/C0 = 1)
Chloridazon	10	0,1	50	1969- (C/C0 = 1)
- DPC	20	0,1	250	1969- (C/C0 = 1)
- MDPC	5	0,1	10	1969- (C/C0 = 1)
Chlorothalonil*	1	0,1	2	1987- (C/C0 = 1)
- R417888	5	0,1	20	1987- (C/C0 = 1)
Metalaxyl (-M)	1	0,1	2	1986- (C/C0 = 1)
- CGA 62826	5	0,1	10	1986- (C/C0 = 1)
- CGA108906	1	0,1	2	1986- (C/C0 = 1)
MCPP (DCPP)	250	0,1	700	1966- (C/C0 = 1)
Bentazon	100	0,1	300	1980- (C/C0 = 1)
Glyphosat (+AMPA)	100	0,1	400	1980- (C/C0 = 1)
**Meget lave fund procenter (0,1%) med lave koncentrationer omkring minimum*				

3.2 Fladekilder

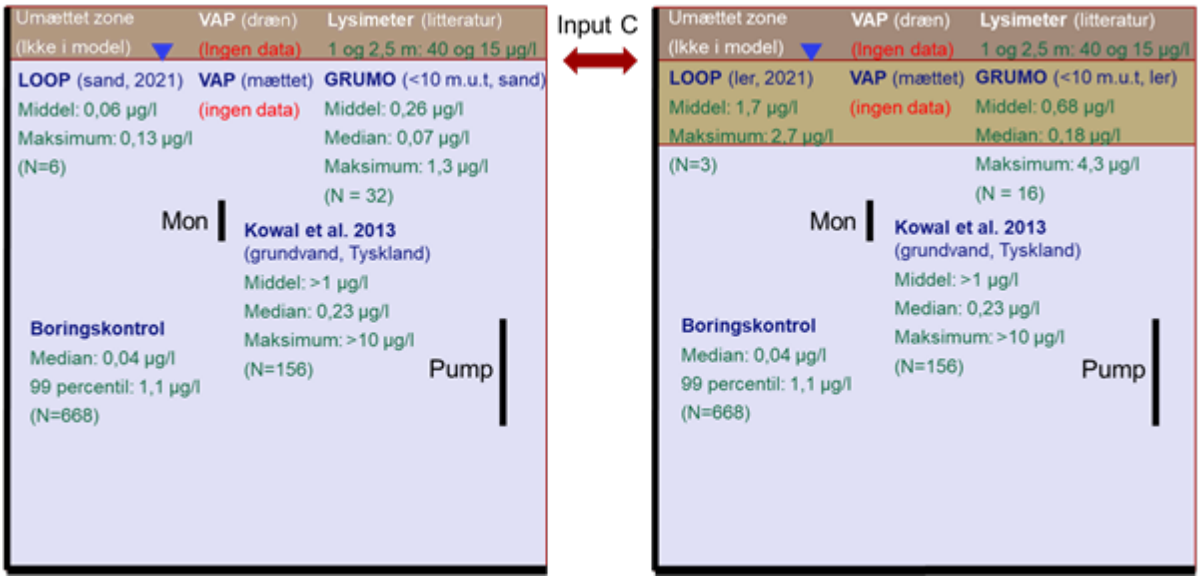
Da de fleste af stofferne ikke længere anvendes kan der for fladekilderne ikke blot fastlægges en nuværende koncentration af stofferne, men en koncentration der repræsenterer koncentrationen i anvendelsesperioden (inputkoncentration).

I det tidligere projekt (Tuxen et al. 2013) blev inputkoncentrationerne bestemt på baggrund af VAP data (dræn, sugeceller og filtre) fra sand og ler, støttet af data fra LOOP for sand og ler. Baseline værdien blev udvalgt på baggrund af middelværdien i VAP dræn/sugeceller (eller middelværdien i LOOP, hvis denne var større eller eneste tilgængelig værdi). Maksimum værdien blev skønnet delvis på baggrund af maksimumværdien i VAP grundvand (denne er dog ikke altid tilgængelig), mens VAP dræn blev vurderet for høj som maksimum til et grundvandsinput.

For fladekilderne er der derfor igen taget udgangspunkt i VAP og LOOP data, suppleret med GRUMO data ned til 10 m.u.t. Data er på bedst mulige måde inddelt i geologi (sand/ler) for at have specifikke inputkoncentrationer til de forskellige model scenarier. FIGUR 3 viser et overblik over hvor i systemet de forskellige data kan relateres til.

VAP har kun data for bentazon, glyphosat og metalaxyl M inkl. metabolitter. Det bedste datagrundlag er for bentazon, hvor der er data fra dræn og sugeceller (1 m.u.t.) i to

sandjorde og fire lerjorde, desuden er der data fra filtre (1,5-4,5 m.u.t.) for én af sandjorderne og alle fire lerjorde. For glyphosat er der data (dræn/sugeceller og filtre) for de fire lerjorde og en enkelt anvendelse for sandjord (hvor udsivning er vurderet ikke at være et



FIGUR 3. Illustration af hvilken den af systemet de forskellige indhentede data repræsenterer. Der er ikke påsæt specifikke dybder på figuren, da den vertikale udbredelse af den umættede zone ikke er kendt (varierer med lokaliteterne). I modelleringen er toppen af moniteringsboringen 10 m under vandspejlet og toppen af pumpeboringen er hhv. 40 m (sand) og 20 m (ler) under vandspejlet. Data er eksemplificeret med DPC

problem), mens der for metalaxyl M inkl. metabolitter er tilsvarende data for de to sandjorde.

LOOP (1,5-4,5 m.u.t.) har et begrænset datasæt (N=40-51) for samtlige stoffer, men der påvises kun bentazon, DMS, DPC og MDPC. Da LOOP datasættet er begrænset, er der for at opnå viden om forureningen i det øvre grundvand for samtlige stoffer, suppleret med data fra GRUMO (<10 m.u.t.), som dog repræsenterer koncentrationer efter opblanding i det øvre grundvand. De få data fra LOOP er inkluderet i statistikken, når der i det følgende refereres til GRUMO (<10 m.u.t.). GRUMO datasættet er blandt andet delt op i sandede (>65% sand) og lerede (<30%) boringsplaceringer (Appendiks 3).

3.2.1 Bentazon

Bentazon er veldokumenteret fra 20 anvendelser på VAP markerne (Rosenbom et al. 2021), hvor det er anvendt i både sandet (Tylstrup og Jyndevad) og leret (Silstrup, Estrup, Faardrup og Lund) geologi. Bentazon findes i gennemsnitskoncentrationer over 0,1 µg/l i drænvand fra de lerede marker og bliver ofte detekteret i de underliggende moniteringsboringer, dog oftest under 0,1 µg/l (max 0,6 µg/l, ler). I sandet geologi (Jyndevad) er bentazon også fundet over 0,1 µg/l i drænvandet.

Udvælgelse af inputkoncentrationer bygger ovenpå den tidligere udvælgelse i 2013, suppleret med anvendelser i Jyndevad (2012, 2013, 2016 og 2017), Estrup (2013) og Lund (2017), hvor værdierne for dræn i de fleste tilfælde er under 1 µg/l og for de underliggende moniteringsboringer mellem 0,01 og 0,1 µg/l. Lysimeter test med 0,5-2 kg/ha har givet dræn koncentrationer op til 0,2 µg/l (EFSA). Desuden er der LOOP data for bentazon for en sandet geologi (0,3 µg/l), hvilket også er omkring den værdi der findes i det yngre grundvand i Jakobsen et al. (2020). En gennemgang af de mest terrænnære GRUMO boringer giver en middelværdi på 0,21 µg/l og en maksimum værdi på 2,8 µg/l i

sand (median 0,04 µg/l) og middelværdi på 0,49 µg/l og en maksimumværdi på 3,9 µg/l i ler (median 0,03 µg/l).

Der ligges vægt på, at maksimum værdierne for både dræn (VAP) og GRUMO oftest er under 1 µg/l, hvormed maksimum værdierne på 3-4 ug/l i grundvandet er for enkelte undtagelser. Maksimum på 1 µg/l fra 2013 fastholdes derfor. Middelværdierne i grundvandet minder om baseline værdierne fra 2013, så disse fastholdes også på 0,3 µg/l for ler og 0,1 µg/l for sand. Disse koncentrationer bruges for hele anvendelsesperioden (fortsat anvendt).

3.2.2 Glyphosat

Glyphosat er veldokumenteret for lerjorde med 18 anvendelser på de fire VAP marker (Rosenbom et al. 2021), hvor koncentrationen i drænvandet ofte overskrider 0,1 µg/l, mens det kun sker sjældent for det underliggende grundvand (kraftig regn og snesmeltning).

Udvælgelse af inputkoncentrationer bygger ovenpå den tidligere udvælgelse i 2013, suppleret med anvendelser i Silstrup (2012, 2013 og 2014), Estrup (2013) og Lund (2017), hvor værdierne for dræn i de fleste tilfælde er under 1 µg/l og for de underliggende moniteringsboringer mellem 0,01 og 0,1 µg/l (også for AMPA). En gennemgang af de mest terrænnære GRUMO boringer giver en middelværdi på 0,08 µg/l og en maksimum værdi på 0,58 µg/l i sand (median 0,02 µg/l) og middelværdi på 0,42 µg/l og en maksimumværdi på 2,6 µg/l i ler (median 0,12 µg/l).

Der ligges vægt på, at maksimum værdierne for både dræn (VAP) og GRUMO oftest er under 1 µg/l, hvormed maksimum værdien for ler omkring 3 µg/l i grundvandet er for enkelte undtagelser. Maksimum på 1 µg/l fra 2013 fastholdes derfor. På baggrund af middelværdierne i grundvandet fastholdes baseline i ler til 0,3 µg/l, mens baseline for sand øges til 0,1 µg/l for sand (0,03 µg/l i 2013). Disse koncentrationer bruges for hele anvendelsesperioden (fortsat anvendt).

3.2.3 MCPP

MCPP er ikke med i VAP rapporterne, der blev i 2013 i stedet taget udgangspunkt i MCPA. Der er ikke yderligere data for MCPA i VAP rapporterne, så værdierne fra 2013 kan ikke opdateres yderligere. MCPP detekteres ikke længere i LOOP, det antages derfor, at der ikke længere er et betydeligt input fra fladekilder.

En gennemgang af de mest terrænnære GRUMO boringer (målinger fra 1998-2020) giver en middelværdi på 0,09 µg/l og en maksimum værdi på 0,34 µg/l i sand (median 0,02 µg/l) og middelværdi på 0,14 µg/l og en maksimumværdi på 1,0 µg/l i ler (median 0,04 µg/l). Der er ikke en tydelig tidsudvikling, så de nutidige koncentrationer i GRUMO er på niveau med dem i 1998 kort efter anvendelsesstop.

Koncentrationerne i de terrænære GRUMO boringer passer generelt godt med værdierne fastlagt i 2013. Maksimum på 1 µg/l og baseline på 0,3 µg/l for ler bibeholdes derfor. Baseline for sand, der i 2013 virker baseret på en enkelt LOOP måling, opjusteres til middelværdien for GRUMO boringerne og dermed 0,1 µg/l.

3.2.4 Tolylfluanid og metabolitter

Tolylfluanid og DMST er blandt de hurtigst nedbrydelige af stofferne (DT_{50} hhv. 1,8 og 3,5 dage), de har en betydelig sorption og de påvises ikke i hverken LOOP (kun DMST analyseret), GRUMO (250 indtag) eller boringskontrol (125 indtag). På baggrund af det eksisterende datagrundlag må det dermed forventes, at der ikke er et betydeligt input fra

fladekilder, men at udsivningen hovedsagelig sker som DMS. Da tolylfluanid ikke er fundet i grundvandet, og ikke er analyseret for punktkilderne, medtages det ikke fremadrettet i modelleringen.

DMS findes i LOOP i både sand (N=2; middel 0,23 µg/ og maks 0,39 µg/l) og ler (N=2; middel 1,5 µg/l og maks 2,4 µg/l) med de højeste koncentrationer i ler. Maks koncentrationen i LOOP kan relateres til placering ved en grusvej i en frugtplantage (Appendiks 2). Der er også fundet koncentrationer i dræn omkring 0,2 µg/l (Fungisource, 2020). I det øvre grundvand (GRUMO) er der fundet en middelværdi på 0,07 µg/l og en maksimum værdi på 0,39 µg/l i sand (median 0,05 µg/l) og middelværdi på 0,09 µg/l og en maksimumværdi på 0,59 µg/l i ler (median 0,05 µg/l), hvilket minder om middelværdier fundet i grundvandet 5-10 m.u.t. under en jordbærmark (Fungisource, 2020).

Siden der ikke er analyseret for DMS før 2017/18 er der også søgt i international litteratur for at støtte valget af rimelige inputkoncentrationer under anvendelsesperioden (salgsstop i 2007). I Herrmann & Sur (2021) er der målt DMS (udsivning og grundvand) ved tre tyske lokaliteter (sandet geologi) under anvendelse af dichlofluanid og tolylfluanid til dyrkning af forskellige bær og frugter. For de to af lokaliteterne er der ikke set en betydelig fortynding af DMS koncentrationen (godt 10 µg/l) mellem 1 m u.t. og udsivning ved toppen af grundvandsspejlet (5-10 m u.t.), mens der for den tredje lokalitet, hvor grundvandsspejlet er i 40-50 m u.t., er fundet en betydelig fortynding (men også en højere dosering og koncentration ved 1 m u.t.). Der er for alle tre lokaliteter fundet en koncentration omkring 2 µg/l i magasinet under markerne. Denne koncentration er faldet over årerne, men er stadig omkring 0,1 µg/l ti år efter anvendelsesstop (som i terrænnære GRUMO boringer).

Loos et al. (2010) analyserede i 2008 grundvandsprøver (hovedsageligt fra indvindingsboringer) fra 164 lokaliteter fordelt på 23 europæiske lande. Der blev analyseret for 59 stoffer, hvor den højeste gennemsnitskoncentration på 0,33 µg/l blev fundet for DMS. Kowal et al. (2013) har analyseret grundvand (156 prøver) i Tyskland med en gennemsnitskoncentration på omkring 0,2 µg/l (median 0,07 µg/l og maks >1 µg/l).

Under anvendelsesperioden forventes DMS dermed at have en forholdsvis høj baseline koncentration, der sættes til 2 µg/l (begge jordtyper) med et maksimum på 10 µg/l. Disse er næsten på samme størrelse som koncentrationerne under en punktkilde, hvorved det må forventes at blive svært at skelne de to typer kilder.

3.2.5 Chloridazon og metabolitter

Chloridazon påvises ikke i hverken LOOP eller det øvre grundvand (GRUMO <10 m.u.t.). Traub-Eberhard et al. (1994) fandt typiske dræn koncentrationer (ca. 1 m.u.t.) på 0,03-0,15 µg/l for chloridazon efter anvendelse. Lysimeter test har givet en månedlig gennemsnitskoncentration op til 0,35 µg/l i 1,5-1,8 m dybde ved en dosering på 6 kg/ha (Schuhmann et al. 2016), samt en maksimum koncentration på 0,4 µg/l i 2,5 m dybde ved en dosering på 3 kg/ha (Melsbach et al. 2020). Under schweiziske marker (0-3 m.u.t.) er der fundet maksimale porevandkoncentrationer på 0,05 µg/l 5-10 år efter anvendelsen (Hintze, 2020).

Chloridazon påvises i begrænset omfang i det dybere grundvand (N=2, GRUMO) og boringskontrol (N=1), men da det ikke påvises i de øvre 10 m, må det på baggrund af det eksisterende datagrundlag forventes, at der på nuværende tidspunkt ikke er et betydeligt input fra fladekilder, samt at input fra moderstoffet også under anvendelses perioden virker til at have være meget begrænset. Derfor sættes maksimum til 0,2 µg/l og baseline til 0,02 µg/l (begge typer geologi).

DPC findes i LOOP i både sand (N=6; middel 0,06 µg/l og maks 0,13 µg/l) og ler (N=3; middel 1,7 µg/l og maks 2,7 µg/l). I det øvre grundvand (GRUMO) er der fundet en middelværdi på 0,26 µg/l og en maksimum værdi på 1,3 µg/l i sand (median 0,07 µg/l) og en middelværdi på 0,68 µg/l og en maksimumværdi på 4,3 µg/l i ler (median 0,18 µg/l). Dette er generelt de højeste værdier for nogle af stofferne i GRUMO på trods af, at DPC ikke er analyseret de første ca. 20 år efter anvendelsesstop, hvilket indikerer relativt høje koncentrationer under anvendelsesperioden, samt fortsat udvaskning.
For DPC er der relativt høje årlige maksimum gennemsnitskoncentrationer på 2-40 µg/l i lysimeter test i 1 m.u.t. ved 2,6 kg/ha (EFSA). Lysimeter test med moderstoffet chloridazon har resulteret i en omdannelse til DPC med en månedlig gennemsnitskoncentration op til 23 µg/l i 1,5-1,8 m dybde ved en dosering på 6 kg/ha (Schuhmann et al. 2016), samt en maksimum koncentration på 15 µg/l i 2,5 m dybde ved en dosering på 3 kg/ha (Melsbach et al. 2020). For schweiziske marker er der 5-10 år efter anvendelsen af chloridazon en maksimal koncentration af DPC på 5 µg/l i porevand i 0-3 m.u.t.
Denne værdi stemmer relativt godt overens med maksimum værdierne i GRUMO (<10 m.u.t.). Kowal et al. (2013) fandt en gennemsnitslig DPC koncentration >1 µg/l i 156 tyske grundvandsprøver (median 0,23 og maks >10 µg/l).

DPC er også i det dybere grundvand (boringskontrollen) med 0,04 µg/l og 1,1 µg/l (hhv. 50 og 99 percentil). Loos et al. (2010) fandt en gennemsnitskoncentration på 0,18 µg/l for DPC (hovedsageligt indvindingsboringer).

På baggrund af disse data sættes maksimum til 10 µg/l og baseline til 2 µg/l for ler og 0,5 µg/l for sand.

MDPC findes i LOOP i både sand (N=2; middel 0,07 µg/l og maks 0,08 µg/l) og ler (N=3; middel 0,30 µg/l og maks 0,45 µg/l). I det øvre grundvand (GRUMO) er der fundet en middelværdi på 0,26 µg/l og en maksimum værdi på 1,3 µg/l i sand (median 0,07 µg/l) og middelværdi på 0,68 µg/l og en maksimumværdi på 4,3 µg/l i ler (median 0,18 µg/l).

MDPC findes i lysimeter test i 1 m.u.t. ved 2,6 kg/ha (EFSA) i årlige maksimum gennemsnitskoncentrationer på 0,1-2. Lysimeter test med moderstoffet chloridazon har resulteret i en omdannelse til DPC og MDPC med en månedlig gennemsnitskoncentration op til 6 µg/l i 1,5-1,8 m dybde ved en dosering på 6 kg/ha (Schuhmann et al. 2016), samt en maksimum koncentration på 0,8 µg/l i 2,5 m dybde ved en dosering på 3 kg/ha (Melsbach et al. 2020). For schweiziske marker er der 5-10 år efter anvendelsen af chloridazon en maksimal koncentration af MDPC på 3 µg/l i porevand i 0-3 m.u.t. Kowal et al. (2013) fandt en gennemsnitslig MDPC koncentration omkring 0,22 µg/l (median 0,03 og maks >1 µg/l). Reemtsma et al. (2013) har i 2009 undersøgt grundvand fra et landligt område i (syd)vest tyskland for 150 pesticid metabolitter (42 grundvandsprøver) med en median koncentration af MDPC omkring 0,2 µg/l.

MDPC er også fundet i det dybere grundvand (boringskontrol) med 0,02 µg/l og 0,68 µg/l (hhv. 50 og 99 percentil). Loos et al. (2010) fandt en gennemsnitskoncentration var 0,02 µg/l for MDPC (hovedsageligt indvindingsboringer).

På baggrund af disse data sættes maksimum til 2 µg/l og baseline til 0,3 µg/l for ler og 0,1 µg/l for sand.

3.2.6 Dimethachlor og metabolitter

Dimethachlor er blandt de hurtigst nedbrydelige af stofferne (DT_{50} 8,4 dage), og det påvises ikke i hverken LOOP, GRUMO eller boringskontrol. På baggrund af det eksisterende datagrundlag må det dermed forventes, at der ikke er et betydeligt input fra fladekilder.

Dimethachlor OA og ESA påvises heller ikke i hverken LOOP eller det øvre grundvand (GRUMO <10 m.u.t.). Det påvises dog i dybere grundvand (hhv. 0,3 og 1,7% af indtag i GRUMO) og boringskontrol (0,7 og 2,2% af indtag). Dimethachlor er det af fokusstofferne, som det er længst tid siden anvendelsen er ophørt (31 år), hvilket evt. kan linkes til at det på nuværende tidspunkt kun findes i det dybere grundvand i form af metabolitterne. Det er kun dimethachlor ESA der er detekteret i enkelte af de terrænære GRUMO boringer (leret) med en maksimum koncentration på 0,25 µg/l og middel på 0,1 µg/l. På baggrund af det eksisterende datagrundlag må det forventes, at der ikke længere er et betydeligt input fra fladekilder.

Manglen på fund af dimethachlor (og metabolitter) besværliggør fastsættelsen af en koncentration under anvendelsesperioden. International litteratur med målinger af dimethachlor og metabolitter er generelt udgivet indenfor de seneste 10 år, hvor koncentrationerne i grundvandet generelt er lave <0,1 µg/l (Kowal et al. 2013, Reemtsma et al. 2013). EFSA's peer review rapport om dimethachlor angiver resultater fra lysimeter tests, hvor dimethachlor ikke udvaskes, men dimethachlor OA og dimethachlor ESA har en årlig gennemsnitskoncentration på 35-40 µg/l (1,2 m under terræn). Dette er på niveau med det der findes i lysimeter test med DPC. Dimethachlor metabolitterne nedbrydes hurtigere end DPC, men er også betydeligt mere mobile. Det er dermed muligt at der har været et ganske betydeligt bidrag af metabolitterne til grundvandet under anvendelsesperioden. I mangel på bedre data sættes maksimum 10 µg/l og baseline 1 µg/l.

3.2.7 Chlorothalonil og metabolit

Chlorothalonil er blandt de hurtigst nedbrydelige (DT_{50} 3,5 dage) og kraftigst sorberende af stofferne, og det påvises ikke i hverken LOOP eller GRUMO (<10 m.u.t.). På baggrund af det eksisterende datagrundlag må det dermed forventes, at der ikke er et betydeligt input fra fladekilder.

Chlorothalonilamidsulfonsyre (R417888) påvises heller ikke i LOOP og har lave koncentrationer i GRUMO (<10 m.u.t.) med en middelværdi på 0,04 µg/l og en maksimum værdi på 0,15 µg/l i sand (median 0,02 µg/l) og middelværdi på 0,02 µg/l og en maksimumværdi på 0,03 µg/l i ler (median 0,02 µg/l).

R417888 findes i lysimeter test (EFSA) med en årlig maksimum gennemsnitskoncentration på 10-30 µg/l (dosis 1-2,5 kg/ha). Målinger fra Schweiz, hvor chlorothalonil er anvendt frem til 2020, viser median koncentrationer i grundvand omkring 0,05-0,1 µg/l og maksimum koncentrationer omkring 0,5-1 µg/l (Kiefer et al. 2020; Hintze et al. 2021). Kowal et al. (2013) har fundet en gennemsnitslig grundvandskoncentration på omkring 0,03 µg/l (median 0,01 µg/l), mens Reemtsma et al. (2013) fandt en median koncentration omkring 0,03 µg/l.

Anvendelsen af chlorothalonil var mere kortvarig (1982-2000) end moderstofferne til DMS (1966-2007). R417888 (og R417811) er som DMS meget mobilt og langsomt nedbrydeligt. De lave koncentrationer af R417888 i det øvre grundvand i forhold til DMS kunne dermed indikere et betydeligt mindre input fra fladekilder. Fundprocenterne i GRUMO og boringskontrollen (hhv. 6% og 0,8%) er lave i forhold til de schweiziske studier (>75%). Alternativ kan R417888 være blevet omdannet til det R417811 (analyseres ikke) i en højere grad i perioden siden anvendelsesstop i Danmark. R417811 detekteres

i koncentrationer der er 2-5 gange højere end R417888 i de schweiziske studier (Kiefer et al. 2020; Hintze et al. 2021).

I mangel på bedre data sættes maksimum til 5 µg/l og baseline til 0,5 µg/l (begge typer geologi).

3.2.8 Metalaxyl og metabolitter

Metalaxyl (solgt 1981-1995/2003) og metalaxyl-M (solgt 2002-2016) har som tidligere nævnt ret ens stofegenskaber (nedbrydning og sorption), der er desuden et begrænset datagrundlag for stofferne enkeltvis, hvorfor de fremadrettet behandles som ét stof.

Metalaxyl blev anvendt på de to sandede VAP marker i 2010 (Brüsch et al. 2013). Begge lokaliteter vurderes at have et betydeligt baggrundsniveau af metalaxyl og metabolitterne fra opstrøms marker. Koncentrationerne der udvaskes er generelt højere på Jyndevad lokaliteten end Tylstrup. Metabolitterne er blandt de stoffer fra VAP markerne der hyppigst detekteres og oftest er detekteret i høje koncentrationer (>0,1 µg/l), mens moderstoffet detekteres langt mindre hyppigt og i lavere koncentrationer (generelt <0,1 µg/l) (Rosenbum et al. 2019).

I VAP dræn (sand) påvises der lave koncentrationer af metalaxyl i 1-2 m.u.t. (<0,05 µg/l), mens der i de dybere filtre i den mættede zone påvises højere koncentrationer, der dog vurderes at skyldes anvendelse på opstrøms marker. I opstrøms boringer findes der koncentrationer omkring 0,5 µg/l i Jyndevad med et maksimum over 1 µg/l (Tylstrup generelt <0,1 µg/l). Under den lavere dosis metalaxyl (reguleret til 1/5 dosis i 2007) vurderes der ikke at være en betydelig udsivning af metalaxyl, da det ikke observeres fra VAP marken. Lysimeter test med den højere dosis (ca. 350 g/ha) giver dræn koncentrationer op til 0,05 µg/l (EFSA). Der er ikke påvist metalaxyl i LOOP, mens der er enkelte lave (<0,1 µg/l) detektioner i de terrænære GRUMO boringer (<10 m.u.t.), dog ikke ofte nok til at beregne percentiler. Metalaxyl er ikke fundet i boringskontrollen.

Frem til 1995 (højere dosis anvendt) er maksimum sat til 0,5 µg/l og baseline til 0,05 µg/l, mens der derefter (lavere salg og senere lavere dosis) er maksimum på 0,1 µg/l og baseline på 0,01 µg/l.
CGA62826 påvises i VAP dræn (sand) med en maksimum koncentration på 1,2 µg/l (1-2 m.u.t.), mens koncentrationerne generelt er <0,1 µg/l). I filtrene i den mættede zone påvises en maksimum koncentration på 0,68 µg/l. Der er ikke påvist CGA62826 i LOOP, men det detekteres i lave koncentrationer (<0,1 µg/l) i GRUMO (<10 m.u.t.). Lysimeter test med den højere dosis (ca. 350 g/ha) giver dræn koncentrationer op til 4 µg/l (EFSA).

Kowal et al. (2013) fandt meget lave grundvandskoncentrationer af CGA62826 (<0,05 µg/l). Generelt for GRUMO boringerne (også de dybere) er der fundet 0,03 µg/l og 1,0 µg/l (hhv. 50 og 99 percentil), mens der i boringskontrollen er 0,03 µg/l og 0,09 µg/l (hhv. median og maksimum).

Frem til 1995 (højere dosis) er maksimum sat til 2 µg/l og baseline 0,2 µg/l, mens der derefter er maksimum på 0,4 µg/l og baseline 0,04 µg/l.

CGA108906 påvises i VAP dræn (sand) med relativt høje koncentrationer, der ofte er omkring eller over 0,1 µg/l og en maksimum koncentration på 4,8 µg/l (høj i både 1 og 2 m.u.t.). I filtrene i den mættede zone påvises en maksimum koncentration på 2,7 µg/l. Der er ved VAP markerne fundet en baggrundskoncentration på 0,02-0,3 µg/l. Der er ikke påvist CGA108906 i LOOP, men det detekteres (<0,1 µg/l) i GRUMO (<10 m.u.t.). Lysimeter test med den højere dosis (ca. 350 g/ha) giver dræn koncentrationer op til 1 µg/l (EFSA).

Kowal et al. (2013) fandt lave grundvandskoncentrationer af CGA108906 med et gennemsnit omkring 0,03 µg/l og et maksimum omkring 0,3 µg/l. CGA108906 er også fundet i det dybere grundvand (GRUMO) med 0,02 µg/l og 0,14 µg/l (hhv. 50 og 99 percentil), samt i boringskontrollen med 0,03 µg/l og 0,42 µg/l (hhv. median og maksimum).

Frem til 1995 (højere dosis) er maksimum sat til 5 µg/l og baseline 0,5 µg/l, mens der derefter er maksimum på 1 µg/l og baseline 0,1 µg/l.

3.2.9 Samlet oversigt

TABEL 6. Inputkoncentrationer og funktioner til fladekilder med de udvalgte stoffer baseret på VAP, LOOP, GRUMO (<10 m.u.t.) og international litteratur. Adskillige stoffer er ikke påvist i de øvre 10 m (og ikke inkluderet i VAP), og deres egenskaber giver ikke anledning til at forvente et betydeligt input fra fladekilder.

	Baseline (ler) (µg/l)	Baseline (sand) (µg/l)	Minimum (µg/l)	Maksimum (µg/l)	Inputfunktion (input fra umættet zone)
Tolylfluanid	0	0	0	0	1978-2013 (C/C0 = 1), 2013-2018 (lineært fald til 0)
- DMST	0	0	0	0	1978-2013 (C/C0 = 1), 2013-2018 (lineært fald til 0)
- DMS	2	2	0,01	10	1971-2012 (C/C0 = 1), 2012-2017 (lineært fald til 0)
Dimethachlor	0	0	0	0	1986-1995 (C/C0 = 1), 1995-2000 (lineært fald til 0)
- Dimethachlor ESA	1	1	0,01	10	1986-1995 (C/C0 = 1), 1995-2000 (lineært fald til 0)
- Dimethachlor OA	1	1	0,01	10	1986-1995 (C/C0 = 1), 1995-2000 (lineært fald til 0)
Chloridazon	0,02	0,02	0,01	0,2	1969-2004 (C/C0 = 1), 2004-2009 (lineært fald til 0)
- DPC	2	0,5	0,01	10	1969-2004 (C/C0 = 1), 2004-2009 (lineært fald til 0)
- MDPC	0,3	0,1	0,01	2	1969-2004 (C/C0 = 1), 2004-2009 (lineært fald til 0)
Chlorothalonil	0	0	0	0	1987-2005 (C/C0 = 1), 2005-2010 (lineært fald til 0)
- R417888	0,5	0,5	0,01	5	1987-2005 (C/C0 = 1), 2005-2010 (lineært fald til 0)
Metalaxyl (-M)	0,05/0,01	0,05/0,01	0,01	0,5/0,1	1986-2000 (C/C0 = 1), 2001-2018 (C/C0 = 0,2), 2018-2023 (lineært fald til 0)
- CGA 62826	0,2/0,04	0,2/0,04	0,01	2/0,4	1986-2000 (C/C0 = 1), 2001-2018 (C/C0 = 0,2), 2018-2023 (lineært fald til 0)
- CGA108906	0,5/0,1	0,5/0,1	0,01	5/1	1986-2000 (C/C0 = 1), 2001-2018 (C/C0 = 0,2), 2018-2023 (lineært fald til 0)
MCPP (DCPP)	0,3	0,1	0,01	1	1966-2001 (C/C0 = 1), 2001-2006 (lineært fald til 0)
Bentazon	0,3	0,1	0,01	1	1980- (C/C0 = 1)
Glyphosat (+AMPA)	0,3	0,1	0,01	1	1980- (C/C0 = 1)

4. Referencer

Bone, TL, Balkwill, DL. 1988. Morphological and Cultural Comparison of Microorganisms in Surface Soil and Subsurface Sediments at a Pristine Study Site in Oklahoma. Microb. Ecol., 16: 49-64.

Brüsch, W, Rosenbom, AE, Juhler, RK, Gudmundsson, L, Nielsen, CB, Plauborg, F, Olsen, P. 2013. The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme. Monitoring results 1999–June 2012. GEUS og Aarhus Universitet.

Christiansen, IMV, Johnsen, AR, Kidmose, J, Sonnenborg, TO. 2019. Fælles grundvand – Fælles ansvar: WP3 Stoftransport og risikovurdering.

ECHA: European Chemicals Agency. Regulation (EU) No 528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products Evaluation of active substances. Assessment Report. Tolylfluanid. Product-type 21 (Antifouling products). June 2014. Finland.

EFSA: European Food Safety Authority. Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance [insert pesticide name]. https://www.efsa.europa.eu/en/publications

Frederiksen, M. 2021. Upublicerede sorptionsforsøg. PhD studerende, DTU Miljø/Rambøll.

Fungisource. 2020. Upublicerede data fra Fungisource projektet.

Herrmann, M, Sur, R. 2021. Natural attenuation along subsurface flow paths based on modeling and monitoring of a pesticide metabolite from three case studies. Environ. Sci. Eur., 33:59.

Hintze, S. 2020. Long-Term Dynamics of Pesticide Metabolites in Soil and Aquifers. PhD thesis, University of Neuchâtel.

Hintze, S, Hunkeler, D, Reinhardt, M, Kozel, R. 2021. Langzeitverhalten von chlorothalonilmetaboliten im grundwasser. Aqua & Gas, No 7/8.

Jakobsen, R, Hinsby, K, Aamand, J, van der Keur, P, Kidmose, J, Purtschert, R, Jurgens, B, Sültenfuss, J, Albers, CN. 2020. History and Sources of Co-Occurring Pesticides in an Abstraction Well Unraveled by Age Distributions of Depth-Specific Groundwater Samples. Environ. Sci. Technol., 54, 158−165.

Kiefer, K, Bader, T, Minas, N, Salhi, E, Janssen, EML, von Gunten, U, Hollender, J. 2020. Chlorothalonil transformation products in drinking water resources: Widespread and challenging to abate. Water Res., 183, 116066.

Kowal, S, Balsaa, P, Werres, F, Schmidt, TC. 2013. Fully automated standard addition method for the quantification of 29 polar pesticide metabolites in different water bodies using LC-MS/MS. Anal. Bioanal. Chem., 405: 6337–6351.

Loos, R, Locoro, G, Comero, S, Contini, S, Schwesig, D, Werres, F, Balsaa, P, Gans, O, Weiss, S, Blaha, L, Bolchi, M, Gawlik, BM. 2010. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. Water Research 44, 4115-4126.

Melsbach, A, Torrentó, C, Ponsin, V, Bolotin, J, Lachat, L, Prasuhn, V, Hofstetter, TB, Hunkeler, D, Elsner, M. 2020. Dual-Element Isotope Analysis of Desphenylchloridazon to Investigate Its Environmental Fate in a Systematic Field Study: A Long-Term Lysimeter Experiment. Environ. Sci. Technol., 54, 3929−3939.

Nielsen, AK. 2021. Transport & Natural Attenuation of Desphenyl Chloridazon in Soil & Groundwater at Pesticide Contaminated Sites. MSC thesis, DTU Miljø.

PPDB: Pesticide Properties DataBase http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/

Reemtsma, T, Alder, L, Banasiak, U. 2013. Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. Water Research, 47, 5535-5545.

Riedo, J, Wettstein, FE, Rösch, A, Herzog, C, Banerjee, S, Büchi, L, Charles, R, Wächter, D, Martin-Laurent, F, Bucheli, TD, Walder, F, van der Heijden, MGA. 2021. Widespread Occurrence of Pesticides in Organically Managed Agricultural Soils–the Ghost of a Conventional Agricultural Past? Environ. Sci. Technol., 55, 2919−2928.
Rosenbom, AE, Karan, S, Badawi, N, Gudmundsson, L, Hansen, CH, Kazmierczak, J, Nielsen, CB, Plauborg, F, Olsen, P. 2019. The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme. Monitoring results May 1999–June 2017. GEUS og Aarhus Universitet.
Rosenbom, AE, Karan, S, Badawi, N, Gudmundsson, L, Hansen, CH, Nielsen, CB, Plauborg, F, Olsen, P. 2021. The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme. Monitoring results May 1999–June 2019. GEUS og Aarhus Universitet.
Schuhmann, A, Gans, O, Weiss, S, Fank, J, Klammler, G, Haberhauer, G, Gerzabek, MH. 2016. A long-term lysimeter experiment to investigate the environmental dispersion of the herbicide chloridazon and its metabolites—comparison of lysimeter types. J. Soils Sediments, 16:1032–1045.
Traub-Eberhard, U, Kordel, W, Klein, W. 1994. Pesticide Movement into Subsurface Drains on a Loamy Silt Soil. Chemosphere, 28(2), 273-284.
Tuxen, N, Roost, S, Kofoed, JLL, Aisopou, A, Binning, PJ, Chambon, J, Bjerg, PL, Thorling, L, Brüsch, W, Esbensen, K. 2013. Skelnen mellem pesticidkilder. Miljøprojekt nr. 1502.

Appendiks 5
Scenario modelling

Klaus Mosthaf og Poul L. Bjerg

Danmarks Tekniske Universitet
2021

Contents

1.	**Introduction and background**	**4**
2.	**Modeling approach, material and methods**	**4**
2.1	Clayey-till submodels	8
2.2	Compounds and compound groups	11
2.3	Pesticide input concentrations	13
2.4	Pesticide input functions	15
2.5	Overview of scenarios and workflow	16
2.6	3-D model setup	17
2.7	Underlying assumptions	18
3.	**Results**	**19**
3.1	Nomenclature used in the graph titles	20
3.2	Pesticide and pesticide characteristics	21
3.2.1	Bentazone	21
3.2.2	MCPP	22
3.2.3	CGA62826	23
3.2.4	DPC	25
3.2.5	Chlorothalonil SA / R417888	26
3.3	Geology and aquifer material	29
3.3.1	Jutland (Geology 1) and Zealand (Geology 2)	29
3.3.2	Fractured and unfractured clayey till (Geology 2, Zealand)	30
3.4	Source zone, input concentration and pumping rate	32
3.4.1	Point source size (example: DPC)	33
3.4.2	Sensitivity to input concentrations	35
3.4.3	Point source size: Dimethachlor OA/ESA	36
3.4.4	Size of source zone: DMS	37
3.4.5	Influence of the pumping rate	41
4.	**Conclusions**	**43**
5.	**References**	**45**

Bilag

Bilag 1.	Model equations	46
Bilag 2.	Breakthrough curves for compound groups	47
Bilag 2.1.	Compound groups, Geology 1 (Jutland)	47
Compound group 1 (CGA108906, no degradation)		47
Compound group 2 (Bentazone, no degradation)		48
Compound group 3 (DMS*, Chlorothalonil SA, degradation)		48
Compound group 4 (Chloridazon, DPC, MDPC, degradation)		49
Compound group 5 (Dimetachlor ESA/OA, CGA62826, degradation)		49
Compound group 6 (Metalaxyl, Metalaxyl-M, degradation)		50
Compound group 7 (Glyphosate, degradation)		50
Compound group 8 (MCPP, DMST, Dimethachlor, degradation)		50
Compound group 9 (Tolylfluanid, Chlorothalonil, degradation)		51

Compound group 10 (DMS*, Chlorothalonil SA – no degradation) 51
Compound group 11 (Glyphosate – no degradation) 52
Compound group 12 (Tolylfluanid, Chlorothalonil – no degradation) 52
Bilag 2.2. Compound groups, Geology 2 (Zealand) 53
Compound group 1 (CGA108906) 53
Compound group 2 (Bentazone) 54
Compound group 10 (DMS*) 55
Compound group 11 (Glyphosate) 55
Compound group 12 (Tolylfluanid, Chlorothalonil) 56

1. Introduction and background

This modelling work is the continuation of the project “Skelnen mellem pesticidkilder” funded by the Danish EPA (Miljøstyrelsen), which was published in 2013 [1]. The objective is to contribute with the help of numerical modelling of flow and transport of dissolved pesticides in soil and groundwater to the following goals:

- to expand the conceptual understanding of pesticide leaching to the groundwater,
- to evaluate, if a pesticide finding in a groundwater well can be rather attributed to a point source or to a diffuse source,
- to update the indicators for pesticide sources, which were defined in [1] with additional compounds and data.

Among the focus compounds in this appendix are the three compounds, which were also considered in the previous “Skelnen mellem pesticidkilder” report [1], Bentazone, MCPP and Glyphosate. Additionally, the following compounds were investigated and considered as “new” focus compounds: Tolylfluanid, Dimethachlor, Chloridazon, Chlorothalonil and Metalaxyl(-M), as well as selected metabolites of these pesticides: DMST, DMS, Dimethachlor ESA, Dimethachlor OA, DPC, MDPC, Chlorothalonil SA (R417888), CGA62826 and CGA108906, as specified in Appendiks 1 [2].

2. Modeling approach, material and methods

In order to study the leaching behavior of different pesticides and metabolites, a model that couples steady-states groundwater flow to transient solute transport was setup. A series of simulations were run with degradation and sorption properties of the considered focus compounds as defined in Appendiks 4 [6]. The setup of the numerical models employed in the following analysis is based on the setup from the first project period in 2013 with small modifications. FIGURE 1 shows the conceptual hydrogeological model. The detailed description of the model and the used equations can be found in Appendix 3 of the report from the previous project [1] and in Bilag (Appendix) 1 at the end of this report.

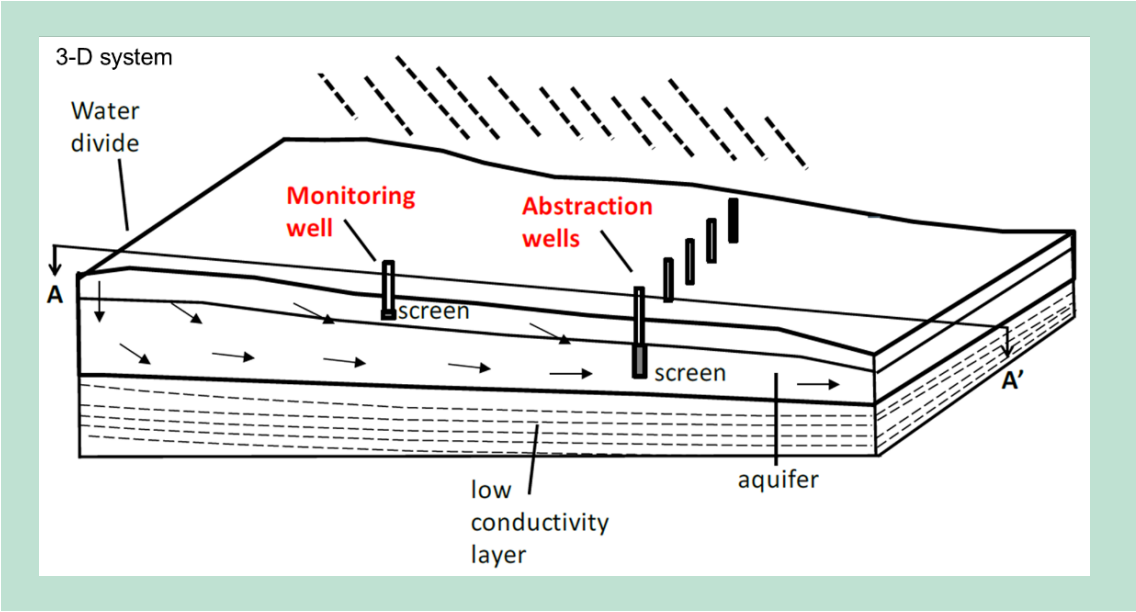


FIGURE 1. Conceptual hydrogeological model (from [1]).

Two different simplified hydrogeological setups in a domain with a length of 10,000 m are considered (FIGURE 2):

1. A Jutland scenario (Geology 1 or G1), which represents a typical geology in Jutland with a 90 m deep homogeneous sandy aquifer and a groundwater recharge rate of 340 mm/year,
2. and a Zealand scenario (Geology 2 or G2), which consists of a 6 m thick homogeneous clayey till layer overlaying a 30 m thick homogeneous sand or limestone aquifer with a groundwater recharge rate or 120 mm/year. This shall represent a typical geological setup found on Zealand.

Different geological settings, such as aquifers with interbedded clay layers with and without discontinues, were analyzed in the previous “Skelnen mellem pesticidkilder” report [1]. There, the location of point source, pumping and monitoring well, the pumping rate, as well as the aquifer recharge rate were also varied and the influence on the pesticide leaching was assessed. This is not repeated in this report and for the discussion, we refer to [1].

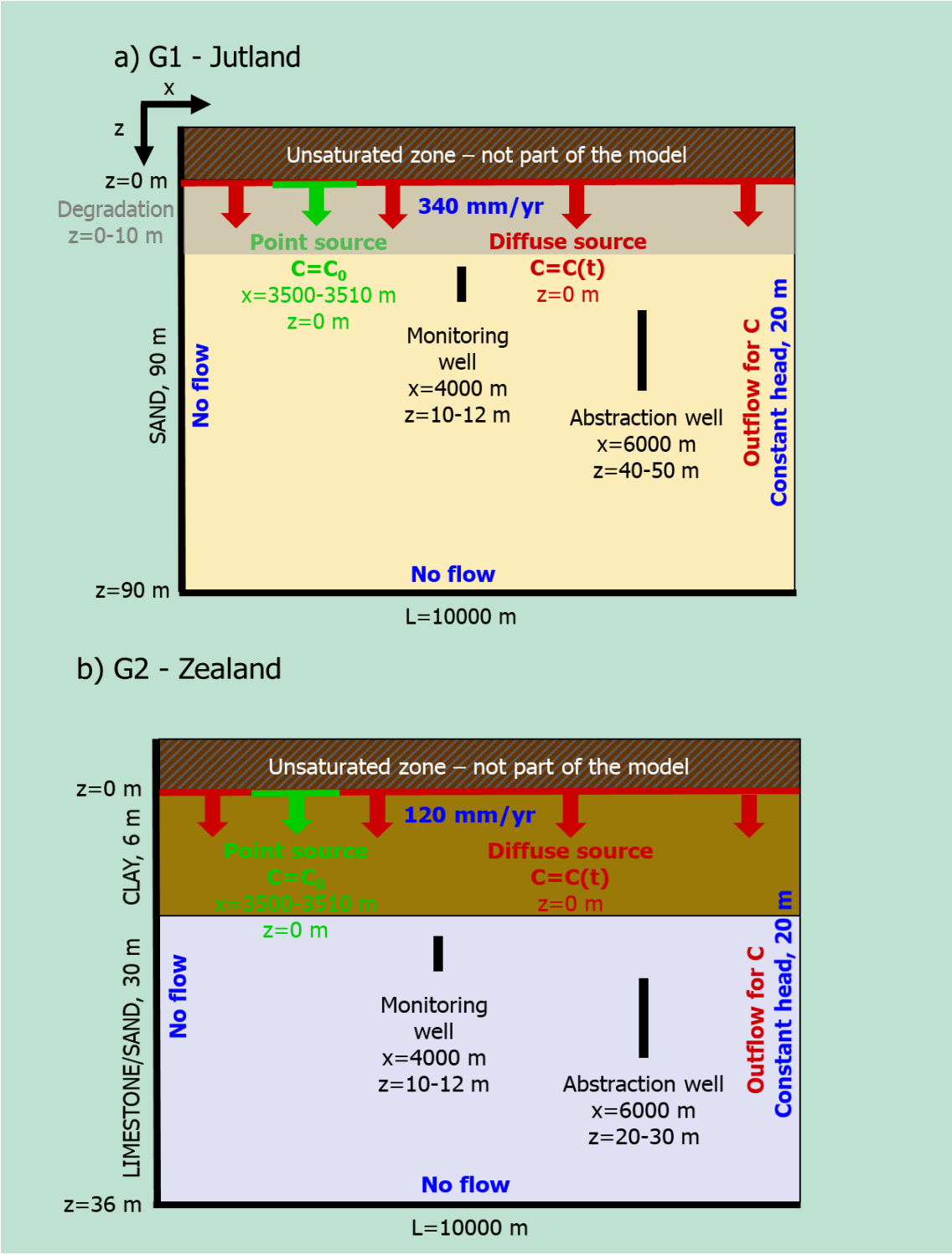


FIGURE 2. Overview of setup for (a) Geology 1 (Jutland) and (b) Geology 2 (Zealand) including model boundary conditions and the location of monitoring/abstraction wells, as well as the location of the point source and diffuse source. Note that the vertical scale is different in the two figures. Diffuse sources are applied to the entire top boundary as indicated by the red line and arrows, while point sources are applied in an interval of 10 m (indicated in light green). The water in both setups enters through the upper boundary and flows towards the right boundary. The setups are based on the ones defined in [1].

FIGURE 2 shows the conceptual setup of the considered subsurface system for both geologies. The basic model setup consists of a 10 km long 2-D vertical cross section with constant infiltration (aquifer recharge) from the top boundary, a groundwater divide with no flow at the upstream (left) boundary, an aquitard with no flow at the bottom boundary, and outflow through the downstream boundary on the right, where the hydraulic head was fixed to 20 m. The transport model has a fixed concentration on the upper boundary, zero-flux boundary conditions on the left (groundwater divide) and bottom boundary (aquitard), and an outflow condition on the right boundary.

A base case was defined for a point source and for a diffuse source for the two geological setups (FIGURE 2). The pumping rate was chosen as 20 % of the total aquifer recharge in the model domain. The pumping rate per m thickness of the 2-D model are 680 m^3/(m*year) in G1 and 240 m^3/(m*year) in G2. This corresponds to a pumping rate in a well field with multiple wells perpendicular to the groundwater flow of approximately 340,000 m^3/year in G1 and 120,000 m^3/year in G2. The conversion from pumping rates in the 2-D model to 3-D is described in [1]:

*"A representative rate for a productive Danish abstraction field corresponds to 6,500 m^3/week. This rate is used for the base case. In order to convert this to 2-D, it is assumed that the well field is composed of multiple wells installed close to each other over a 500 m line, that each well draws an equal amount of water and that the flow to the wells is 2-dimensional (except at the first and the last well in the line) . Then taking a 2-D cross-section across the wellfield, along the direction of the flow, the water drawn by a well in 2-D is 6,500 m^3/week / 500 m = 13 m^2/week. This corresponds to 20% of the total flow in the aquifer (total flow=Recharge * length of aquifer). In order to show how pumping rate affects the concentration of pesticides at the wells, a high pumping rate of 22,500 m^3/week, which is a representative high rate for a productive Danish abstraction field was also applied. Similarly to the base case value, this can be converted to 2-D by dividing by the length of the abstraction field and it corresponds to 45 m^2/week. This pumping rate was about 70% of the total flow through the aquifer and generated reasonable changes in head but without substantial changes at the model boundaries."*

The top boundary of the numerical model is located at the groundwater table, below the unsaturated zone and drainage layer. The groundwater table (top model boundary) is defined as z=0, with the z-axis pointing downwards. The compounds are entering the model through the top boundary. On the top boundary, either a diffuse pesticide source is applied on the entire upper model boundary with a time-dependent pesticide input function that reflects the application period of the compound, or a point source is set in a specific interval with a source length in the base case of 10 m (x=3,500 to 3,510 m, with x=0 at the groundwater divide, left boundary) and a continuous compound input is applied.

The model domain includes a monitoring well 500 m from the upstream edge of the point source (x=4,000 m), and a water supply well 2,500 m downstream of the point source (x=6,000 m). The hydraulic parameters, geometry and boundary conditions for the two geologies were according to the setup from the 2013 project and are summarized in

TABLE 1. Moreover, the employed porosities and dispersivities are listed. To ensure consistency, a model with the identical setup as in [1] was run and the results showed perfect accordance with the previous ones.

TABLE 1. Hydraulic parameters and dispersivities used for the different geologies, as well as in the discrete fracture-matrix submodel (DFM) used for to simulated fractured clayey till, as described further below.

Parameters		Value	References
Hydraulic conductivity (m/s) (Kh – Kv)	**Sand** **Limestone** **Clay (bulk)**	**10-4 – 10-5** **10-4 – 10-5** **10-8 – 10-8**	**[1]** **[1]** **[1]**
Porosity	Sand Limestone Clay	0.3 0.1 0.3	[1] [1] [1]
Recharge rate (mm/yr)	**Geology 1** **Geology 2**	**340** **120**	**[1]** **[1]**
Dispersivity (m)	Longitudinal Transverse horizontal Transverse vertical	5* 0.01 0.01	[1] [1] [1]
Bulk density (kg/m3)		**1700**	**[1]**
DFM and PM submodels (G2) **Matrix hydraulic conductivity (m/s)** **Bulk hydraulic conductivity (m/s)** **Dispersivity (m)** **Hydraulic fracture apertures (µm)**	 Longitudinal Transverse vertical 	 1.06·10-9 10-8 0.1 0.01 5-30	 calibrated, [7] [8] [1] estimate estimate [7]

(*) In Geology 2 (Zealand scenarios), a longitudinal dispersivity of 0.1 m is used in the clayey till layer, since the dispersivity is scale-dependent. Note that the flow through the clayey till is mostly vertical, and the longitudinal dispersivity controls the dispersion in the flow direction (vertical in the clayey till).

The longitudinal dispersivity in the previous report [1] was chosen as 5 m and 0.01 m in all geological units. These values were also used for the limestone and the sand aquifer in this work. However, the dispersivity can be scale-dependent and has usually lower values at smaller scales. In the clayey till, the water flow direction is mainly vertical, and thus the longitudinal dispersivity determines the dispersion in the vertical direction (main flow direction). For a vertical thickness of clayey till of 6 m, a dispersivity of 5 m is a high value, and in [1], it was used to mimic the influence of fractures. In this work, fractures in the clayey till are discretely resolved or an unfractured clayey till is considered with a bulk hydraulic conductivity. Hence, a longitudinal dispersivity of 0.1 m in the clayey-till matrix was considered to be more realistic.

2.1 Clayey-till submodels

In the Zealand scenarios (Geology 2), the typical geological setup contains a clayey till layer over a limestone or sandy aquifer. A 6 m thick clayey till was considered, representing a typical saturated thickness of the clayey till. Anaerobic conditions with no degradation were assumed.

Clayey tills can be fractured, which can result in preferential flow and transport. To investigate preferential flow and transport through fractures and to illustrate the effects on leaching, a discrete fracture-matrix (DFM) submodel was setup and used to create pesticide input functions to the underlying limestone / sand aquifer (FIGURE 3). Moreover, an unfractured clayey till was simulated with a porous-medium (PM) submodel using the bulk hydraulic conductivity. In the submodels, for diffuse sources, a time-dependent pesticide input function was employed as upper boundary condition, while a continuous input was applied for point sources at an interval length of 10 m. The submodels defined the time-dependent input concentrations used at the entire upper boundary condition of the large-scale aquifer model (10,000 m long and 30 m deep, limestone or sand) for diffuse sources. For point sources, a continuous pesticide release through the clayey till was simulated with the submodel and used as an input function to a 10

m long section at the top boundary of the large-scale aquifer model (same location as in the G1 scenarios, x=3500 to 3510 m), see FIGURE 3.

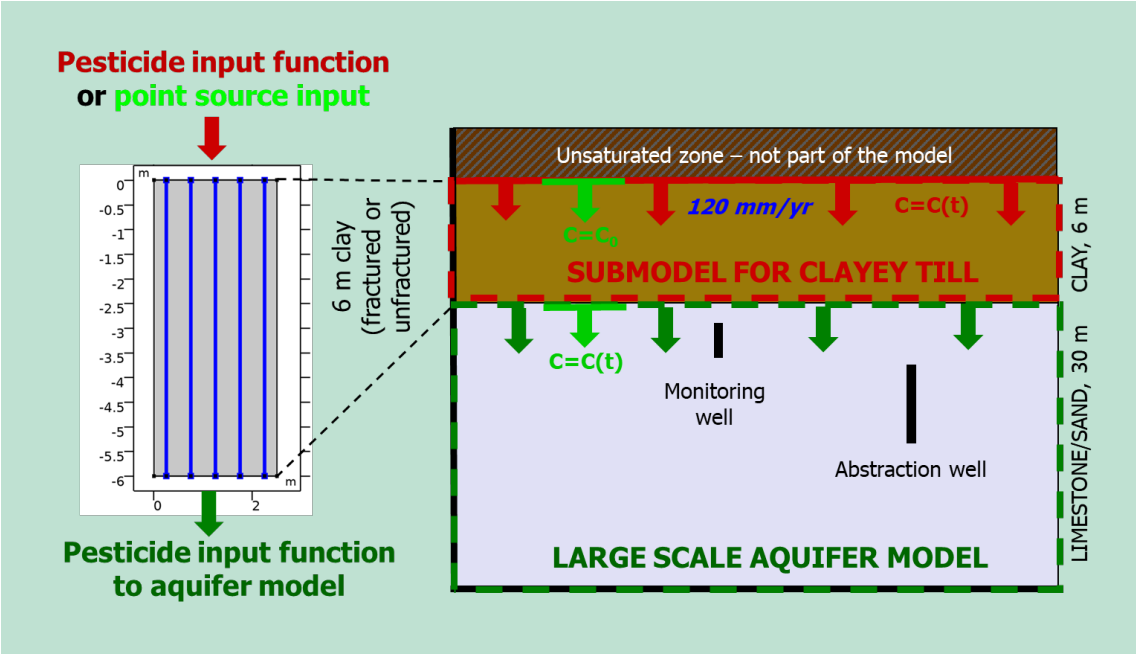


FIGURE 3. Geology 2 was simulated with a multi-scale approach: The clayey till was simulated with a submodel (red rectangle) with and without fractures to calculate pesticide input functions for the larger scale model with a limestone or a sand aquifer.

The submodels were setup with a height of 6 m (based on the saturated clayey-till layer thickness of the clayey till, as in the 2013 setup) and a width of 2.5 m, assuming a periodic system along the top boundary of the large-sale aquifer model. The DFM models contain five fractures with hydraulic fracture apertures ranging from 5 µm to 30 µm. The spacing between the fractures was chosen as 0.5 m [7],[11]. The hydraulic fracture apertures were in the range of 5-30 µm (5 fractures with 20, 5, 10, 5 and 30 µm, see FIGURE 5b). The spacing between the two major fractures (20 and 30 µm) was 1-2 m. In previous studies, fracture apertures larger than 10-30 µm were hardly observed below 2-3 m below ground surface [7],[11]. However, the determination of fracture apertures in clayey till is challenging [9]. The selected apertures were chosen to represent a strong influence of the fractures on the pesticide leaching through the clayey till. The submodel contains a slim highly conductive redistribution layer on top and on the bottom of the domain, to distribute the flow according to the hydraulic conductivities of the fractures and the matrix.

The matrix hydraulic conductivity in the DFM submodel was chosen as $1.06 \cdot 10^{-9}$ m/s, yielding a combined (bulk) hydraulic conductivity of fractures and matrix of $1 \cdot 10^{-8}$ m/s, which is equal to the hydraulic conductivity used in the unfractured PM submodels. The vertical hydraulic gradient across the clayey-till layer with such setup and the recharge rate of 120 mm/year was 0.38 m/m, which is in the range of observed values for clayey tills [12]. FIGURE 4 shows the simulated concentration distributions using the properties and input function for a diffuse source of DPC in the DFM submodel at four different times.

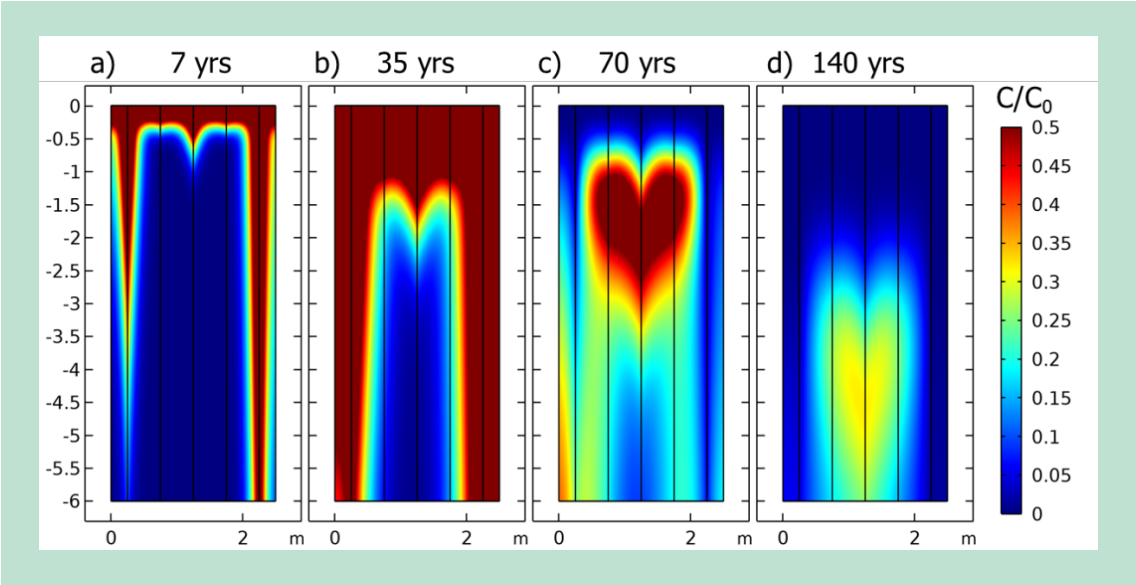


FIGURE 4. DPC concentrations (relative to input concentrations) in the DFM submodel at different times. DPC is applied on the top boundary for 35 years (a and b), and then clean water is infiltrating from the top boundary (c and d). The model extent is 2.5 x 6 m^2.

When the clayey-till layer in the larger-scale model is replaced by a submodel with or without fractures for point sources, the pesticide input to the aquifer in the larger-scale model is still defined in a length of 10 m at the same location as it was on the upper boundary of the clayey till (X=3500-3510 m), assuming a predominantly vertical transport through the clayey till and little horizontal spreading. In order to have the monitoring well located in the centre of the plume, the screened interval was set to 10-12 m bgs., the same depth as in the Jutland scenarios.

Besides the standard fracture setup, a different setup with a more narrow range of hydraulic fracture apertures between 10 and 20 µm was tested as shown in FIGURE 5a and b. The calculated concentrations at the bottom of the clayey till layer resembled more the input functions through the unfractured porous media, and the first fracture aperture distribution (5-30 µm) was considered as more representative of a clayey till with major fractures, highlighting the influence of the fractures and the matrix diffusion (fast arrival, high peak concentrations, long tailing due to back-diffusion). The fracture setup with apertures between 5 and 30 µm was employed to determine the input concentrations to the aquifer from a fractured clayey till. For the given boundary conditions (infiltration rate of 120 mm/yr) and fracture apertures, the flow velocity of water in the fractures was between 1.7 m/d through the 5 µm fractures and 61 m/d in the 30 µm fracture. The flow velocity in the unfractured porous medium was 0.4 m/yr. This indicates the strong potential impact of fractures on transport times.

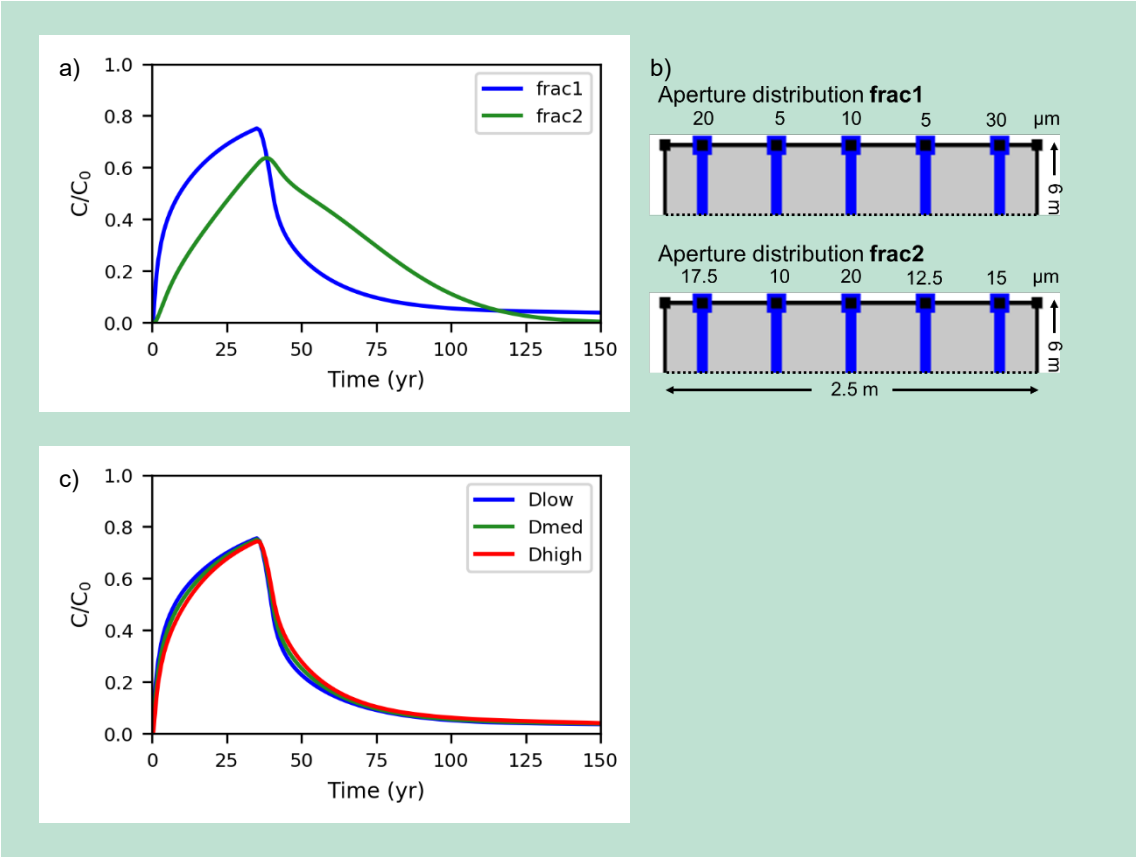


FIGURE 5. (a) Breakthrough concentrations at the bottom of the DFM submodel with two different fracture aperture sets, which are illustrated in (b). The fracture set frac1 was used for the simulation of the input concentrations in this work. (c) Breakthrough concentrations of the discrete fracture matrix model (DFM) for diffusion coefficients $3.88 \cdot 10^{-10}$ (Dlow), $5 \cdot 10^{-10}$ (Dmed), and $6.70 \cdot 10^{-10}$ m^2/s (Dhigh). Due to minor changes in the breakthrough concentrations, Dmed was chosen for all compounds in the DFM simulations.

When fracture transport is considered, matrix diffusion and back-diffusion from the matrix can have a strong influence on the leaching behaviour of the compound. To calculate the pesticide input functions from the clayey till to the aquifer, the diffusion properties of the different compounds were considered in the DFM submodel. The diffusion coefficient of the compounds can be related to their molar mass. Larger molecules usually have lower diffusion coefficients. The equation given in [8] was used to calculate diffusion coefficients for the different compounds. The calculated diffusion coefficients were in a relatively narrow range between $3.88 \cdot 10^{-10}$ and $6.70 \cdot 10^{-10}$ m^2/s. The choice of the diffusion coefficient had a negligible influence on the simulated breakthrough curves of the compounds compared to other parameters and uncertainties (FIGURE 5c). Hence, an average diffusion coefficient of $5 \cdot 10^{-10}$ m^2/s (Dmed in FIGURE 5c) was used for all compounds for the calculations of the pesticide input functions from the clayey till to the aquifer.

2.2 Compounds and compound groups

The focus compounds in this work include the three pesticides that were also considered in 2013 [1]: Bentazone, phenoxy acids (MCPP as representative) and Glyphosate. Additionally, Tolylfluanid, Dimethachlor, Chloridazon, Chlorothalonil and Metalaxyl(-M) with selected metabolites were included as additional compounds in the modelling investigations in this study. All of the focus compounds are regulated nowadays, except for MCPA, Glyphosate and Bentazone. TABLE 2 gives an overview of the compounds, with degradation rates and distribution coefficients that were considered most representative for the pesticides and metabolites in the

simulated depths and soil material the plough layer. Distribution coefficients that characterize the sorption behaviour were distinguished for sand, clayey till and limestone, as further described in [6].

For Geology 1 (Jutland), scenarios with and without degradation in the upper 10 m of the saturated zone were considered (anaerobic conditions with no degradation were assumed below). No degradation was considered in Geology 2 (Zealand), following the 2013 project, assuming anaerobic conditions in the clayey till and below. Degradation rates at the considered depths (aerobic aquifer material) are unknown for most of the considered compounds but are expected to be low, if degradation occurs. In this work, the maximum expected degradation rates in G1 were chosen 100 times smaller than measured in laboratory experiments under aerobic conditions at 20 degrees, while a scenario without degradation was also always included. For anaerobic conditions (deeper aquifer, saturated clay till), no degradation was included. The choice of the degradation rates in the upper 10 m (aerobic zone) of Geology 1 as well as the choice of sorption coefficient are further explained in Appendiks 4 [6].

The pesticides and degradation products were divided into compound groups according to similar values of

1) distribution coefficient K_d (sorption)
2) first-order degradation rate k_1

TABLE 2. Degradation rates and distribution coefficients for the considered pesticides. The mother compounds are marked bold with degradation products directly below. The degradation rates are applied in Geology 1 in the upper 10 m of the saturated zone. The last two columns show the assigned compound group (defined further below) with and without degradation.

Compound name	Degradation rate k1 (1/d)	Kd sand (L/kg)	Kd clay (L/kg)	Kd chalk (L/kg)	Compound group deg	Compound group no deg
Bentazone	0.0E+00	0.100	0.200	0.033	2	2
MCPP	2.0E-03	0.100	0.200	0.033	8	2
Glyphosate	2.0E-04	15.000	30.000	5.000	7	11
Tolylfluanid	2.0E-03	2.500	5.000	0.833	9	12
DMST	2.0E-03	0.100	0.200	0.033	8	2
DMS	1.0E-05	0.000	0.000	0.000	3	10
Dimethachlor	2.0E-03	0.100	0.200	0.033	8	2
Dimethachlor ESA/OA	2.0E-04	0.010	0.020	0.003	5	1
Chloridazon	7.0E-05	0.100	0.200	0.033	4	2
DPC	7.0E-05	0.100	0.200	0.033	4	2
MDPC	7.0E-05	0.100	0.200	0.033	4	2
Chlorothalonil	2.0E-03	2.500	5.000	0.833	9	12
Chlorothalonil SA*	1.0E-05	0.000	0.000	0.000	3	10
Metalaxyl(-M)	2.0E-04	0.100	0.200	0.033	6	2
CGA 62826	2.0E-04	0.010	0.020	0.003	5	1
CGA108906	0.0E+00	0.010	0.020	0.003	1	1

(*) =R417888

In total, 12 compound groups were defined (TABLE 3), thereof seven groups with degradation and five groups without degradation. Since it is very uncertain, if and how much degradation occurs in the upper ten meters of the saturated zone, the case of no degradation was also

considered for all compounds in Geology 1. The five groups without degradation cover also the compounds in the groups with degradation (same distribution coefficient but with no degradation). The grouping can be seen in TABLE 2 for each compound and in TABLE 3 for the compound groups. TABLE 3 shows also the members of each compound group.

TABLE 3. Overview of compound groups with similar sorption and degradation characteristics. Mother compounds are highlighted in bold. Groups 3-9 (orange background) are with degradation and groups 1, 2, 10, 11 and 12 (light green background) are with a degradation rate of 0. In the Zealand scenarios (G2), only the compound groups without degradation were considered.

Compound group	Compound 1	Compound 2	Compound 3	Extra compounds (same K_d value, no degradation)
1	CGA108906			gr. 5 without degradation
2	**Bentazone**			gr. 4, 6, 8 without degr.
3	DMS	Chlorothalonil SA		with degradation
4	**Chloridazon**	DPC	MDPC	
5	Dimethachlor ESA/OA	CGA 62826		
6	**Metalaxyl(-M)**			
7	**Glyphosate**			
8	**MCPP**	DMST	**Dimethachlor**	
9	**Tolylfluanid**	**Chlorothalonil**		
10	DMS	Chlorothalonil SA		gr. 3 without degradation
11	**Glyphosate**			gr. 7 without degradation
12	**Tolylfluanid**	**Chlorothalonil**		gr. 9 without degradation

2.3 Pesticide input concentrations

Based on the analysis of statistical and historical concentration data (Appendiks 2, [4]), pesticide input concentrations were defined for the simulations of transport in the saturated zone (below the drainage layer). Different input concentrations were considered for point sources and diffuse sources, as further described in Appendiks 4 [6]. For point sources, a maximum and a 99th percentile concentration were defined at both a monitoring well and a water supply well. This was based on the statistical evaluation [4] in order to focus on point sources, which may pose a problem for water supply wells. In the results presented below, the 99th percentile concentrations were used (base case for point sources). Diffuse sources were distinguished between sand (used for Geology 1, Jutland) and clayey-till settings (used for Geology 2, Zealand), if information was available, and a maximum and a baseline concentration were defined. For the modelling, the baseline concentrations were used.

All compounds but Tolylfluanid were found in the statistical evaluation of point sources [4]. Tolylfluanid, Dimethachlor, Chlorothalonil and Chloridazon were not detected as diffuse source. DMST was also not detected as a diffuse source, presumably because it quickly degrades to DMS. This indicates that the aforementioned compounds from diffuse sources are typically degraded in the upper few meters in agricultural use before they reach deeper down to the aquifer.

TABLE 4 quantifies the contrast (max factor) between the input concentrations for point sources (99th percentile) and diffuse sources (base case). The three compounds from the last project period (Bentazone, MCPP and Glyphosate) show a strong contrast of 1000 or more. However, the focus compounds additionally considered in this project have a much lower contrast in the range of 2 to 50. Chloridazon shows a contrast of 500, if an input concentration of

0.02 µg/L is assumed at a diffuse source. However, it was hardly detected as a possible diffuse source and was not further considered in the modelling.

TABLE 4. Pesticide input concentrations used in the model for point and diffuse sources. If not stated differently, the 99th percentile concentrations were used as input for point sources. The contrast between the input concentrations point-diffuse, and start/stop of input to the model at the upper boundary (saturated zone) are shown. Strong contrasts (>100) are highlighted in bold. Compounds written in bold are mother compounds, with the degradation products directly below. Further details can be found in Appendiks 4 [6].

Compound name	Input conc. point 99th percentile (µg/L)	Input conc. point max (µg/L)	Input conc. diff. sand G1 baseline (µg/L)	Input conc. diff. clay G2 baseline (µg/L)	Max factor point-diff. 99th percentile	Input from unsaturated zone starts	Input from unsaturated zone decreases
Bentazone	**100**	**300**	**0.1**	**0.3**	**1000**	**1980**	**-**
MCPP	250	700	0.1	0.3	**2500**	1966	2001-2006
Glyphosate	**100**	**400**	**0.1**	**0.3**	**1000**	**1980**	**-**
Tolylfluanid	0	0	0	0	n.d.	1978	2013-2018
DMST	**2**	**10**	**0**	**0**	**n.d.**	**1978**	**2013-2018**
DMS	5	20	2	2	3	1971	2012-2017
Dimethachlor	**1**	**2**	**0**	**0**	**n.d.**	**1986**	**1995-2000**
Dimethachlor ESA/OA	10	50	1	1	10	1986	1995-2000
Chloridazon	**10**	**50**	**0.02**	**0.02**	**500**	**1969**	**2004-2009**
DPC	20	250	0.5	2	40	1969	2004-2009
MDPC	**5**	**10**	**0.1**	**0.3**	**50**	**1969**	**2004-2009**
Chlorothalonil	1	2	0	0	n.d.	1987	2005-2010
Chlorothalonil SA	**5**	**20**	**0.5**	**0.5**	**10**	**1987**	**2005-2010**
Metalaxyl(-M)	1	2	0.05	0.05	20	1986	2018-2023
CGA62826	**5**	**10**	**0.2**	**0.2**	**25**	**1986**	**2018-2023**
CGA108906	1	2	0.5	0.5	2	1986	2018-2023

Simulations for all compound groups, pesticide input functions and the two geologies were conducted and can be found in Bilag (Appendix) 2 at the end of this work. The compounds, for which it was more likely that the simulated concentrations would allow the distinction between point sources and diffuse sources and compounds of special interest were analysed in more detail and are further discussed in the Results chapter. These are Bentazone, MCPP, CGA62826, Chlorothalonil SA (R417888), DPC and Dimethachlor OA/ESA.

Tolylfluanid is often applied in smaller areas than the traditional diffuse sources (e.g., strawberry fields and orchards, see main report [2] and Appenks 1 [3], Appendiks 2 [4] and Appendiks 3 [5]) and the degradation product DMS is discussed separately. For DMS, the input area of the diffuse source was also varied (assuming smaller-sized diffuse sources), and a combination of point and diffuse source was considered for DMS and DPC. The focus of this work is on the agricultural use of the pesticides. The application as fungicide in paint and the input from urban areas is not further investigated in this work.

2.4 Pesticide input functions

Most of the considered pesticides have not been used in the past years or even decades. This can have a strong influence on the breakthrough curves at the wells for concentrations originating from diffuse sources. For the definition of input functions of the compounds to the model, the application periods for agricultural use of the pesticide (diffuse source) was defined as the time period in which the product was sold. To define the pesticide input time to the model (saturated zone), 5 years delay were added to the application time to account for the travel time through the unsaturated zone. After the pesticide input time ends for diffuse sources 5 years after sales stop, a linear decrease of the input to zero was assumed within the subsequent 5 years, see Appendiks 4 [6] for more details.

For point sources, a continuous and constant source was assumed. The leaching from the top boundary of the model (top of the groundwater table) starts also with a delay of 5 years after the beginning of the sales of the mother product. The daughter products were assumed to follow the input pattern of the mother products. A detailed description of the pesticide input functions and their choice can be found in [6]. Due to the different input functions for the diffuse source and the continuous release from a point source, as well as the different chemical properties of the compounds and different input concentrations, differences in the concentrations at the wells were expected.

The input functions (IPs) used in the simulations for diffuse sources from agricultural use are shown in FIGURE 6. Two different types of input functions were considered: A one-step function with a plateau, followed by a linear decrease within 5 years (input functions IP1-IP5), and a two-step function with two plateaus (IP6), which was used for Metalaxyl(-M) used as a fungicide in agricultural use. Metalaxyl was in use for approximately 14 years, then Metalaxyl-M was sold instead. The applied concentrations were lower for Metalaxyl-M, hence a lower concentration plateau was used in the pesticide input function. TABLE 5 gives an overview of the input functions and for which compounds they are applied.

TABLE 5. Overview of Input functions and compounds, which they are applied for.

Input function	Compounds
1	Bentazone, Glyphosate
2	MCPP, Tolylfluanid*, DMST*, Chloridazon, DPC, MDPC, Metalaxyl(-M), CGA62826, CGA108906
3	DMS*
4	Dimethachlor, , Dimethachlor ESA/OA
5	Chlorothalonil*, Chlorothalonil SA*
6	Metalaxyl(-M), CGA62826, CGA108906

(*) from agricultural use

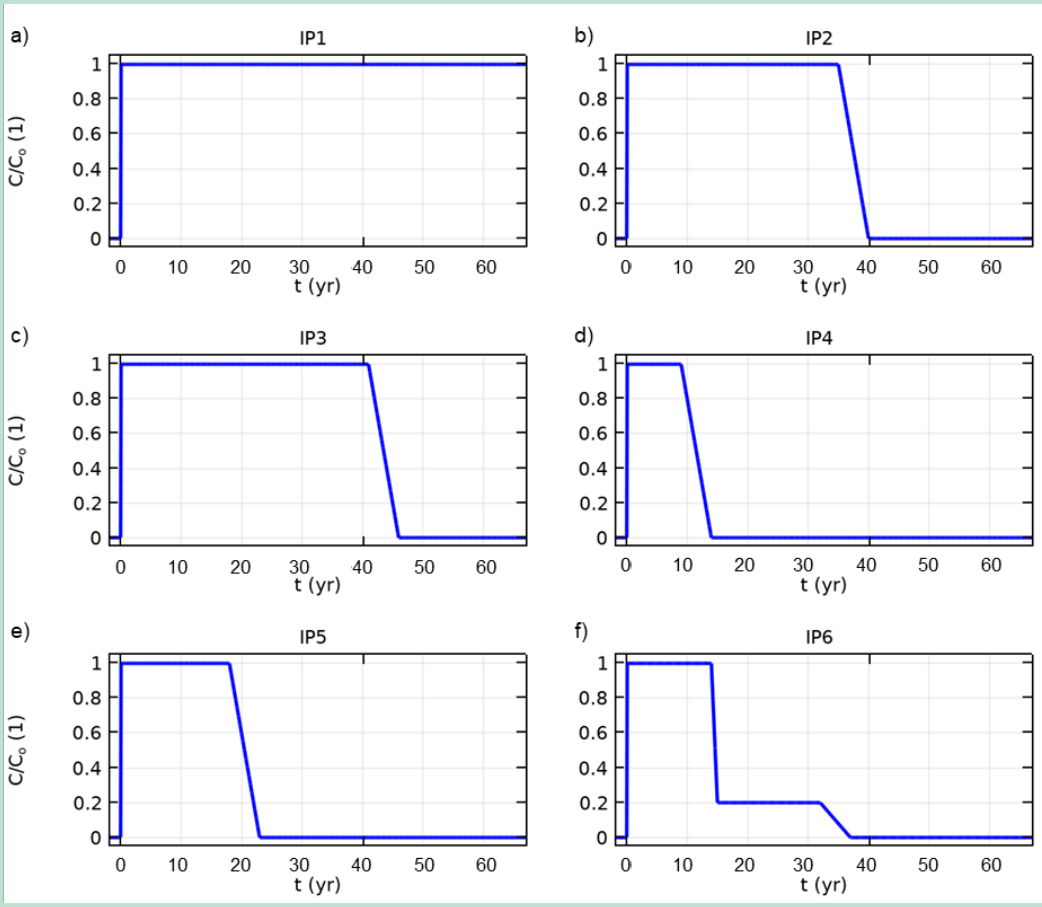


FIGURE 6. Overview of input functions (IP1-IP6). Year 0 is defined as 5 years after the sales start of the (mother) compound to account for the migration through the unsaturated zone. 5 years after the sales stop, the input concentrations are linearly decreased over the following 5 years to an input concentration of 0. IP6 has a period with a strong input, followed by an input which is 20% of the initial input. For more details, see [6].

2.5 Overview of scenarios and workflow

The following list gives a quick overview of the defined scenarios and the workflow to determine the breakthrough curves for the different compounds in the different scenarios.

1. Definition of **compound groups** (gr) with similar sorption- and degradation properties
2. Choice of **input concentrations** for point sources and **input functions** (IP) for diffuse sources
3. Simulation of a series of scenarios
    a. **Two geologies**: Jutland (=G1, sand) and Zealand (=G2, clay over limestone aquifer or sand aquifer)
    b. **Six input functions** for diffuse sources, constant input for point sources (input from unsaturated zone 5 years after sales start)
    c. Jutland scenarios (G1): Simulations of twelve compound groups, thereof seven with and five without degradation
    d. Zealand scenarios (G2): Simulations of five compound groups without degradation (like in the 2013 project); time dependent input functions from submodel for a 6 m thick clay layer for all input functions and compound groups, either
        i. clayey till with fractures, sandy aquifer or limestone aquifer
        ii. clayey till without fractures, sandy aquifer or limestone aquifer
4. Linear relation between input concentration and breakthrough concentration at the monitoring well (mon) and at the pumping well (pump) was exploited to calculate absolute concentrations from relative concentrations (C/C_0) based on the selected input concentration

for the considered compound (see FIGURE 7 with identical relative breakthrough concentrations for input concentrations between 0.1 and 100 µg/L).

5. Simulations for seven compound groups with degradation in the upper 10 m were conducted, as well as for five groups without degradation. Figures for each compound group can be found in Bilag (Appendix) 2, while selected compounds are presented and further discussed below.

FIGURE 7 shows simulated breakthrough curves for three different hypothetical input concentrations between 0.1 and 100 µg/L for a point source and a diffuse source (using IP6). Despite the very different input concentrations, the curves lie on top of each other, justifying the use of relative concentrations (C/C_0) and subsequent back-calculation by multiplying the relative concentration by the input concentration of the considered compound. The time axis starts with year 0 defined as five years after the sales start (delay to account for the travel time through the unsaturated zone etc.).

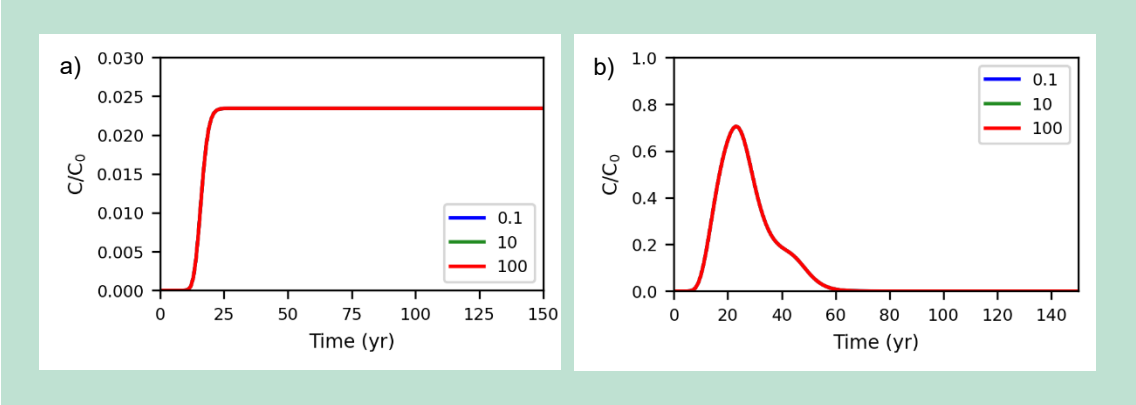


FIGURE 7. Simulated relative breakthrough concentrations for three different input concentrations, 0.1, 10 and 100 µg/L for (a) a continuous point source and (b) a diffuse source using input function IP6. The curves for the concentrations divided by the input concentration are on top of each other.

2.6 3-D model setup

The influence of the pumping rate at the pumping well and the source zone extent were investigated with 3-D models. The 3-D setup extrudes the 2-D setup horizontally in the direction perpendicular to the groundwater flow (y-direction), as illustrated in FIGURE 8. The domain size of the flow model was chosen as 10,000 m in flow direction (x-axis), 500 m perpendicular to the flow direction (y-axis), and 90 m deep (z-axis, corresponding to Geology 1). In contrast to the 2-D model, a single pumping well was considered. This was done to investigate potential 3-D effects of pumping, relaxing the assumption of a well field, and the spreading from a source with a defined length and width.

The transport model is embedded in the flow model as a 120 m thick slice (FIGURE 8), with the centre along the centreline of the flow model. This was done to minimize the influence of the side boundaries on the flow field that is influenced by the pumping well, while keeping the computational times for the transport model limited. The pesticide input happens through an area with a defined length and width, and the pumping and monitoring wells are realized as lines in the 3-D space. The 3-D model was setup with a fine numerical mesh (ca. 5-10 million mesh elements with local mesh refinement, where strong gradients of the hydraulic head or the concentration were expected) and run on a high-performance computer.

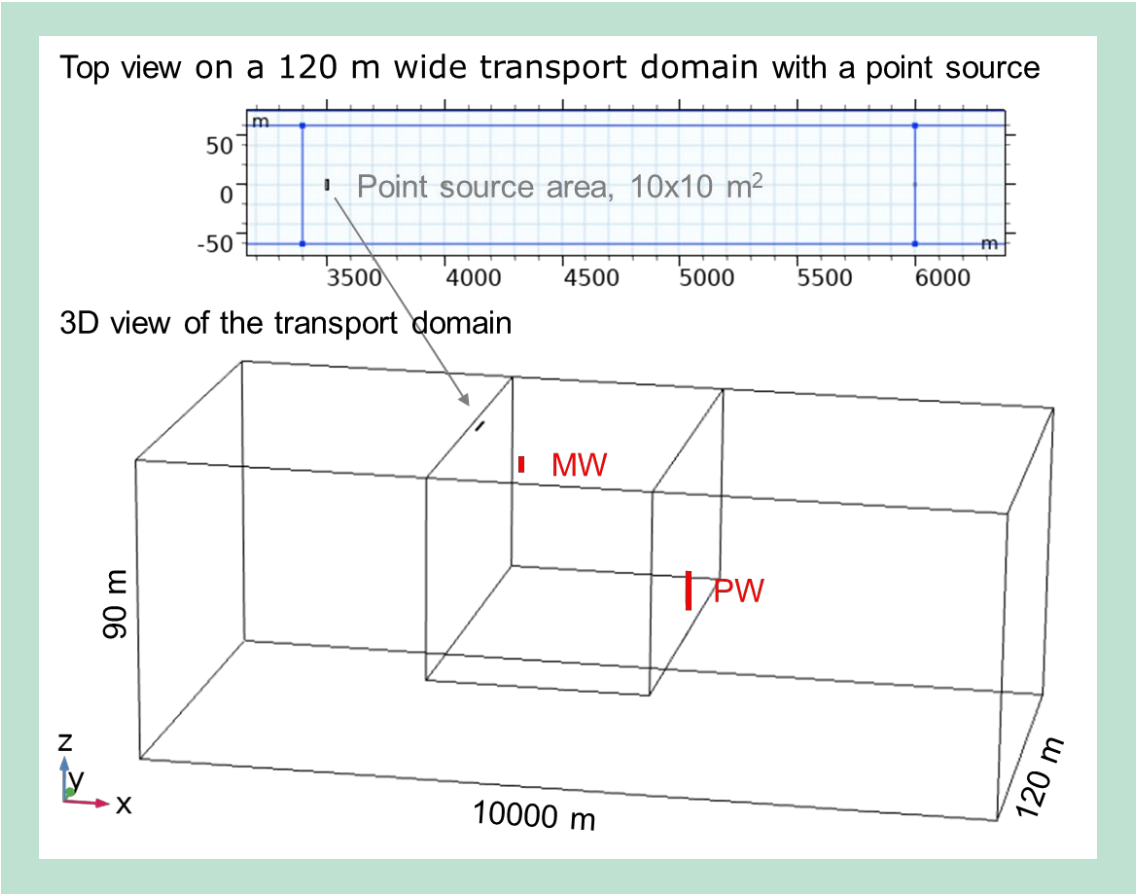


FIGURE 8. Top view and sketch of the 3-D transport model. Note that the 120 m wide transport model is embedded in a flow model with a width (y-direction) of 500 m.

2.7 Underlying assumptions

Several assumptions were made in the 2-D and 3-D models used for the scenario simulations. They can be summarized as follows:

1) The recharge and pumping rates are assumed to be constant and the flow in the aquifer is at steady state.
2) The size of the catchment zone is assumed to be steady and the boundary conditions (the water divide and the constant head boundary) are constant.
3) The hydrogeology is simplified: clay layers and aquifers are homogeneous. The influence of heterogeneities was analysed in [1] and is not repeated here.
4) Point sources have a constant and continuous discharge with an assumed point source length of 10 m (assumed the same as in [1]). The input from diffuse sources can be described based on their sales statistics.

These assumptions result in smoother curves and less temporal and spatial variations than observed in field data. This must be taken under consideration when interpreting the results of the simulations. The influence of heterogeneities and several other parameters (e.g., distance of monitoring and pumping well from the point source) is discussed further in [1].

3. Results

In the following sections, the simulation results for selected focus compounds are discussed in more detail. FIGURE 9 shows an example concentration distribution for a simulated diffuse source (a) and point source (b) of Bentazone in Geology 1 (Jutland), with a length of the model domain of 10,000 and a depth of 90 m. The flow field and the location of point source, monitoring well and pumping well are indicated. The spreading of compounds from a diffuse source and a point source show very different patterns.

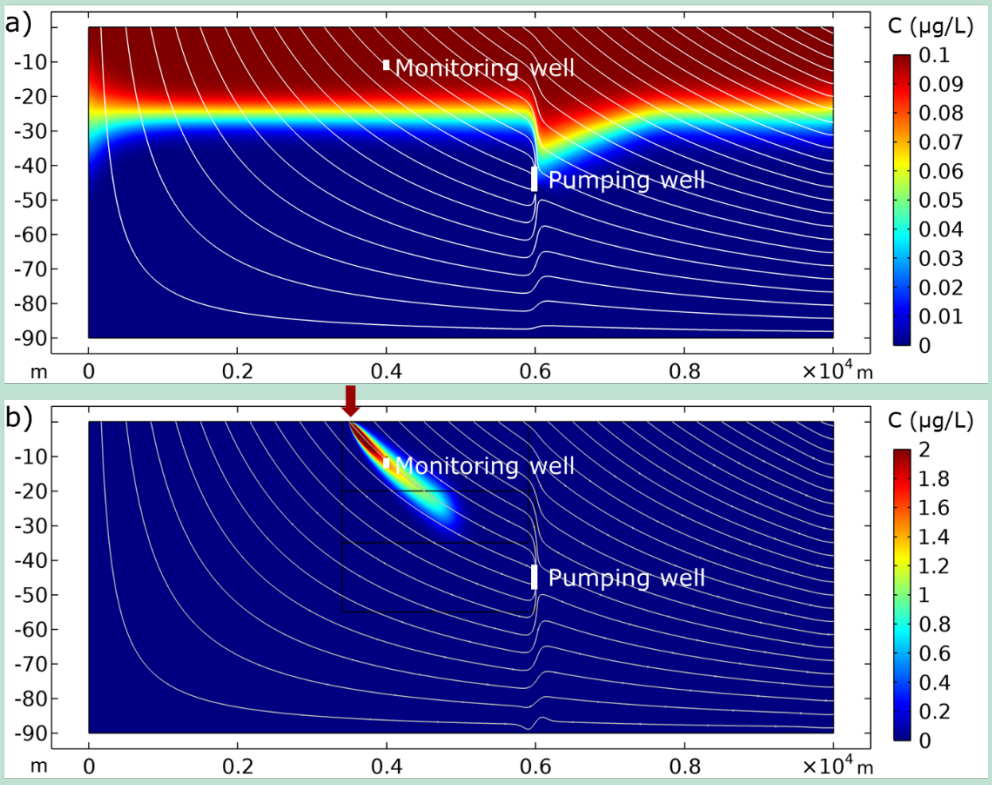


FIGURE 9. Simulated concentration profile for a cross section with (a) a diffuse source and (b) a point source of Bentazone in the year 2021 with an input concentration of (a) 0.1 µg/L and (b) 100 µg/L in Geology 1 (Jutland). The white streamlines visualize the flow field. Note that the figures are scaled vertically and the domain appears to be much shorter than it is. The model domain is 10,000 m long and 90 m deep for Geology 1.

FIGURE 10 shows the flow lines leading to the pumping well and the ones ending in the monitoring well. Furthermore, the colours visualise the simulated travel times of a conservative compound (no dispersion, sorption and degradation assumed). From the groundwater table to the monitoring well, the water flows in ca. 10-12 years, and to the pumping well about in approximately 40 to 80 years. Typical flow velocities in the simulated setup are in the range of 0.12 to 0.2 m/day. Note that the transport velocity can differ from the groundwater flow velocity due to dispersion and sorption.

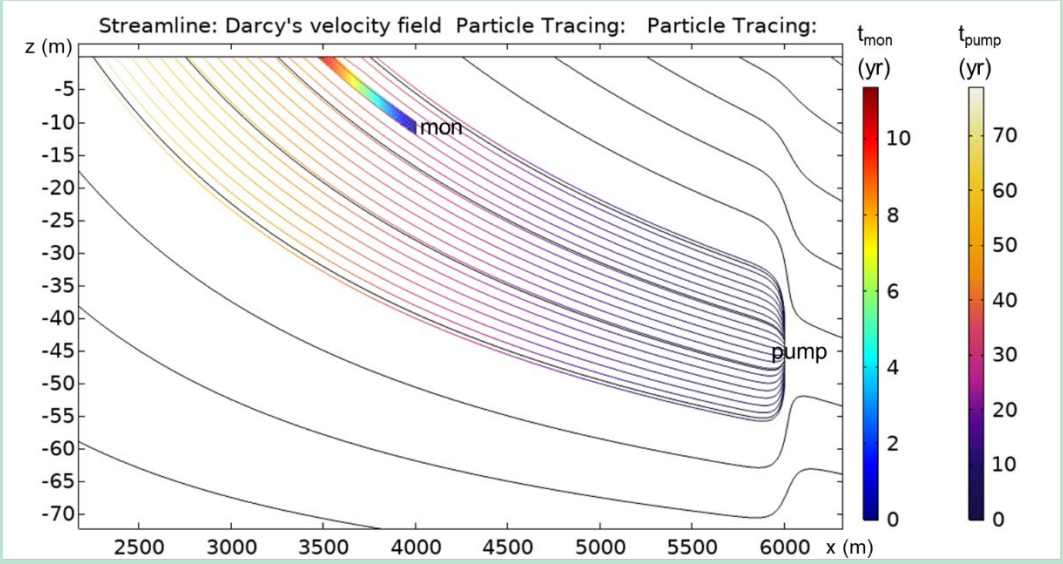


FIGURE 10. Zoom to the monitoring and pumping well. Backwards particle tracing from the monitoring well (mon) and from the pumping well (pump) show the origin of the water at the two boreholes. The colours illustrate the travel times in years from the top of the saturated zone to the monitoring well (t_{mon}) and to the pumping well (t_{pump}). The picture is vertically scaled. The dark lines are groundwater flow lines.

The capture zone of the pumping well is much larger than from the monitoring well. Furthermore, the pumping well obtains water from areas which are closer to the pumping well as the point source area (x=3500 to 3510 m). In the figure below, the streamlines closest to the pumping well start approximately at x=3800 m, several hundred meters downstream of the point source location. This leads to an earlier arrival of the pesticide from a diffuse source, which covers the entire area, i.e. there is also pesticide input from areas, where the travel time to the well is shorter. In the simulation presented in FIGURE 10, the shortest travel time of a conservative, non-sorbing and non-dispersing particle to the pumping well (x=3800 m) is 36.7 years, while the travel time from the downstream end of the point source to the pumping well (x=3510 m) is 41.4 years. In the simulated setup, the pumping well obtains water with the longest travel time of 78.9 years from x=2220 m, which is 3.8 km upstream of the pumping well. When the diffuse source stretches over the entire length of the capture zone, the arrival times of the pesticide from different distances from the pumping well will lead to a slower relative concentration increase at the pumping well compared to the point source, which has a relatively narrow time window for the arrival times from the point source area (41.4 to 43.4 years). For non-sorbing pesticides and ignoring dispersion, this means that the travel time from the point source is 4-5 years shorter than from a diffuse source covering the entire capture zone. The numbers will be different for different compound properties, pumping rates and locations of the point source.

3.1 Nomenclature used in the graph titles

Breakthrough curves for selected focus compounds are presented and discussed in the following. The graphs contain the simulated concentrations at a monitoring well (mon, x=4,000 m) and at a pumping well (pump, x=6,000 m), with point sources located at x=3,500 m. The yellow area in the graphs shows the application period (sales start – sales stop) where applicable. Note that the pesticide input to the saturated zone in the model is delayed by five years compared to the application period, to account for the travel time of the compound through the unsaturated zone. The dotted grey line shows year 2021 (present). A black dashed horizontal line shows the maximum allowable concentration (MAC) of 0.1 µg/L.

The figures contain the following abbreviations:

- **G1/G2:** Geology 1 (Jutland) or Geology 2 (Zealand)
- **gr:** Compound group (TABLE 3)
- **IP:** Input function (TABLE 5, FIGURE 6 and [6])
- **diffuse/point:** Input from a diffuse source or point source
- **DFM/PM:** Clayey till in Geology 2 with fractures (discrete fracture-matrix model, DFM) or without fractures (porous medium model, PM)
- **mon/pump:** Concentrations at the monitoring well or the pumping well

3.2 Pesticide and pesticide characteristics

In the following subsections, the influence of the pesticide characteristics (sorption and degradation) is discussed based on the simulated breakthrough concentrations at the monitoring well (500 m downstream of the point source, if applicable) and at the pumping well (2500 m downstream of the point source) for selected compounds in Geology 1 (Jutland). The compounds include Bentazone and (in the order of decreasing degradation rates) MCPP, CGA62826, DPC and Chlorothalonil SA (=R417888).

3.2.1 Bentazone

Bentazone was still sold and used in the year 2021; hence the pesticide input function for a diffuse source does not decrease as for the regulated pesticides. Compared to the evaluation in 2013 [1], a sorption coefficient of 0.1 L/kg was used instead of no sorption, and according to the updated statistics (99th percentile), a higher input concentration for point sources of 100 µg/L (instead of 50 µg/L) was applied. The model was also run with the same parameter values as in 2013 [1], and the results were consistently reproduced.

The simulated concentration at the monitoring well in 2021 is approximately the maximum allowable concentration (MAC) of 0.1 µg/L for a diffuse source, and 3 µg/L for a point source (FIGURE 11). The concentrations show a strong contrast for a typical point source and a diffuse source. In 2021, the simulated concentrations at the monitoring well differ by a factor of 30. In the simulations, Bentazone originating from point sources may not have arrived at a pumping well 2.5 km downstream of the point source yet, while very low concentrations from a diffuse source were simulated, and they can be expected to increase in the next decades at the pumping well according to the simulations.

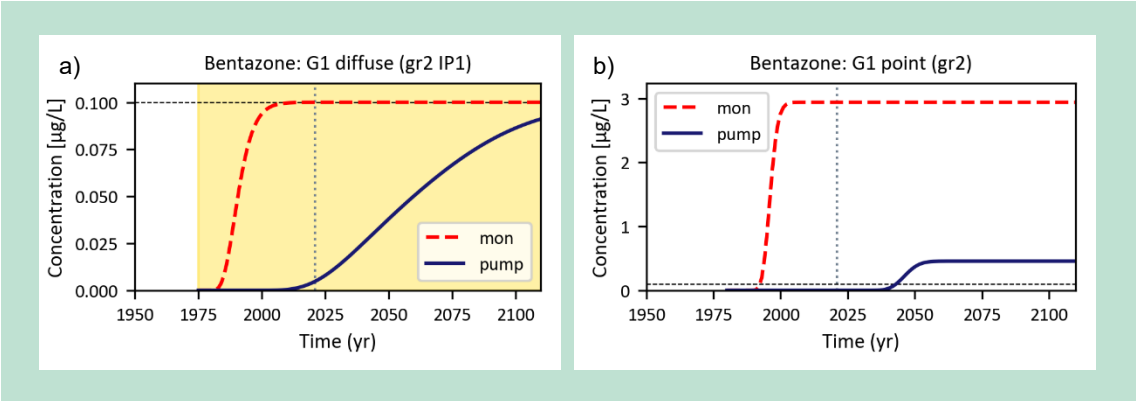


FIGURE 11. Simulated Bentazone concentrations at the pumping and monitoring well from (a) a diffuse source and (b) a point source in Geology 1. The yellow area in the left figure shows the application period (still in use), and the dashed vertical line shows the year 2021. Note that the vertical axes are different in the two graphs. The horizontal dashed line shows the maximum allowable concentration of 0.1 µg/L as a reference.

Bentazone is a persistent pesticide, i.e., it is hardly being degraded. In the following, the influence of degradation is discussed with the examples MCPP (potentially high degradation rate), CGA62826 (degradation product of Metalaxyl) with a potentially intermediate degradation rate, and Chlorothalonil SA (=R417888) with a potentially low degradation rate.

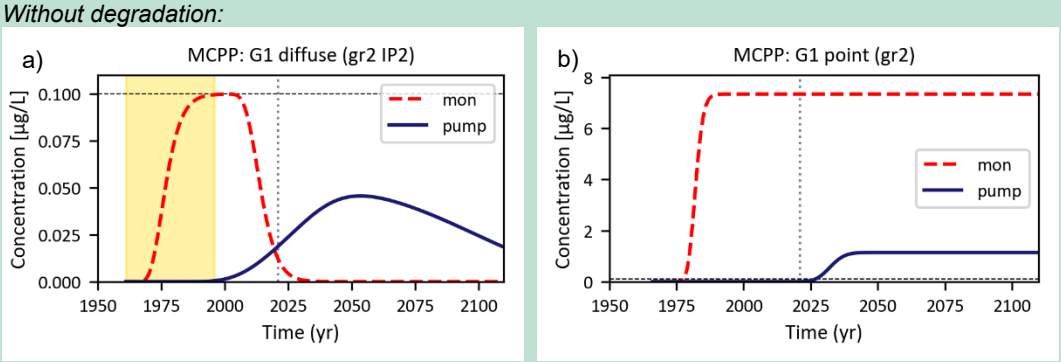
3.2.2 MCPP

MCPP is a representative of the group of phenoxy acids, such as MCPP, 2,4-D, Dichlorprop and MCPA. The simulations for MCPP show that the concentrations from a diffuse source can be expected to be considerably lower than from a point source. The simulations show a strong contrast of a factor of 400 higher concentrations in 2021 at a monitoring well, if no degradation is considered (FIGURE 12). Moreover, according to the simulations, the MCPP concentration at the monitoring well from a diffuse source is already decreasing with time in 2021, while the concentration at the pumping well can be expected to increase in the next decades. This opposed trend at the monitoring and pumping well can also be observed for several other compounds, where the application period (as diffuse source) ended.

MCPP has shown a high degradation potential in aerobic laboratory studies. If degradation in the upper 10 m of the saturated zone is considered, the simulated concentrations for both cases (point and diffuse source) are more than a factor 100 lower at both the monitoring and the pumping well. The contrast between point and diffuse source remains strong. The simulated concentrations from point sources are already close to the detection limit, while diffuse sources are below 1 ng/L, i.e., below the detection limit. For compounds with degradation rates as high as or higher than MCPP (like Glyphosate), and assuming that degradation occurs in the upper 10 m of the aquifer, it can be expected that these compounds from a diffuse source will not be observed at the pumping or monitoring well. If these compounds are observed, the origin is more likely a point source.

FIGURE 12 illustrates the overall effect of degradation on the breakthrough curves at the monitoring and pumping well. Breakthrough times at the wells are not affected, but degradation can have a small influence on the overall shape of the breakthrough curves and leads to lowers the breakthrough concentrations at the wells.

Without degradation:



With degradation:

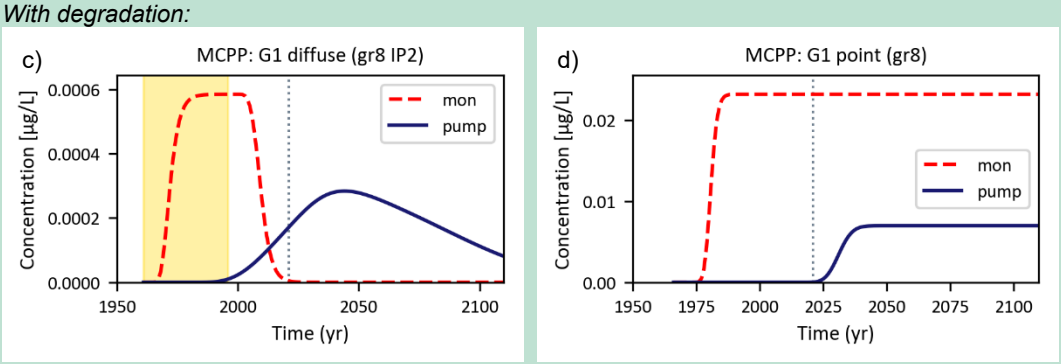


FIGURE 12. Simulated breakthrough curves for MCPP in Geology 1. The upper row is without degradation, the lower row with a degradation rate of 0.002 1/day. The input concentrations were 0.1 µg/L (diffuse source) and 250 µg/L (point source). The yellow area in the left figures shows the application period of the compound, and the dashed vertical line shows the year 2021. The horizontal dashed line shows the maximum allowable concentration of 0.1 µg/L. Note that the shown concentration range of the upper row without degradation is very different to the lower row with degradation.

3.2.3 CGA62826

In laboratory studies, the degradation rate of CGA62826 is in the intermediate range of degradation rates of the considered compounds. The differences of the simulated breakthrough curves with and without degradation are less pronounced than for MCPP (FIGURE 13). The concentrations with and without degradation differ approximately by a factor 2 in 2021. Furthermore, the concentrations from point sources and diffuse sources are in a similar range (regardless of the degradation rate) and cannot be clearly distinguished at neither the monitoring nor the pumping well.

The concentrations from diffuse sources can be expected to increase in the next decades at the pumping wells, while the concentrations at the monitoring wells are constant with a decreasing trend within the next decade. *For point sources, the simulations show a constant concentration at the monitoring well, while CGA62826 has not yet arrived at the pumping well located 2.5 km downstream of the point source. This difference of the arrival times can be explained by shorter travel distances from some areas closer to the pumping well where the diffuse sources are applied compared to the point source location, see* FIGURE 10 *and the discussion at the beginning of the Results chapter.*

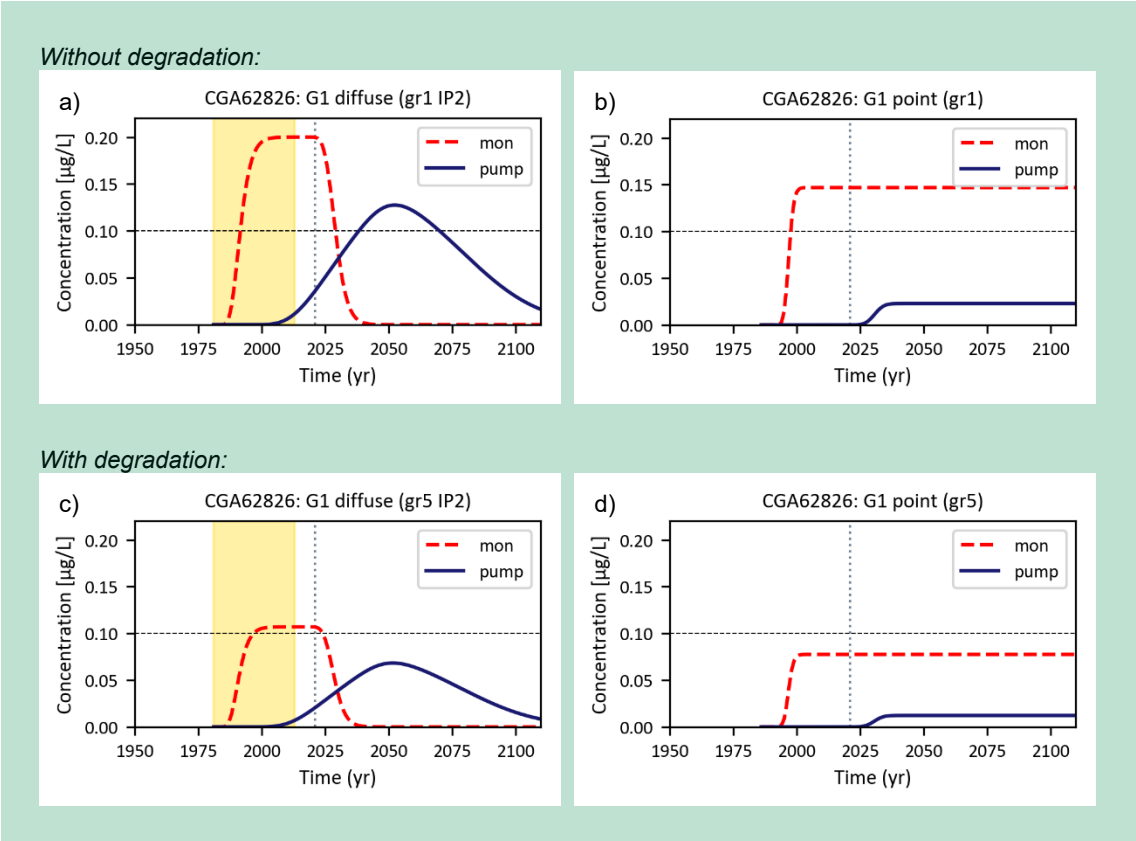


FIGURE 13. Simulated breakthrough curves for CGA62826 in Geology 1. The upper row shows simulation results without degradation, the lower row with a degradation rate of $2 \cdot 10^{-4}$ 1/day. The input concentrations were 0.2 µg/L (diffuse source) and 5 µg/L (point source). The yellow area in the left figures shows the application period of the compound (diffuse source) and the dashed vertical line shows the year 2021. The horizontal dashed line shows the maximum allowable concentration of 0.1 µg/L.

CGA62826 was also simulated with a two-step input function with a high input concentration in the first period, followed by a five times lower input concentration (see Appendiks 4 [6] for explanation). The simulated breakthrough curves for the degradation product CGA62826 are shown without degradation in FIGURE 14a and with degradation in FIGURE 14b the lower input functions in the second input period lead to lower concentrations in 2021 in both cases, compared to the input function with a constant input.

Diffuse source with two-step input function (IP6):

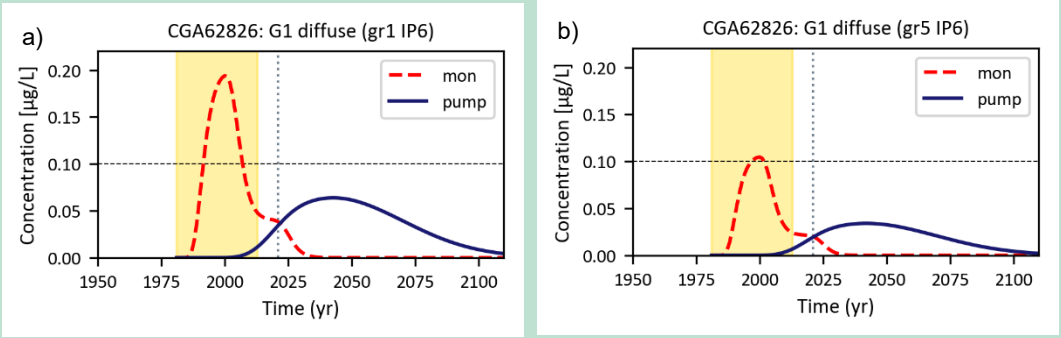


FIGURE 14. Simulated breakthrough curves for CGA62826 in a sandy aquifer (Geology 1) for a diffuse source with a two-step input function with a five times higher input concentration in the first input period (input function IP6), (a) without degradation, (b) with degradation. The horizontal dashed line shows the maximum allowable concentration of 0.1 µg/L.

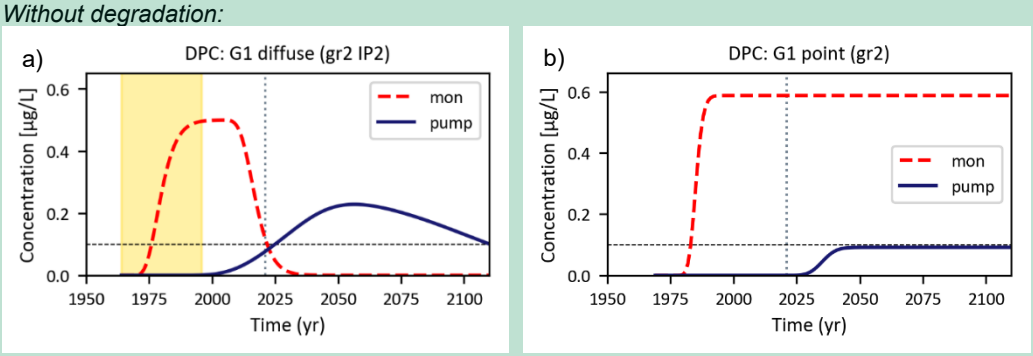
3.2.4 DPC

*The simulations with DPC show marginally lower concentrations for diffuse sources than for point sources (*FIGURE 15*). In 2021, the concentrations at the monitoring well from a continuous point source are constant, while the DPC concentrations already decrease for diffuse sources. According to the simulations, DPC from a point source has not yet arrived at the pumping well 2,500 m downstream of the point source, while it has arrived for diffuse sources.*

As for CGA72826, the difference of the arrival times can be explained the shorter travel distances from some areas where the diffuse sources are applied compared to the location of the point source, see FIGURE 10.

For DPC, the simulated breakthrough behaviour with and without degradation is similar (arrival times, shape of the breakthrough curves). The peak concentrations and concentration plateaus are slightly lower with the selected degradation rate of $7 \cdot 10^{-5}$ 1/day.

Without degradation:



With degradation:

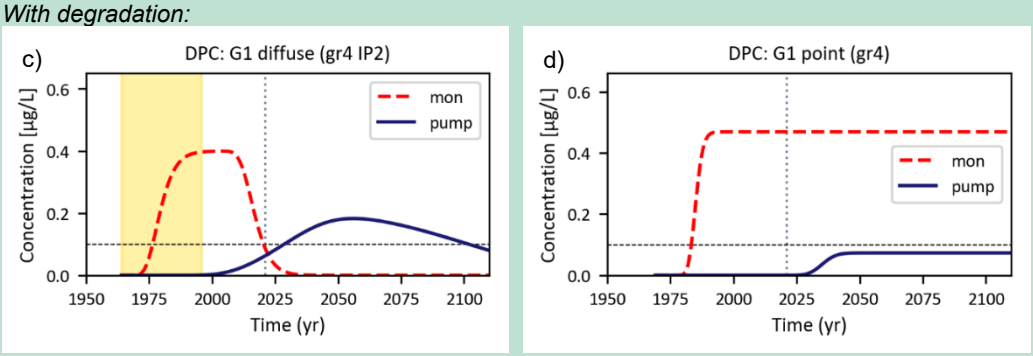


FIGURE 15. Simulated breakthrough curves for DPC in Geology 1. The upper row is without degradation, the lower with a degradation rate of $7 \cdot 10^{-5}$ 1/day. The input concentrations were 0.5 µg/L (diffuse source, left column) and 20 µg/L (point source, right column). The yellow area in the left figures shows the application period of the compound and the dashed vertical line shows the year 2021. The horizontal dashed line shows the maximum allowable concentration of 0.1 µg/L.

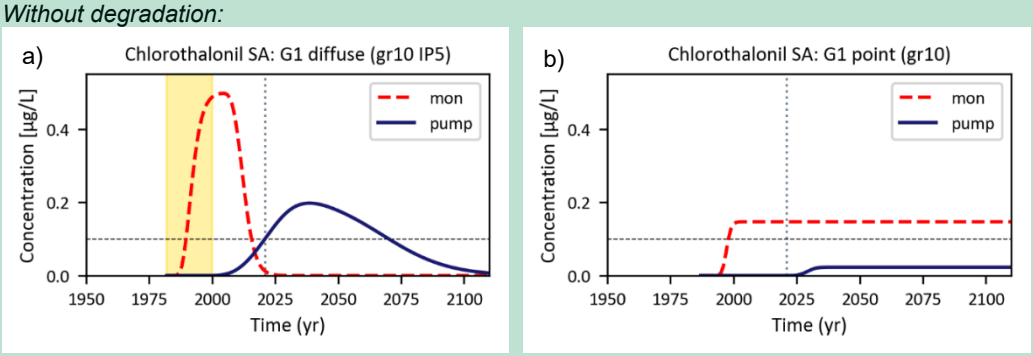
3.2.5 Chlorothalonil SA / R417888

For diffuse sources, the simulations show decreasing Chlorothalonil SA (=R417888) concentrations at the monitoring well in the year 2021 (FIGURE 16). Point sources, however, have due to the simulated constant input from the point source a constant concentration at the monitoring well from the year 2000 on, which is slightly higher than the maximum allowable concentration of 0.1 µg/L.

The results show that concentration values from a diffuse source can be expected to be lower than for a point source at a monitoring well. This is mostly due to the long time since the application period ended, and to the low sorption coefficient of Chlorothalonil SA (no sorption was assumed). It is likely that it can be slightly better distinguished between point source and diffuse source when the monitoring well is placed closer to the potential location of the point

source. The low degradation rate of 10^{-5} 1/d has no notable impact on the simulated concentrations at the monitoring well and the pumping well. This also applies to other compounds with such a low degradation rate (e.g., DMS).

Without degradation:



With degradation:

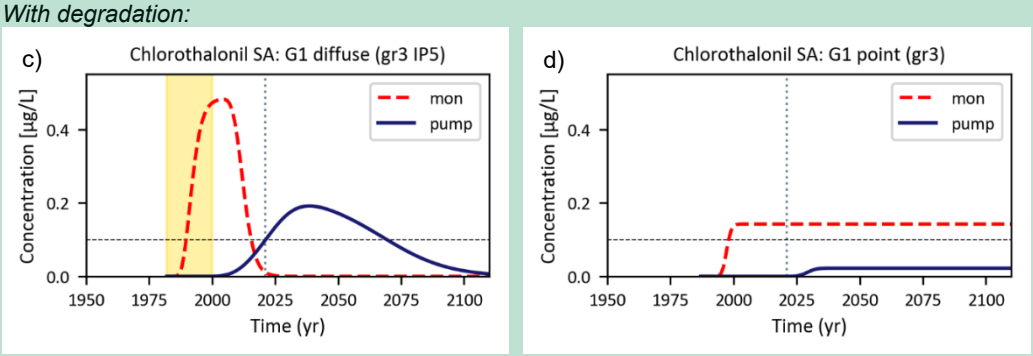


FIGURE 16. Simulated breakthrough curves for Chlorothalonil SA (R417888) in Geology 1. The upper row is without degradation, the lower with a degradation rate of $1 \cdot 10^{-5}$ 1/day. The input concentrations were 0.5 µg/L (diffuse source, left column) and 5 µg/L (point source, right column). The yellow area in the left figures shows the application period of the compound and the dashed vertical line shows the year 2021. The horizontal dashed line shows the maximum allowable concentration of 0.1 µg/L.

Summary

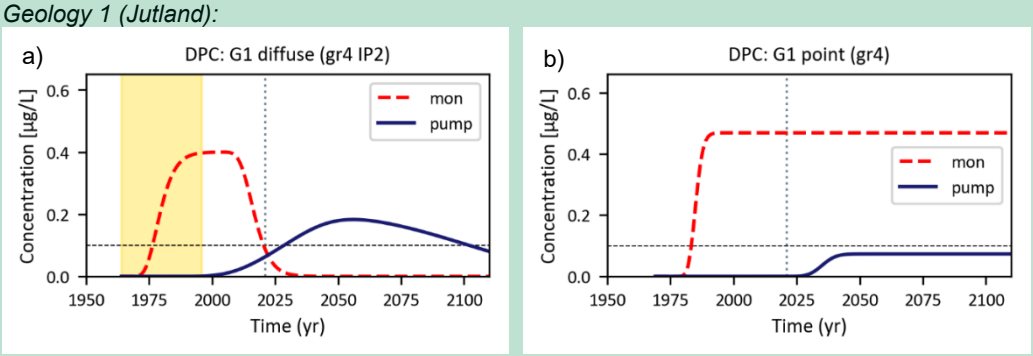
- **The “new” focus compounds additionally considered in this project showed a much lower contrast between the input concentrations from point sources and diffuse sources (factor of 50 or lower). Most of the “new” compounds show no significant difference in the simulated output concentrations, making it difficult to distinguish point and diffuse sources based on the concentrations at the wells.**
- **For some compounds even higher concentrations can be expected from diffuse sources than for point sources. This is due to the low contrast in the input concentrations and the much larger source area of diffuse sources (source length 10,000 m vs. 10 m).**
- **The chemical properties of the compound and the application periods have a strong influence on the simulated breakthrough curves. Sorption leads to a delayed arrival, and degradation can lead to lower breakthrough concentrations at the wells.**
- **Compounds with degradation rates higher than 0.002 1/d (e.g., MCPP with degradation) will not be observed at pumping wells (for point sources: distance of 2500 m), while they may result in small concentrations (usually below the maximum allowable concentration, MAC) at a monitoring well.**
- **The pesticides Tolylfluanid, Chlorothalonil and Glyphosate are strongly sorbing and are possibly degraded in the aerobic zone, hence no breakthrough at the wells was observed in the simulation period of 150 years. If degradation occurs, this also applies to Dimethachlor and MCPP. If these compounds are found at a well, it is more likely that they originate from a point source.**
- **For compounds with degradation rates of 10^{-5} 1/day and lower, there is no visible difference in the breakthrough curves for simulations with and without degradation.**
- **The time component can be important – after the application of a compound (diffuse source) ended, the concentration decreases again. The concentration decreases faster for compounds with low sorption coefficients. The decrease of concentrations from diffuse sources can lead to a stronger contrast between point sources and diffuse sources at the present time.**
- **The travel time from a point source to the pumping well can be longer as from a diffuse source, which covers most of the well capture zone.**
- **Breakthrough curves from point sources have a steeper relative increase of the concentration over time than from diffuse sources, because the compound from a point source originates from a much smaller area in the capture zone of the well. However, with a low contrast in the input concentrations, the absolute increase of the concentrations cannot be clearly distinguished.**

3.3 Geology and aquifer material

3.3.1 Jutland (Geology 1) and Zealand (Geology 2)

The comparison of the Jutland (G1) and Zealand (G2) scenarios showed in general lower concentrations from point sources in G2 scenarios simulated with the porous-medium model than for G1, when the same input concentration was used. This is mainly due an almost three times lower aquifer recharge rate in the G2 scenarios (340 mm/yr in G1 and 120 mm/yr in G2), which leads to a lower leaching rate of the compound. Furthermore, the lower recharge rate and the low-conductive clayey till leads to a later arrival of the compounds at the monitoring well, if unfractured clayey till is considered. In the following, DPC is used to illustrate the spreading of compounds in the two different geologies.

Geology 1 (Jutland):



Geology 2 (Zealand):

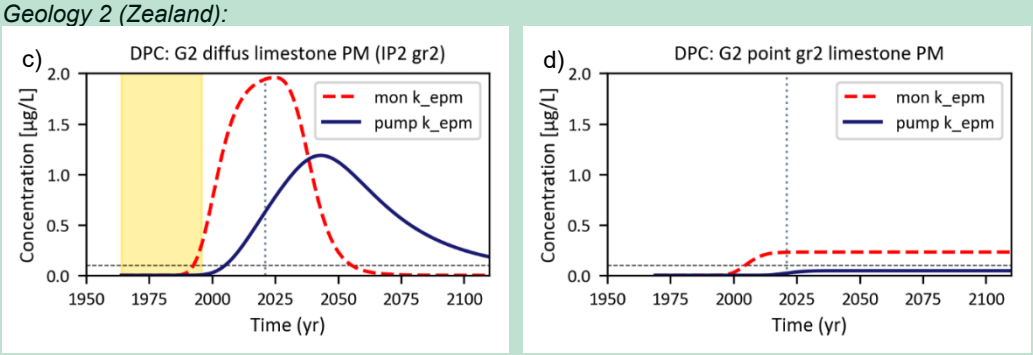


FIGURE 17. DPC breakthrough curves for diffuse sources (left column) and point sources (right column) for Geology 1 with degradation (upper row) and Geology 2 (lower row). The input concentrations for diffuse sources were 0.5 µg/L in G1 and 2 µg/L in G2, and for point sources in both geologies 20 µg/L. The yellow area in the left figures shows the application period of the compound and the dashed vertical line shows the year 2021. (c) and (d) show the simulated concentrations for a diffuse source and a point source through an unfractured clayey till into a limestone aquifer.

The simulated peak concentrations from diffuse sources are higher in the G2 scenarios for DPC compared to G1 (FIGURE 17). This is mostly due to the higher pesticide input concentrations in the G2 scenario (2 µg/L DPC compared to 0.5 µg/L in the G1 scenario). The concentrations at the more distant pumping wells can be expected to increase in the next decades for both geologies. DPC arrives earlier at the monitoring well in G1 (FIGURE 17, upper row) compared to G2 with unfractured clayey till and a limestone aquifer (FIGURE 17, lower row). This is mostly due to a lower infiltration rate and the slow flow velocities in the clayey till. The simulations show that in 2021, at the monitoring well, the concentrations from diffuse sources have already peaked in G1 while for G2 the peak concentration occurs around the year 2025 with

the selected model parameters. This is, however, different for the concentrations at the pumping well, where the arrival times are more similar. This is because a lower (effective) porosity was used in the limestone than in the sandy aquifer to account for potential fractures, hence the compound travels faster in the limestone aquifer.

Comparing the contrast between DPC breakthrough concentrations from point and diffuse sources for the two geologies shows that the concentrations in G1 at the monitoring well are in the same order for a point and a diffuse source, while in G2, the diffuse source leads to a higher concentration at both pumping and monitoring well. Other compounds show a similar trend - the concentrations originating from point sources are in general lower in Geology 2 than in Geology 1, while the ones from diffuse sources are higher. Hence, it is considered to be in general more difficult to distinguish point sources from diffuse sources in Geology 2 than in Geology1. Moreover, it can be observed that for diffuse sources the maximum concentrations at monitoring and pumping well are more similar to each other compared to point sources. For point sources, the concentrations at the monitoring well are typically much higher than at the pumping well, because the compounds are diluted with water originating from unpolluted areas in the capture zone of the well.

3.3.2 Fractured and unfractured clayey till (Geology 2, Zealand)

In Geology 2, a fractured and non-fractured clayey till on top of an aquifer was simulated. This is discussed with DPC as an example in the following. Other compounds have the same principal trend as DPC for fractured/unfractured clayey till on top of the aquifer.

The simulated breakthrough concentration for DPC in Geology 2 (Zealand) with a fractured clayey till overlaying a limestone aquifer are shown in FIGURE 18. These can be compared to the results with an unfractured till shown in FIGURE 17c) and d). Fractures lead to preferential flow and can lead to a very quick arrival of the compound in the aquifer and hence to a different breakthrough behavior at both the monitoring and the pumping well. The concentrations at the monitoring well increase fast, and after the application period ends, they also decrease quickly again. However, due to the matrix diffusion, the breakthrough curves show a long tailing, which is not the case if the clayey till is homogeneous without preferntial flow paths. Note that the simulated difference in the arrival times is up to several decades.

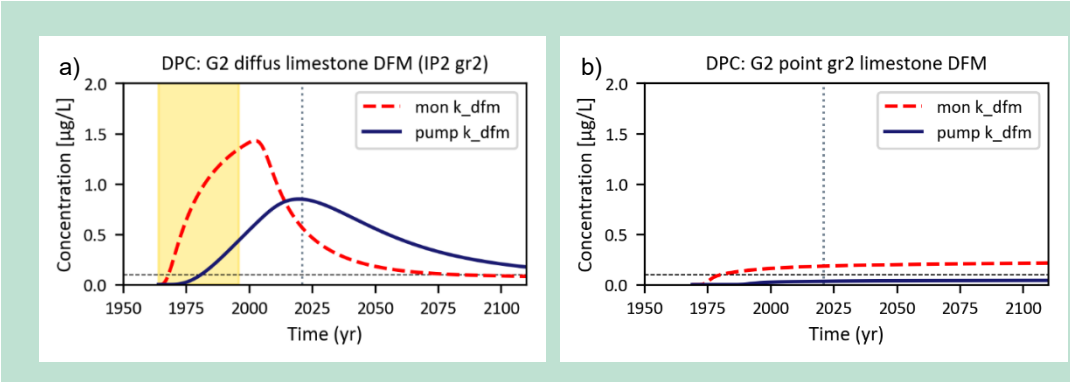
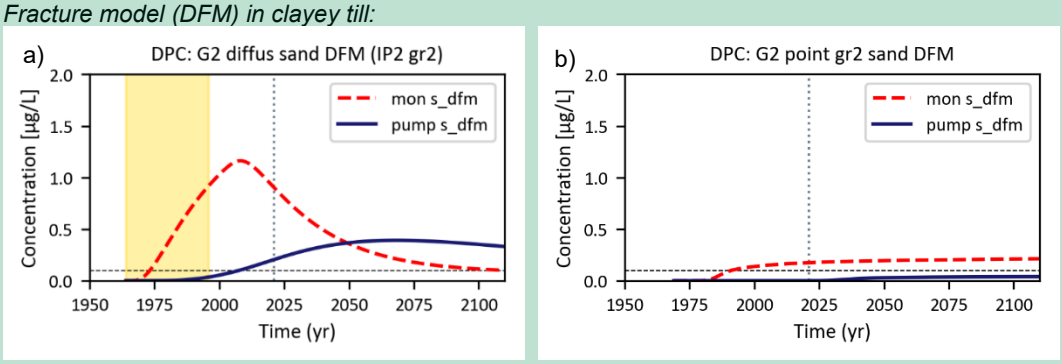


FIGURE 18. Breakthrough curves for a diffuse source (left) and point source (right) in Geology 2 with a limestone aquifer below clayey till. The clayey till was simulated with a discrete-fracture-matrix model to demonstrate the influence of fractures on compound leaching. The yellow area in the left figure shows the application period of the compound and the dashed vertical line shows the year 2021. The horizontal dashed line shows the maximum allowable concentration of 0.1 µg/L.

The breakthrough curves in Geology 2 with a limestone aquifer (FIGURE 17c and d without fractures and FIGURE 18 with fractures) show a faster spreading of the pesticides in the limestone aquifer than in a sandy aquifer (FIGURE 19), for both an unfractured and a fractured clayey till layer on top of the aquifer. The faster transport of the compounds in limestone aquifers can be linked to a lower porosity of 0.1 used in the simulations of the limestone aquifer compared to 0.3 in the sandy aquifer. Lower porosities lead to higher flow velocities in the aquifer (inversely proportional). The lower porosity in limestone was chosen to account for the potential presence of horizontal fractures in limestone aquifers. If horizontally connected fractures are present in the limestone, they would constitute the major transport pathways while the matrix flow would contribute little to the transport of the pesticides. The preferential transport through the fractures can be approximated by using a lower porosity (also termed effective porosity). However, note that this does not account for other fracture-matrix interactions, e.g., the diffusion of the compound from the fractures into the matrix and back.

Fracture model (DFM) in clayey till:



Porous medium model (PM) in clayey till:

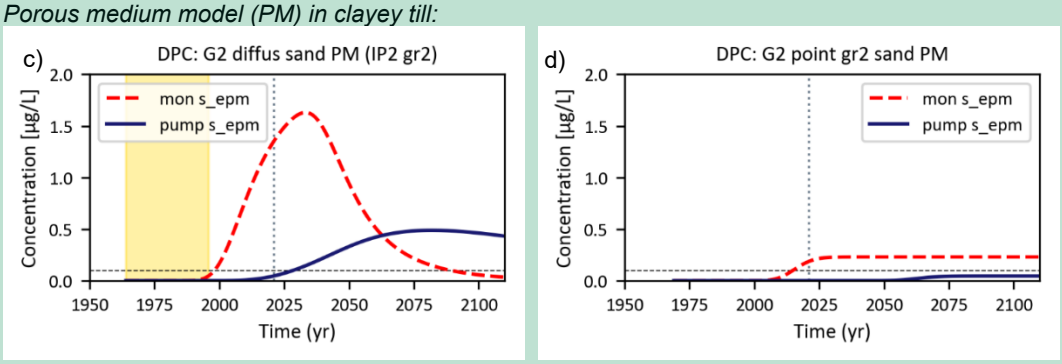


FIGURE 19. Breakthrough curves for a diffuse source (left) and point source (right) for Geology 2 and a sandy aquifer, simulated with fractures (DFM, top row) and without fractures (PM) in the overlaying clayey till. The yellow area in the left figures shows the application period of the compound and the dashed vertical line shows the year 2021. The horizontal dashed line shows the maximum allowable concentration of 0.1 µg/L.

Summary

- **Differences between the concentrations from point sources and diffuse sources are in general less pronounced in G2. If the concentrations cannot be distinguished for point sources or diffuse sources in G1, it is unlikely that they can be distinguished in the G2 scenarios.**
- **For the same input concentrations from point sources, lower concentrations were calculated in the Zealand (G2) scenarios compared to the concentrations at the wells in the Jutland (G1) scenarios. This is mainly due to a lower aquifer recharge rate in G2.**
- **Transport in limestone aquifer can happen faster than in sandy aquifers in G2 due to the potential presence of fractures (lower effective porosity) and usually less sorption in the limestone.**
- **Unfractured clayey till in the G2 scenarios leads to a later arrival of the plume at the monitoring well due to slow flow velocities through the clayey till and lower aquifer recharge rates compared to G1.**
- **The difference in arrival time is much less at the pumping well, when a limestone aquifer below clayey till is considered, due to higher flow velocities in the potentially fractured limestone and less sorption.**
- **Fractures in the clayey till in G2 can lead to very fast breakthrough at the pumping well and the monitoring well, and a long tailing in the breakthrough curve due to back-diffusion.**

3.4 Source zone, input concentration and pumping rate

To investigate the influence of the source extent on the concentrations at the wells, simulations with a point source length of 10 m (base case) and 20 m in the groundwater flow direction were carried out in 2-D. The centre of point source was placed at the same location for the two point source lengths in order to keep the peak concentrations of the plume at the depth of the monitoring well. This was carried out for DPC, DMS and Dimethachlor ESA/OA for the sandy aquifer in Geology 1 (Jutland) and the fractured clayey till over a limestone aquifer in Geology 2 (Zealand).

Furthermore, the influence of the simulated concentrations at the wells to different input concentrations (baseline vs. maximum) is shown, as well as the effect of the pumping rate at a single well simulated in a 3-D setup. For DMS and DPC, scenarios with a point source within a diffuse source, representing, e.g., a spill of a pesticide in an agriculturally used area, are presented. The source zone size is varied over a larger range. For DPC, the point source size was varied with input from a diffuse source in the entire domain (FIGURE 20a), whereas for DMS the point source size was fixed and a diffuse input area resembling strawberry fields/orchards was varied in its extent (FIGURE 20b).

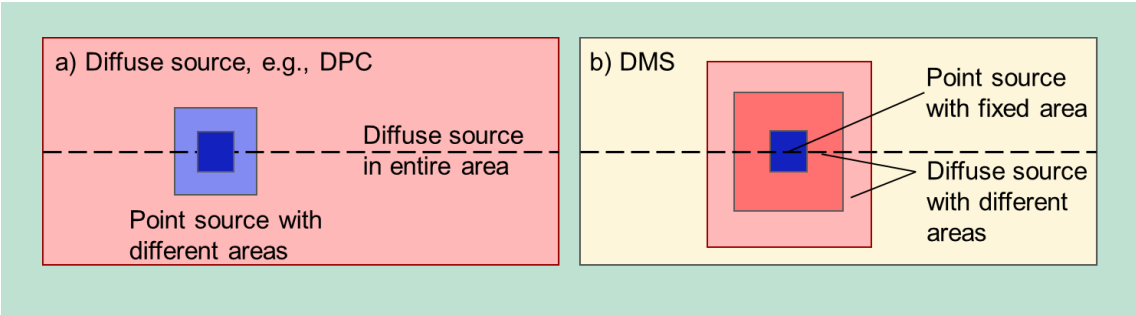
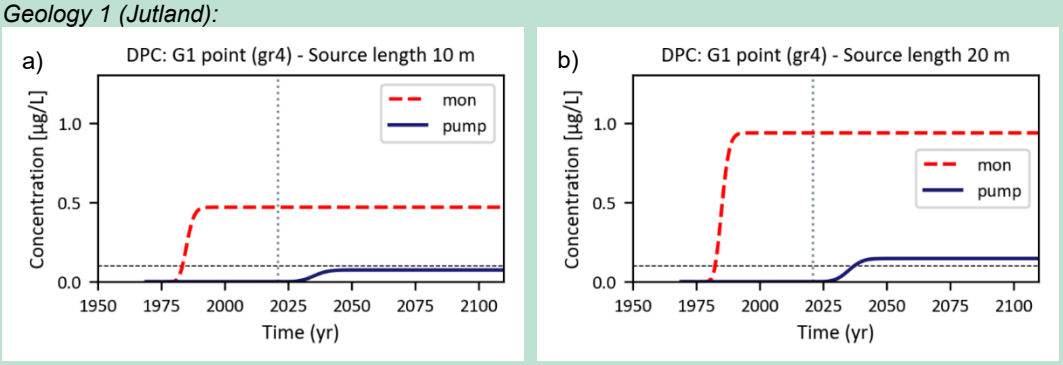


FIGURE 20. Schematic figure showing the variation of the source size (top view). For a traditional diffuse source from agricultural use (a), the compound was applied to the entire top boundary of the domain and a point source was set in a part of the top boundary. (b) DMS can originate from the application of its mother product on strawberry fields / orchards with a limited size. For DMS, the size of the point source was kept constant and the size of the diffuse source was varied.

3.4.1 Point source size (example: DPC)

The simulation results for DPC with different point source areas show an almost linear scaling of the concentrations at monitoring and pumping wells with the source length (FIGURE 21a and b with Geology 1, Jutland, and FIGURE 21c and d with Geology 2, Zealand, with fractured clayey till on top). The concentrations in G1 are about a factor 2 higher than in G2 with fractured clayey till on top of the limestone aquifer. In G1, the plume has not arrived at the pumping well in 2021. After arriving at the pumping well, a point source length of 10 m leads to concentrations slightly below the maximum allowable concentration (MAC), whereas the MAC is exceeded for a source length of 20 m simulated with the 2-D model setup. In all cases, the concentration at the monitoring well is 4-5 times higher than at the pumping well.

Geology 1 (Jutland):



Geology 2 (Zealand, limestone aquifer below fractured clayey till):

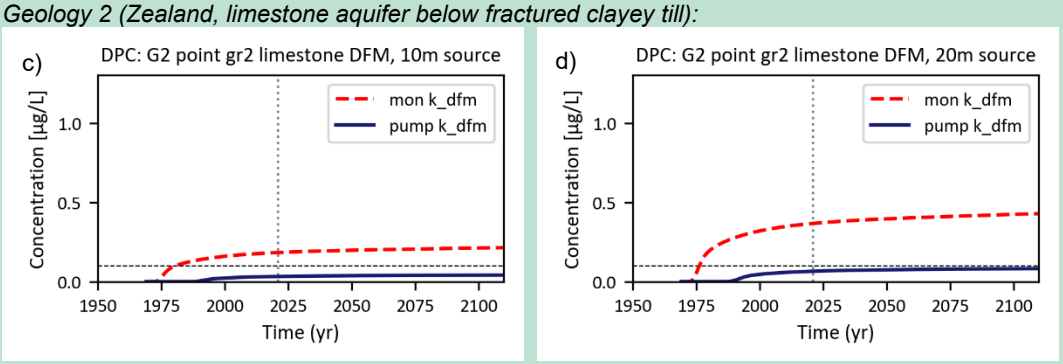


FIGURE 21. Simulated DPC concentrations at the monitoring and pumping well for a source length of 10 m and 20 m in Geology 1, Jutland (a, b), simulated with a 2-D model and degradation in the upper 10 m. Simulated DPC concentrations at the monitoring and pumping well for a source length of 10 m and 20 m with Geology 2, Zealand (c, d). A fractured clayey till layer over a limestone aquifer is considered. The horizontal dashed line shows the maximum allowable concentration of 0.1 µg/L.

For DPC, a scenario with a point source within a diffuse source was simulated. Therefore, a diffuse source was applied over the entire domain and a point source with lengths between 10 m and 100 m was embedded, as illustrated in FIGURE 20a. The diffuse source contributes first to the concentrations at the monitoring well. However, the influence diminishes after the input to the aquifer stops (FIGURE 22a). The simulated curves show a contribution from both the point and the diffuse source to the concentrations at the monitoring well in 2021. On the long run, the compound originating from the point source has the dominating influence on the concentrations at the monitoring well, and the concentration is approximately proportional to the point source size. The same behaviour can be observed at the pumping well, however, with a delay of several decades and a stronger influence of the diffuse source, which contributes from a larger area within the well capture zone (FIGURE 22b). In 2021, the DPC from the first contributions from the diffuse source is dominating the concentrations at the pumping well, while the DCP from the point source is slowly starting to arrive. the simulations show increasing concentrations at the pumping well over the next decades.

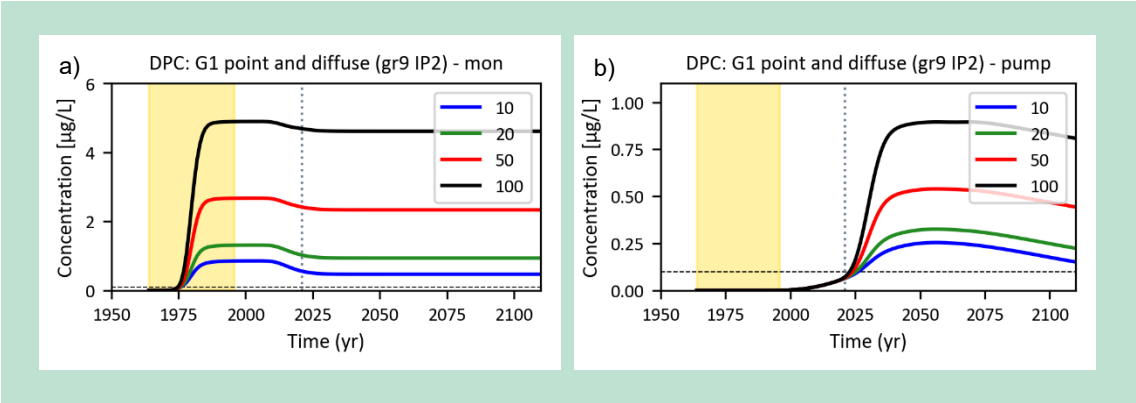
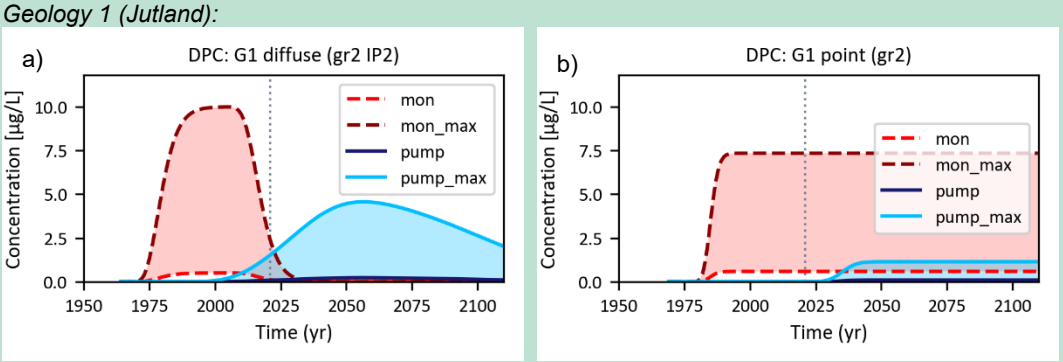


FIGURE 22. Breakthrough curves for DPC with a point source embedded in a diffuse source (e.g., spill within/next to an agricultural field) at (a) the monitoring well and (b) the pumping well for different point source lengths (in m). Simulated carried out with a 2-D model.

3.4.2 Sensitivity to input concentrations

In the graphs presented before, the 99th percentile of the concentrations from the statistical evaluation (Appendiks 2 [3]), was used as input concentrations for point sources. When maximum concentration values are used as input concentrations, the breakthrough concentrations at the wells are proportionally higher. FIGURE 23b and d show the concentration ranges at the monitoring well and the pumping well for both the maximum and 99th percentile concentrations for DPC in Geology 1 and Geology 2 (with fractured clayey till), and illustrate the proportional relation between input concentration and concentration at the wells. The same proportional relation applies to diffuse sources, as illustrated in FIGURE 23a and c, which show the breakthrough curves for the baseline and maximum input concentrations for diffuse sources, as defined in the statistical evaluation. FIGURE 23 also illustrates that the simulated concentration ranges for point sources and diffuse sources for DPC are in the same range for both baseline and maximum input concentrations, and cannot be clearly distinguished based on the concentrations at the wells in 2021.

Geology 1 (Jutland):



Geology 2 (Zealand, limestone aquifer below fractured clayey till):

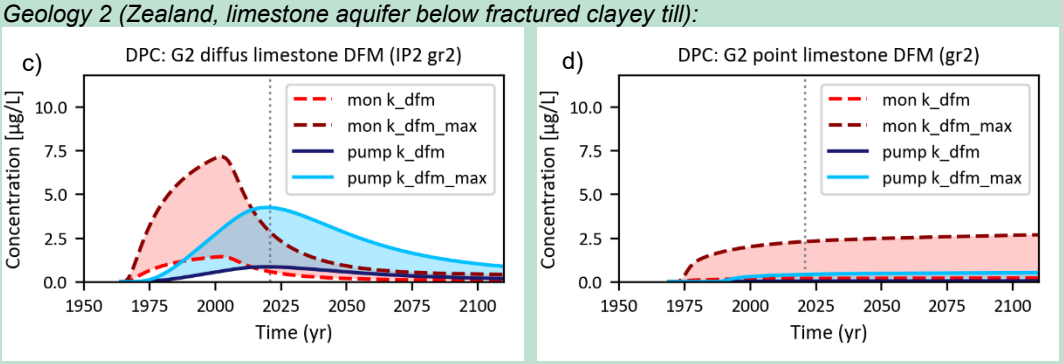


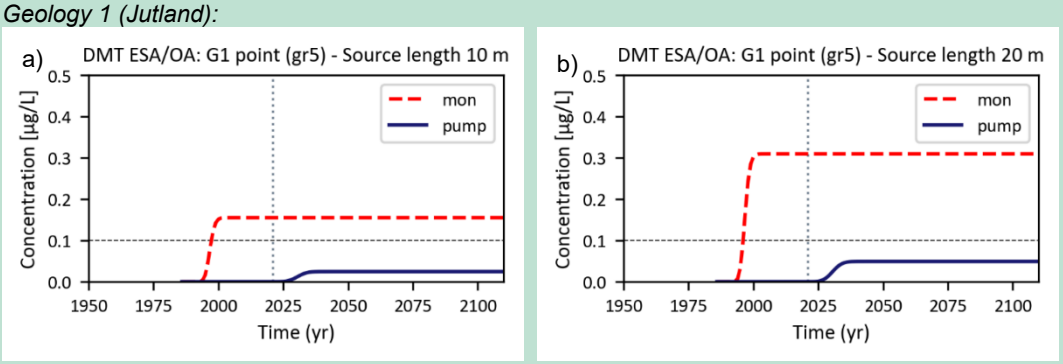
FIGURE 23. Breakthrough curves for DPC in Geology 1, Jutland, with the baseline (0.5 µg/L in G1 and 2 µg/L in G2) and maximum concentration (10 µg/L) for diffuse sources (a), and with baseline (99th percentile, 20 µg/L) and maximum input concentrations (250 µg/L) for a point sources (b). Breakthrough curves for DPC in Geology 2, Zealand with limestone below fractured clayey till are shown in (c) for diffuse sources and in (d) for point sources, with the baseline concentrations and the maximum concentrations observed in the dataset. The red shaded areas show the concentration range at the monitoring well between baseline and maximum pesticide input concentrations, the blue shaded area shows the range at the pumping well.

3.4.3 Point source size: Dimethachlor OA/ESA

The point source length was varied for Dimethachlor OA/ESA. The results (FIGURE 24a and b for Geology 1 and FIGURE 24b and c for Geology 2) show the same trend as for DPC, a

longer source area in the groundwater flow direction leads to almost proportionally higher concentrations at the monitoring and pumping wells.

Geology 1 (Jutland):



Geology 2 (Zealand, limestone aquifer below fractured clayey till):

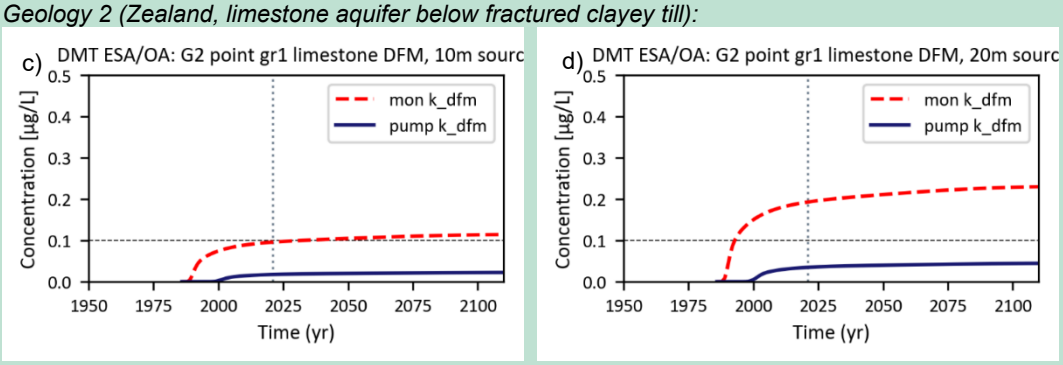


FIGURE 24. Simulated Dimethachlor OA/ESA concentrations at the monitoring and pumping well for a point source length of (a) 10 m and (b) 20 m in G1 using input concentrations of 10 µg/L. The lower row (c, d) shows simulated Dimethachlor ESA/OA concentrations at the monitoring and pumping well for a point source length of (c) 10 m and (d) 20 min Geology 2 with a limestone aquifer below fractured clayey till. Simulated carried out with a 2-D model.

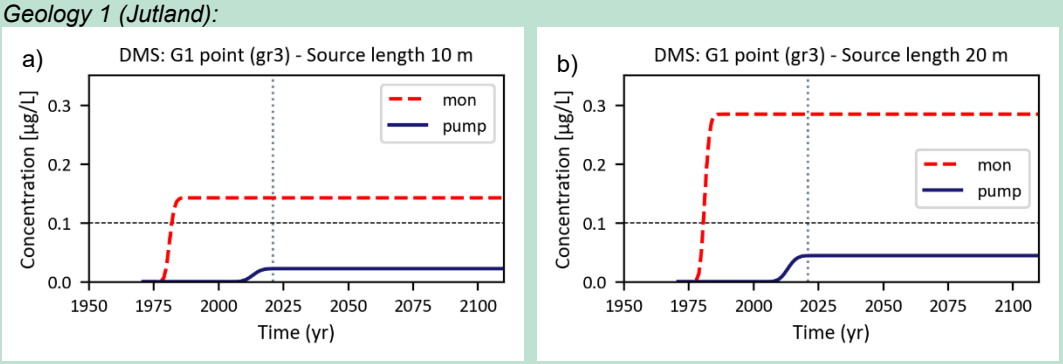
3.4.4 Size of source zone: DMS

The influence of the length of the source zone was also tested for DMS, representing, e.g., strawberry fields / orchards with different sizes. Since the application area is usually smaller than for traditional agricultural fields (see [2],[5]), the diffuse source is not applied to the entire domain but in a smaller input area (FIGURE 20b). As in the previous part of the report, the input concentrations were defined according to Appendiks 4 [6] and TABLE 4, using the 99th percentile concentrations as input concentration for point sources and the baseline concentration for the diffuse source. Three different setups were simulated:

1. a point source with an input concentration of 5 µg/L DMS leaching from differently sized intervals at the top boundary of the domain,
2. a diffuse source with an input concentration of 2 µg/L DMS applied to differently sized intervals at the top boundary of the domain, representing strawberry fields / orchards,
3. a 10 m long point source embedded in a diffuse source with differently source lengths, representing, e.g, a spill within strawberry fields / orchards.

Similar to the other compounds presented before, the concentration at the wells scales almost linearly with the point source length in both geologies (FIGURE 25).

Geology 1 (Jutland):



Geology 2 (Zealand, limestone aquifer below fractured clayey till):

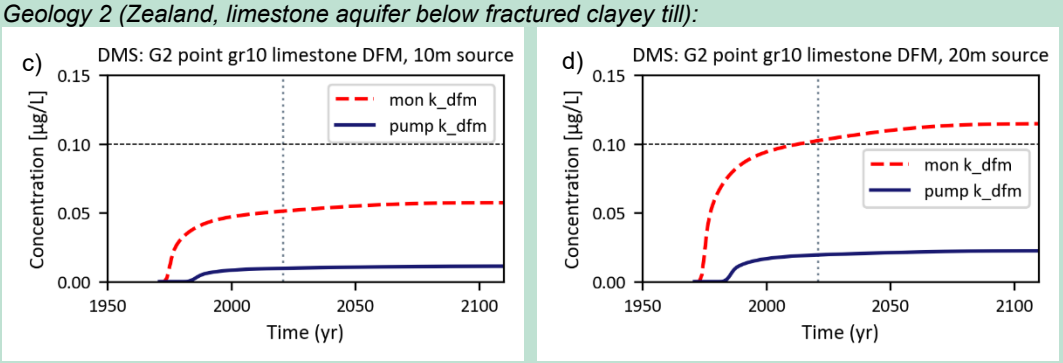


FIGURE 25. Simulated DMS concentrations in G1 at the monitoring and pumping well for point a source length of (a) 10 m and (b) 20 m. Simulated DMS concentrations at the monitoring and pumping well in G2 (limestone below fractured clayey till) for a source length of (c) 10 m and (d) 20 m. Simulated carried out with a 2-D model.

The length of the diffuse source area in the 2-D models was varied between 10 m and 1000 m (FIGURE 26a). The diffuse source was centred on the midpoint of the location of a point source (centre at x=3505m, for a length of 500 m, e.g., x=3255 to 3755 m). The size of the diffuse input zone was varied and the concentration breakthrough curves at the monitoring well and the pumping well plotted (FIGURE 26a and FIGURE 27a). Furthermore, a combination of a 10 m long point source embedded in the centre of diffuse source was simulated for DMS (FIGURE 26b and FIGURE 27b).

The simulation results for the diffuse source only show that the breakthrough concentrations scale almost linearly with the diffuse source length. From a certain length on (here about 500 m), there is no further concentration increase at the monitoring well (FIGURE 26a). This is because the vertical plume extent gets much larger than the monitoring well screen, leading to almost uniform concentrations at the well screen. The simulations show a decreasing trend of the concentrations from a diffuse source at the monitoring well in 2021. The concentrations at the pumping well are almost proportional to the diffuse source length and are about to peak in 2021 (FIGURE 26a). For shorter diffuse source lengths, the peak is reached faster than for longer lengths. This is due to a greater variation in the travel times for the compound from a larger input area (shorter travel times from areas closer to the pumping well).

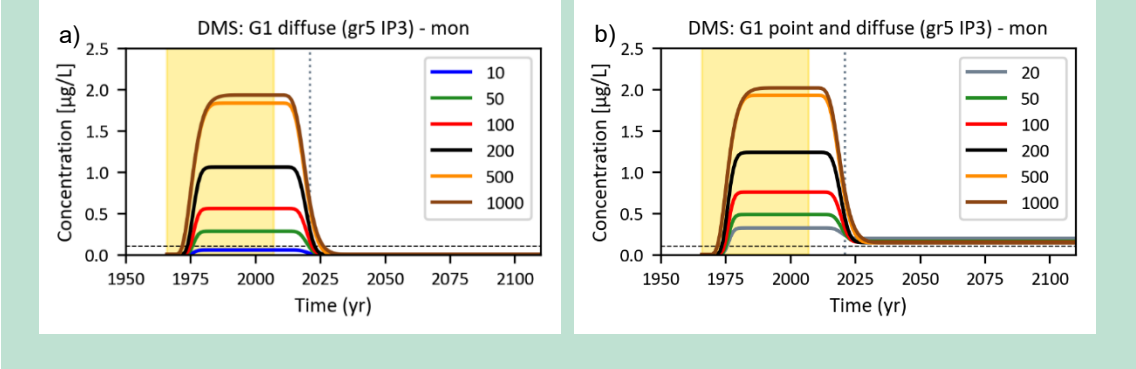


FIGURE 26. (a) Simulated pesticide breakthrough curves at the monitoring well for an application of DMS as a time-limited diffuse source (IP3) with different lengths (10-1,000 m) representing, e.g., strawberry fields / orchards. (b) shows the same setup with a continuous point source with a length of 10 m embedded in a diffuse source with different lengths (in m). Simulations carried out in 2-D.

When a point source embedded in a diffuse source is considered (FIGURE 26b), the diffuse source determines the concentrations at the monitoring first and the breakthrough curve shows the same pattern as in FIGURE 20a. However, when the contribution from the diffuse source decreases after the diffuse input stopped, the main contribution to the concentrations at the monitoring wells originate from the point source. The same trend can be observed at the pumping well (FIGURE 27). However, the influence of the diffuse source is stronger, particularly for large diffuse sources. The concentration at the pumping well is below the MAC, after the contribution from the diffuse source is gone. Note that the simulated concentrations at the pumping well are increasing / stagnating in 2021 and remain high in the next two to three decades.

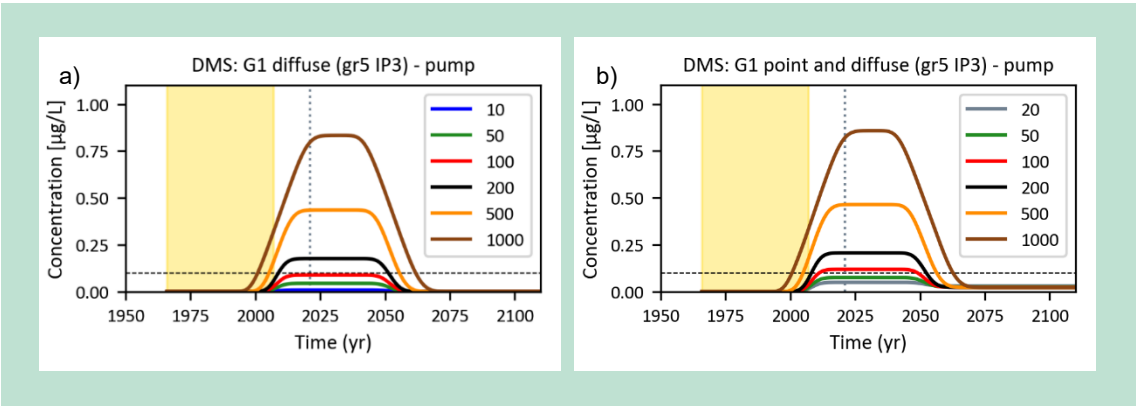


FIGURE 27. (a) Simulated pesticide breakthrough curves at the pumping well for an application of DMS as a time-limited diffuse source (IP3) with different lengths (10-1,000 m) representing, e.g., strawberry fields / orchards. (b) shows the same setup with a continuous point source with a length of 10 m embedded in a diffuse source with different lengths. Simulations were carried out in 2-D.

The influence of the source zone size were also tested with a 3-D setup with the same parameters as in the 2-D models, but a limited source width and a single pumping well instead of the well field with mulitple wells perpendicular to the groundwater flow direction that is assumed in the 2-D simulations. The difference is the third dimension, where in 3-D the source zone has an actual width, and the flow to the pumping well and the monitoring well is three-

dimensional. A point source zone was implemented as a square with equal side length in x- and y-direction. The side length was varied between 5, 10 and 20 m, leading to source zone areas of 25 m^2, 100 m^2 and 400 m^2. FIGURE 28a shows the simulated concentration at the monitoring well for DMS coming from a point source with different source sizes in flow direction and perpendicular. As in 2-D, the concentrations at the monitoring well increase with the point source size, and the breakthrough concentrations are in a similar range as in the 3-D simulations, if the monitoring well is located in the center of the plume. The simulated concentrations at the pumping well, using a pumping rate of 150,000 m^3/yr, are lower. This is mostly due to the 3-D flow field, which also allows for dilution in the third dimension, and the limited width of the point source in the 3-D model.

The influence of the width of the pesticide source zone (perpendicular to the flow direction) was also tested separately by keeping the source length in flow direction constant while varying the width (FIGURE 28c and d). This showed a lower influence of the width of the source zone compared to the length in flow direction on the concentrations at the monitoring well. A source with a size of 10x20 m^2 (length x width) leads to concentration more similar to a source with a size of 20x20 m^2 , while a source with a size of 20x10 m^2 (same area as 10x20 m^2) leads to concentrations closer to a source extent of 10x10 m^2. This is because the plume moves rather parallel with the groundwater flow and the compound further away from the centreline of the plume bypasses the monitoring well, hence the width is less important than the length in flow direction.

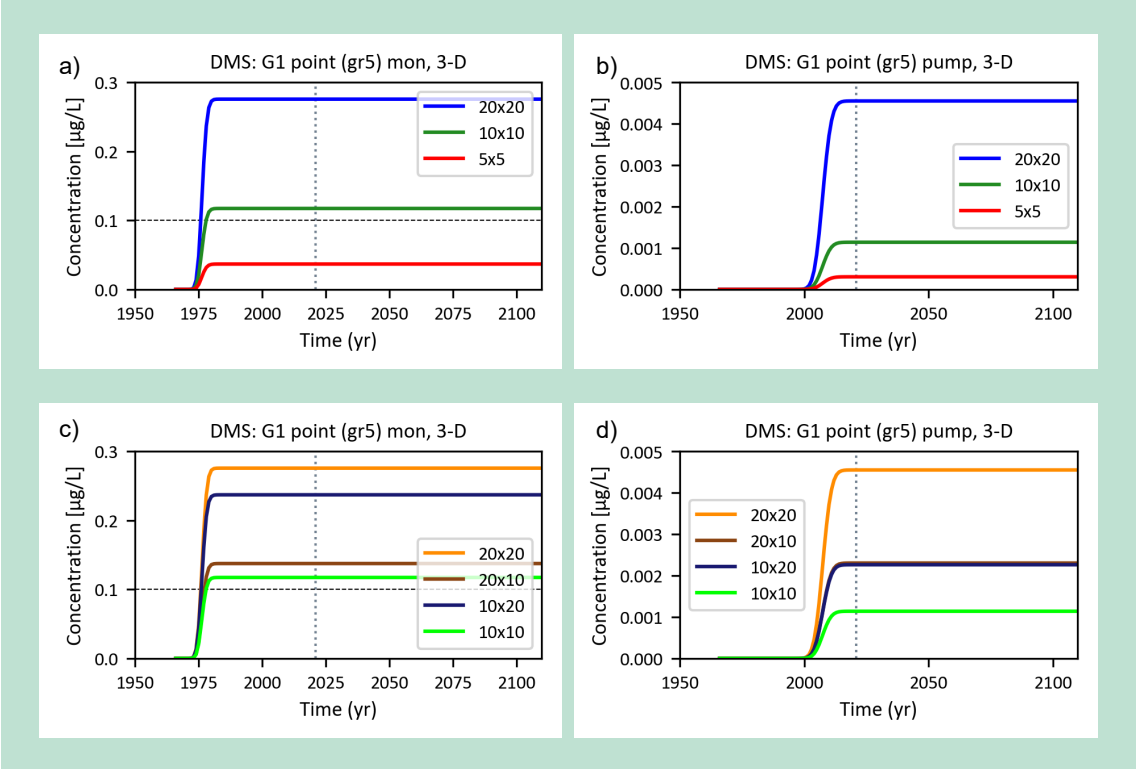


FIGURE 28. Simulated concentrations at the pumping well (left, a and c) and the monitoring well (right, b and d) for DMS point sources with squares with different side lengths. The 3-D model was used for the simulations with one pumping well discharging 150,000 m^3/yr. For larger point source sizes, the concentration at the pumping well increases more compared to the monitoring well, where the source length in flow direction is more important than the width. Note the different concentration range shown in the two figures. Simulations were carried out in 3-D.

However, due to the pumping, a wider source zone leads also to higher concentrations at the pumping well, if the point source area is within the capture zone of the pumping well. At the pumping well, the source zone area defined by both, length and width is equally influencing the breakthrough concentrations, as can be seen in FIGURE 28d, where the source sizes of 20x10 m^2 and 10x20 m^2 lead to almost identical breakthrough curves at the pumping well.

For a mixture of point and diffuse sources simulated in 3-D (FIGURE 29), where a 10x10 m^2 point source is embedded in a diffuse source with different sizes, concentrations higher than for a point source alone (mostly determined by the input from the diffuse source) can be observed at the monitoring well in period, where the diffuse source is contributing. The simulated DMS concentrations are already declining in 2021 and on the long run, they tend towards the concentrations from a point source only. At the pumping well, the difference in the concentration is smaller (FIGURE 29b), but shows the same trend.

In the case of a mixed diffuse and point source with a large diffuse source area (here larger than 100x100 m^2), high concentrations at the pumping well beyond the maximum allowable concentration are simulated in 2021. On the long run, the concentration at the pumping well reflects the contribution from a point source only and is very small. The differences between the concentrations at the monitoring well and pumping well are larger when simulated in 3-D compared to the 2-D simulations. This is mostly due to the 3-dimensional capture zone of the well, which withdraws water from all sides and allows a dilution in the horizontal direction. The setup with a single well with a high pumping rate (here: 81,500 m^3/year) leads to a different flow field as in the 2-D simulations.

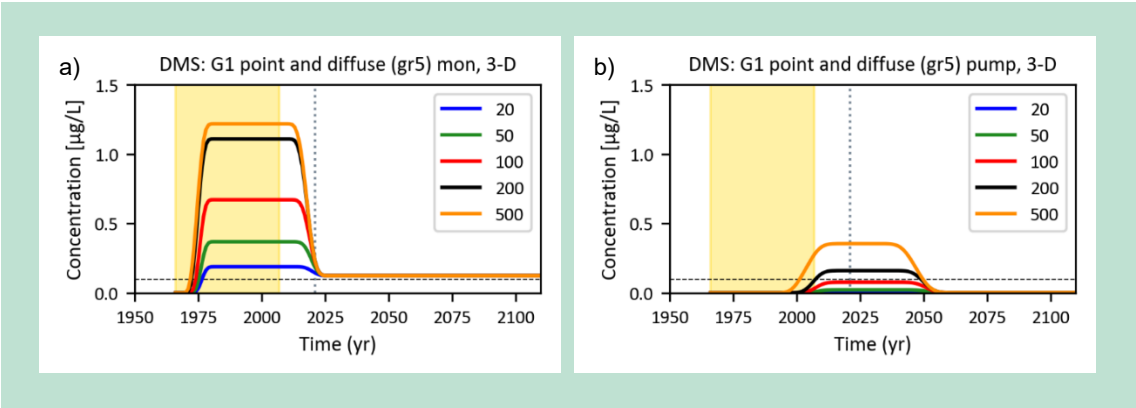


FIGURE 29. Breakthrough curves for different point source zone areas embedded in a diffuse source, simulated in 3-D. Concentrations at (a) the monitoring well, (b) the pumping well are shown for a pumping rate of 81,500 m^3/year at a single pumping well. The input concentrations were 5 µg/L for the point source and 2 µg/L for the diffuse source.

3.4.5 Influence of the pumping rate

Different pumping rates were applied in scenario simulations with DMS in Geology 1 in a 3-D model with a single pumping well. As in the 2-D setup (see [1]), the concentration at the monitoring well is not influenced by the pumping rate, whereas a higher pumping rate leads to lower concentrations at the pumping well (FIGURE 30). The capture zone increases with the pumping rate, which can lead to a stronger dilution with water from unpolluted areas in the aquifer and hence to lower concentrations at the pumping well. However, this also means that the concentrations from a point source located in the capture zone of a well with a low pumping rate can lead to relatively high breakthrough concentrations.

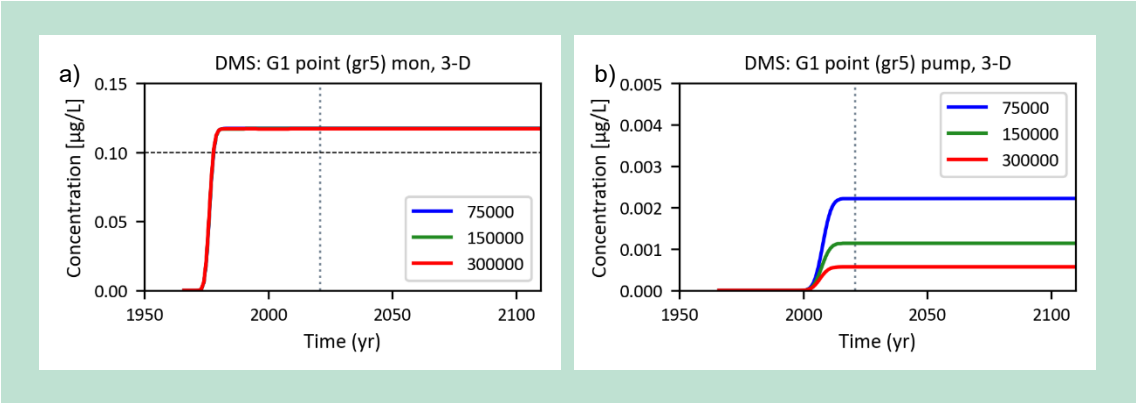


FIGURE 30. Influence of the pumping rate (in m^3/yr) on the simulated concentrations at (a) the monitoring well and (b) the pumping well, simulated with a 3-D model, a 10x10 m^2 point source and a single pumping well. Note that the vertical scale is very different for (a) and (b).

Summary

- **Larger point source areas lead to approximately proportionally higher concentrations at the pumping wells.**
- **The point source length in the direction of the groundwater flow has a stronger influence on the concentrations at the monitoring well than the width of the source (perpendicular to the flow).**
- **When a combination of point source and diffuse source is considered, the diffuse source can have a dominant influence on the concentrations at the wells. However, the influence decreases when the input from the diffuse source ends, assumed a continuous point source input.**
- **Concentrations at the pumping well from 3-D simulations of point sources are in general lower due to a source area with a defined width and a 3-D capture zone, which also captures clean water around the point source and leads to more dilution.**
- **3-D simulations of point source scenarios with different pumping rates show lower concentrations at the pumping well for higher pumping rates. This is due to a stronger dilution of the compound with clean water (larger capture zone of the pumping well).**
- **Concentrations at monitoring wells, where the flow field is hardly influenced by the pumping well, were not influenced by the pumping rate.**

4. Conclusions

The spreading of several pesticides from diffuse sources and point sources to the groundwater towards a monitoring well and a pumping well has been investigated based on a series of scenario simulations, which build up on the work from Miljøprojekt nr. 1502, 2013, reported in [1]. The focus compounds in this work include three pesticides that were also investigated in the previous project [1], Bentazone, Glyphoate and MCPP. Additionally, the leaching behaviour of the compounds Tolylfluanid, Dimethachlor, Chloridazon, Chlorothalonil and Metalaxyl(-M) with selected metabolites and their respective characteristics has been investigated in this work, based on the input from project partners ([3] to [6]). These “new” compounds are all regulated nowadays. However, most of the investigated degradation products are persistent and are spreading in the subsurface for decades. To account for the different application periods of the pesticides and the resulting input of their degradation products, pesticide input functions and concentrations have been defined based on a comprehensive statistical evaluation as presented in the main report and the other appendices.

The breakthrough concentrations at the monitoring and pumping wells for all compounds for point and diffuse sources were determined with a comprehensive series of 2-D simulations and are presented in a dimensionless form (concentration relative to the input concentration) in Bilag (Appendix) 2 at the end of this work. The simulated concentrations at the pumping and monitoring wells scale linearly with the input concentrations, which allows a recalculation of output concentrations for different input concentrations by multiplying the relative concentration by the input concentration. This was done and discussed in more detail for selected compounds, and the main results considering pesticide characteristics, geology and aquifer material, source zone extent, input concentrations and function, and the pumping rate, are summarized at the end of each section in the Results chapter.

The input concentrations of the “new” focus compounds additionally considered in this project are much more similar at point and diffuse sources compared to the compounds considered in the previous project, where for Bentazone, MCPP and Glyphosate point sources and diffuse sources could clearly be distinguished. For the “new” focus compounds, it is much more difficult or even impossible to distinguish point sources and diffuse sources based on a concentration at a monitoring and pumping well only. Several substances, like Dimethachlor OA/ESA or DPC, can have similar or even lower concentrations at the monitoring or pumping wells when originating from a point source as compared to originating from a diffuse source. Considering the temporal evolution of the concentrations from diffuse sources, the simulation of several regulated compounds shows opposed trends in 2021 at the pumping well and the monitoring well: the concentration increases at the pumping well while it shows a decreasing concentration at the monitoring well. The temporal evolution of the concentrations at a pumping well and a monitoring well could contribute to identify point sources, when longer time series are available.

The simulations included scenarios with a typical geology from Jutland (Geology 1, G1) with a deep sandy aquifer, and geological setups that can be found on Zealand (Geology 2, G2), with a fractured or unfractured clayey till layer overlying a shallow limestone aquifer or sandy aquifer. The simulation results show a stronger difference between point sources and diffuse sources in G1 than in G2. If point sources and diffuse sources cannot be clearly distinguished in G1, it is unlikely that it is possible in G2. Moreover, the simulations of fractured and unfractured clayey till above an aquifer in G2 demonstrated a potentially strong influence of fractures on the leaching behaviour, leading to differences in the arrival times at the pumping wells of up

to several decades, and to a tailing of the breakthrough curve due to back-diffusion from the matrix in the fractured clayey till scenarios.

The scenario modelling showed also that compounds with degradation rates higher than 0.002 1/day (e.g., MCPP, if degradation occurs) will not be observed at pumping wells, while they may result in small concentrations (usually below the maximum allowable concentration, MAC) at a monitoring well. For compounds with degradation rates of 10^{-5} 1/d and lower, there is no visible difference in the breakthrough curves for simulations with and without degradation. However, there is very limited knowledge about the degradation in the anaerobic, saturated zone of the groundwater, where no degradation was assumed in this work.

The pesticides Tolylfluanid, Chlorothalonil and Glyphosate are strongly sorbing and are potentially degraded in the aerobic zone, and the simulations showed no breakthrough at the wells in the simulation period of 150 years. If degradation occurs, this also applies to Dimethachlor and MCPP. If these compounds are found it is more likely that they originate from a point source. Note that the scenario modelling focuses on the transport of dissolved compounds. For strongly sorbing compounds such as Glyphosate, colloidal transport could be another important pathway. However, the transport of compounds sorbed to colloids is outside the scope of this work.

Selected scenarios were also simulated with a 3-D model to investigate 3-D effects. For example, the influence of the pumping rate at a single well on the compound spreading was investigated, which showed lower concentrations at the pumping well for higher pumping rates, while the concentrations at the monitoring well were unaffected. Furthermore, the influence of the point source area on the simulated breakthrough concentrations was quantified in both 2-D and 3-D. This included scenarios for DPC and DMS with a mixture of point source and diffuse source with different source areas, and the implications for the breakthrough curves are discussed in the report.

This appendix about scenario modelling gives various insights in the influences of different parameters and processes on the leaching of different pesticides and degradation products. It expands the work from the 2013 project (reported in [1]) by additional compounds and data and further develops the conceptual understanding of pesticide and degradation products leaching to the groundwater. However, models are always a simplified representation and when interpreting the simulation results, the underlying assumptions and the details of the model setup have to be considered.

5. References

[1] Tuxen, N., Roost, S., kofoed, J.L.L., Aisopou, A. Binining, P.J., Chambon, J., Bjerg, P.L., Thorling, L. Brüsch, W. and Esbensen, K. (2013). Skelnen mellem pesticidkilder, Miljøprojekt nr. 1502, 2013. Miljøstyrelsen. ISBN no.: 978-87-93026-43-8.

[2] Skelnen mellem pesticidkilder, Hovedrapport. Miljøstyrelsen, 2022.

[3] Skelnen mellem pesticidkilder, 2022. Appendiks 1: Gennemgang af stoffer

[4] Skelnen mellem pesticidkilder, 2022. Appendiks 2: Data og statistisk bearbejdning

[5] Skelnen mellem pesticidkilder, 2022. Appendiks 3: Supplerende databehandling inkl. arealanvendelse

[6] Skelnen mellem pesticidkilder, 2022. Appendiks 4: Udvælgelse af stofparametre, samt input funktioner og koncentrationer til modellering. DTU.

[7] Aamand, J., Badawi, N., Jakobsen, P.R., Jørgensen, P.R., Mosthaf, K., Troldborg, L., Rolle, M. (2021). Mapping groundwater vulnerability to pesticide contamination through fractured clays (CLAYFRAC). Ministry of Environment and Food of Denmark.

[8] Mosthaf, K., Rolle, M., Petursdottir, U., Aamand, J., & Jørgensen, P. R. (2021). Transport of tracers and pesticides through fractured clayey till: Large Undisturbed Column (LUC) experiments and model-based interpretation. Water Resources Research, 57(5), e2020WR028019.

[9] Jørgensen, P. R., Mosthaf, K. & Rolle, M. (2019). A large undisturbed column method to study flow and transport in macropores and fractured media. Groundwater, 57(6), 951–961.

[10] Worch, E. (1993). A new equation for the calculation of diffusion coefficients for dissolved substances. Vom Wasser, 81, 289–297.

[11] Gravesen P., I.M. Balling, G. Vignol, K.E.S. Klint, W. Brüsch, B. Nilsson, C.L. Larsen, R. Juhler, and A.E. Rosenbom. (2014). Vurdering af mulighederne for udpegning af pesticidfølsomme leromåder (SFO-ler) på grundlag af eksisterende data. Udarbejdet for Naturstyrelsen. GEUS rapport 2014/2.

[12] Rosenberg, L., Broholm, M.M., Tuxen, N., Kerrn-Jespersen, H., Lilbæk, G. and Bjerg, P.L. (2021). Vertical hydraulic gradient estimation in clay till, using MiHPT advanced direct-push technology. Ground Water Monitoring and Remediation.

[13] Chambon, J. C. C., Broholm, M. M., Binning, P. J., & Bjerg, P. L. (2010). Modeling multi-component transport and enhanced anaerobic dechlorination processes in a single fracture-clay matrix system. Journal of Contaminant Hydrology, 112(1-4), 77–90.

[14] Wang, L., Cardenas, M. B., Deng, W., & Bennett, P. C. (2012). Theory for dynamic longitudinal dispersion in fractures and rivers with Poiseuille flow. Geophysical Research Letters, 39(5), 1–5.

Bilag 8. Model equations

The scenario simulations were carried out with the finite-element code COMSOL Multiphysics®. The model equations for the porous-medium model (PM) and the discrete-fracture model (DFM) are the same as described in Mosthaf et al. (2021) and a part of the description is copied here or repeated in a slightly modified version.

In the PM model, a steady-state flow equation based on Darcy's law and a transport equation (advection-dispersion equation) were solved. A sequence of steady-state flow fields was employed to describe flow, since the transition time between the flow changes was short compared to the duration of the experiment. The steady-state groundwater flow equation in the matrix was formulated as:

$$\nabla \cdot (-K \nabla h) = R \tag{1}$$

where K is the hydraulic conductivity (assumed isotropic), h is the hydraulic head and R is a source or sink (e.g., pumping well, aquifer recharge). The average linear flow velocity can be calculated based on Darcy's law divided by the porosity ϕ:

$$v = -\frac{1}{\phi} K \nabla h$$

Solute transport in the matrix is described by the advection-dispersion-sorption-degradation equation:

$$\phi \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_{\mathrm{b}} \frac{\partial c_{\mathrm{s}}}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi c \boldsymbol{v}) - \nabla \cdot \left(\phi \mathbf{D}_{\mathrm{ij}} \nabla c\right) + \phi k_1 c = Q_c \tag{3}$$

with the solute concentration c, the bulk density ρ_{b}, the average flow velocity $\boldsymbol{v}$, the sorbed concentration $c_s = cK_{\mathrm{d}}$ assuming linear equilibrium sorption with the distribution coefficient K_{d}, the degradation rate k_1 assuming first order degradation in the pore space, the sources and sinks Q_c (e.g., pumping well) and the mechanical dispersion tensor $\mathbf{D}_{\mathrm{ij}}$ (m^2/day), which depends on the average linear flow velocity (m/s):

$$\mathbf{D}_{\mathrm{ij}} = \alpha_{\mathrm{T}} |\mathbf{v}| \delta_{\mathrm{ij}} + (\alpha_{\mathrm{L}} - \alpha_{\mathrm{T}}) v_i v_j |\mathbf{v}|$$

In the clayey-till, discrete-fracture-matrix (DFM) simulations were also setup (additionally to the PM setup) to solve flow and transport in fractures and the low-conductivity clayey-till matrices. In the DFM models, fractures were resolved as discrete and lower-dimensional objects with planar geometry and mean hydraulic fracture aperture d_f, embedded in a matrix continuum. A coupled set of equations was solved for each continuum (fractures and matrix). We used the cubic law (Snow, 1969; Witherspoon et al., 1980) to describe fracture flow. This law gives a cubic relation between hydraulic fracture aperture d_{f} (often denoted as $2b$, twice the half-aperture b) and water discharge (c). Such relation can be inserted in the steady-state continuity equation, yielding:

$$\nabla \cdot (d_{\mathrm{f}} \boldsymbol{v}_{\mathrm{f}}) = \nabla \cdot (-d_{\mathrm{f}} K_{\mathrm{f}} \nabla_{\mathrm{T}} h) = \nabla \cdot \left(-{d_{\mathrm{f}}}^3 \frac{\rho_{\mathrm{w}} g}{12 \mu_{\mathrm{w}}} \nabla_{\mathrm{T}} h\right) = 0 \tag{2}$$

where $\boldsymbol{v}_{\mathrm{f}}$ is the flow velocity in an open fracture (fracture porosity of 1), ∇_{T} is the gradient in the tangential directions and $K_{\mathrm{f}} = {d_{\mathrm{f}}}^2 \rho_{\mathrm{w}} g / (12 \mu_{\mathrm{w}})$ is the fracture hydraulic conductivity, where ρ_{w} and μ_{w} are the density and viscosity of water.

An advection-dispersion equation also describes solute transport in the fracture. We defined the transport equation for a solute through an open fracture as:

$$d_{\mathrm{f}} R_{\mathrm{f}} \frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (d_{\mathrm{f}} \boldsymbol{v}_{\mathrm{f}} c) - \nabla \cdot (d_{\mathrm{f}} D_{\mathrm{f}} \nabla_{\mathrm{T}} c) = 0 \tag{5}$$

where R_{f} is the retardation factor to account for equilibrium sorption on the fracture walls and D_{f} is the longitudinal hydrodynamic dispersion coefficient along the fracture, which can be approximated as $D_{\mathrm{f}} = D_{\mathrm{aq}} + (\boldsymbol{v}_{\mathrm{f}} d_{\mathrm{f}})^2 (210 D_{\mathrm{aq}})^{-1}$(Wang et al., 2012). The continuity of water and solute fluxes and the continuity of the primary variables, the hydraulic heads and solute concentrations, at the fracture-matrix interface provide the coupling between fractures and matrix.

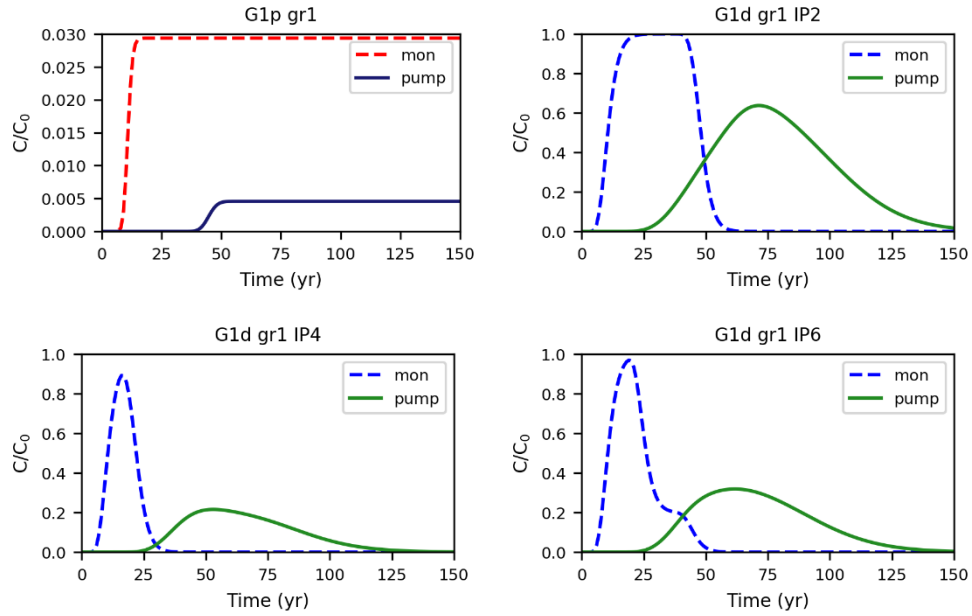
Bilag 9. Breakthrough curves for compound groups

This appendix contains graphs with simulated breakthrough curves with relative concentrations (divided by the input concentration) for all compound groups and geologies.

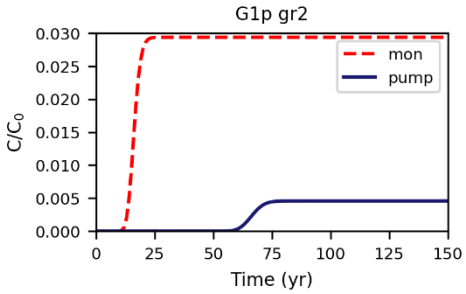
Bilag 2.1. Compound groups, Geology 1 (Jutland)

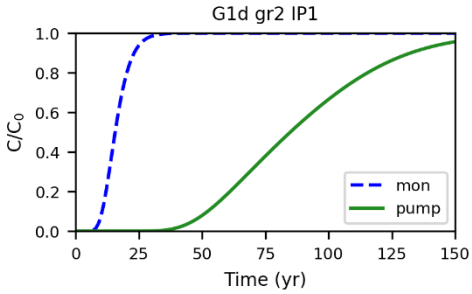
The figures below show breakthrough curves with concentrations relative to the input concentrations. As demonstrated in Section XX, the relative calculations can be converted to absolute concentrations by multiplying them by an input concentration. Year 0 is the start of the input to the model (5 years after the sales start of the pesticide, see [6]).
The figures are grouped according to the compound groups (gr) with similar sorption and degradation characteristics. G1p means geology 1 (Jutland) with a point source, while G1d indicates a diffuse source in geology1. The first figure in a group (G1p grX) shows the simulated results for point sources. The next pictures in each compound group show the results for the same compound group with different input functions (IPX). The dashed line shows the simulated concentrations relative to their input concentration at the monitoring well (mon) and the continuous lines at the pumping well.

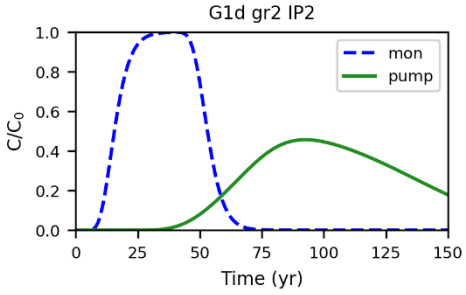
Compound group 1 (CGA108906, no degradation)

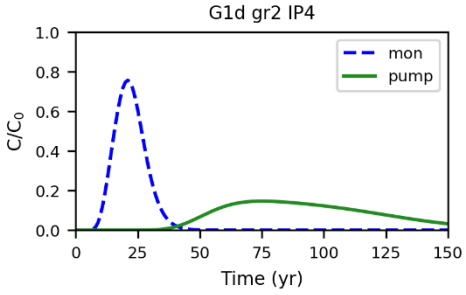


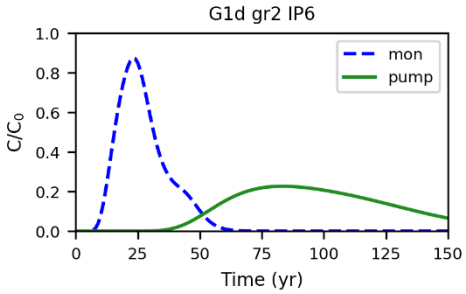
Compound group 2 (Bentazone, no degradation)



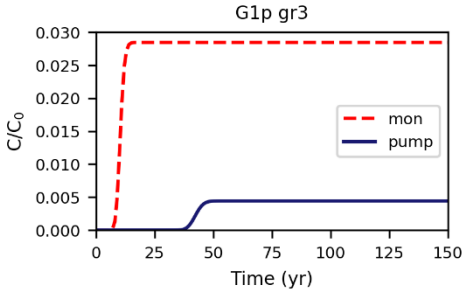


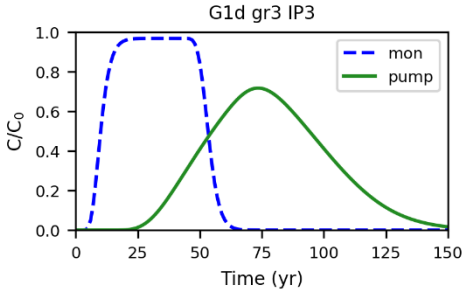


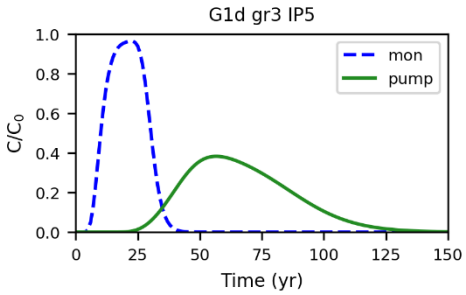




Compound group 3 (DMS*, Chlorothalonil SA, degradation)

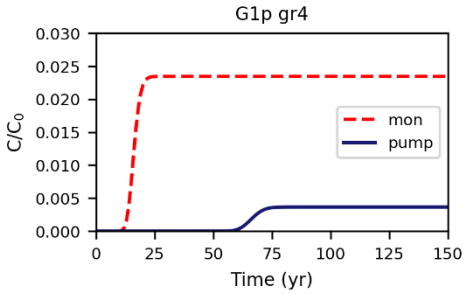


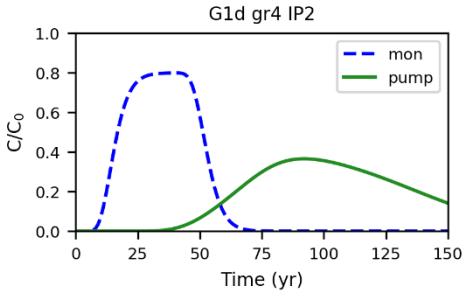


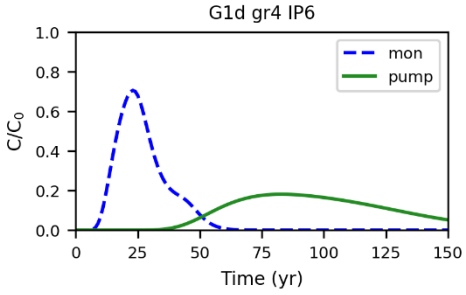


(*) Note that the simulations for diffuse sources are based on a pesticide input in the entire area. DMS is usually applied on smaller fields (strawberry fields / orchards) compared to other agriculturally used pesticides, hence the calculated output concentrations would be lower.

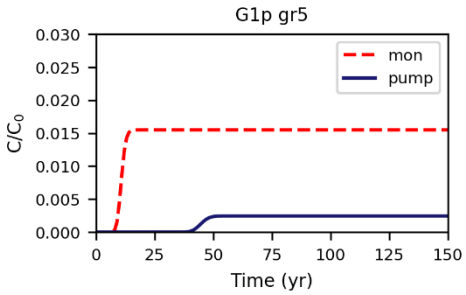
Compound group 4 (Chloridazon, DPC, MDPC, degradation)

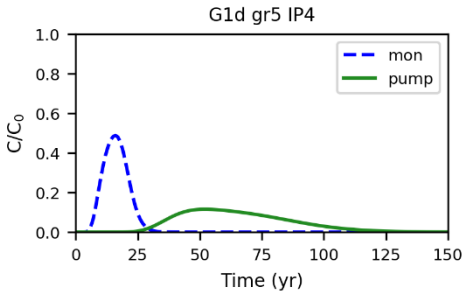


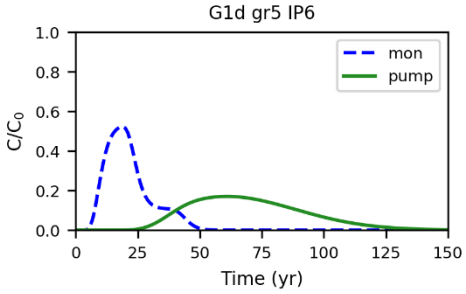


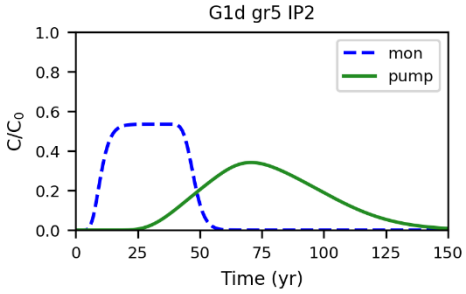


Compound group 5 (Dimetachlor ESA/OA, CGA62826, degradation)

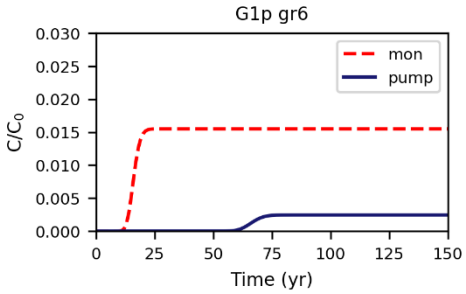


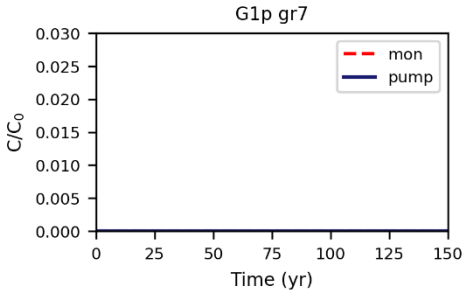


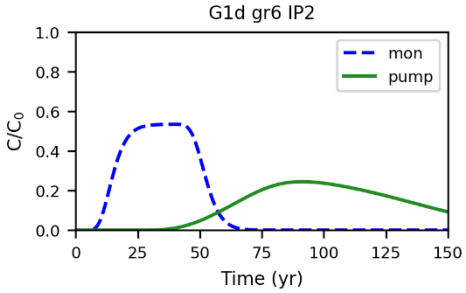


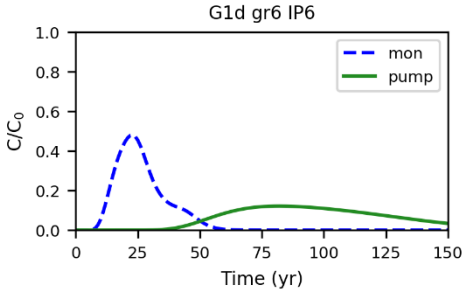


Compound group 6 (Metalaxyl, Metalaxyl-M, degradation)

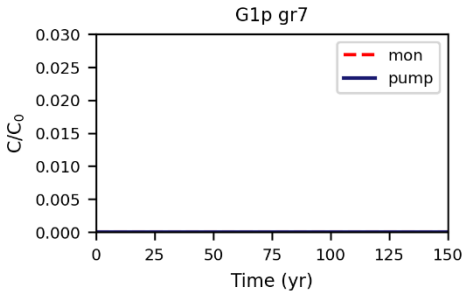


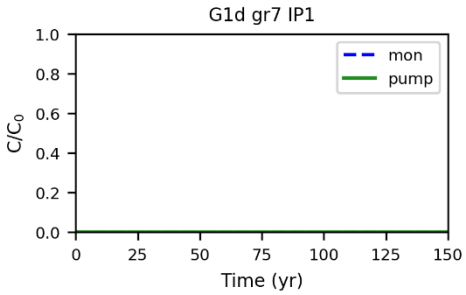


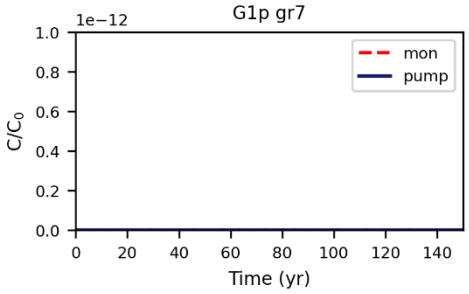




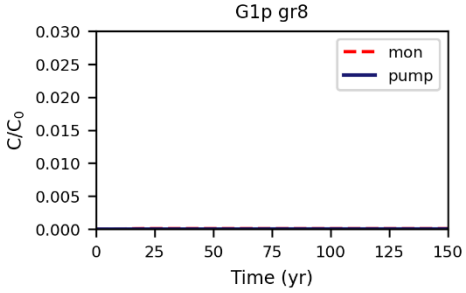
Compound group 7 (Glyphosate, degradation)

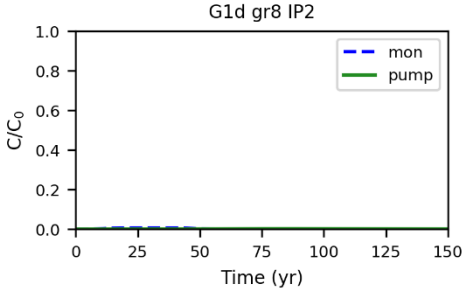


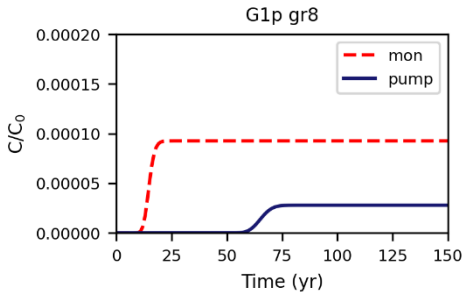


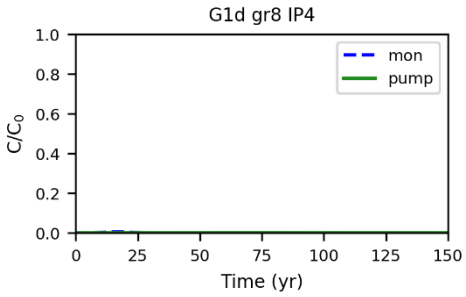


Compound group 8 (MCPP, DMST, Dimethachlor, degradation)

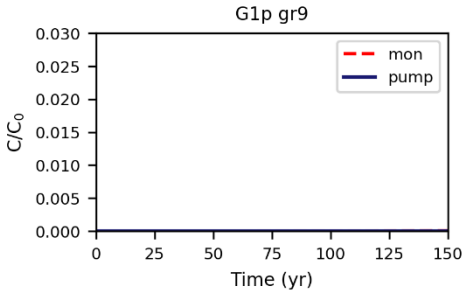


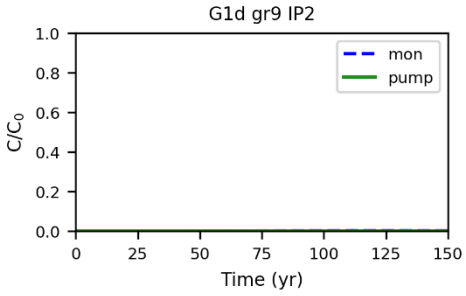


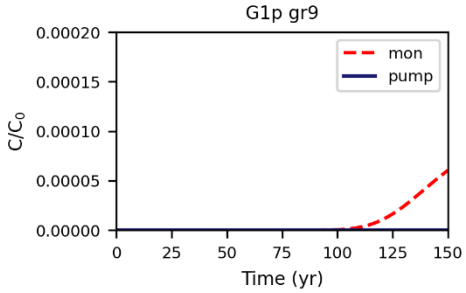


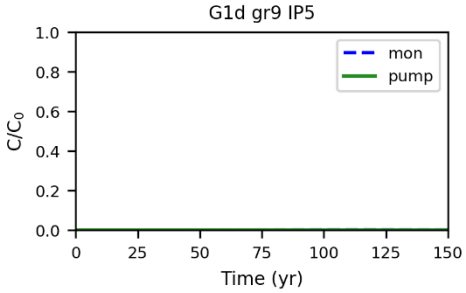


Compound group 9 (Tolylfluanid, Chlorothalonil, degradation)

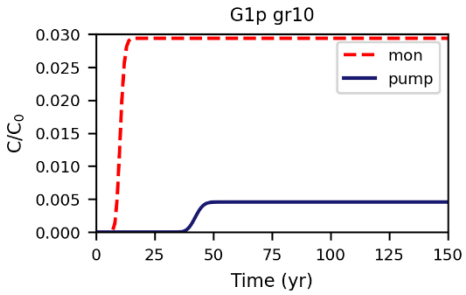


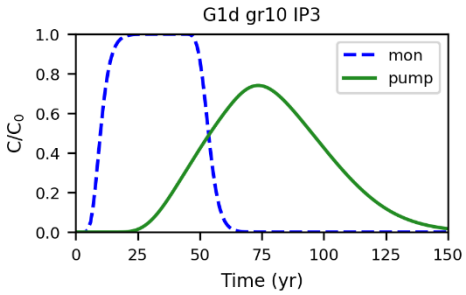


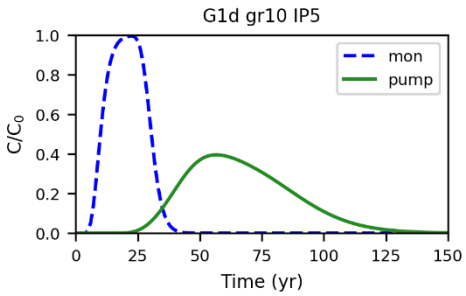




Compound group 10 (DMS*, Chlorothalonil SA – no degradation)

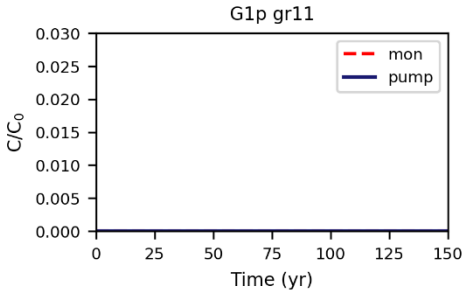


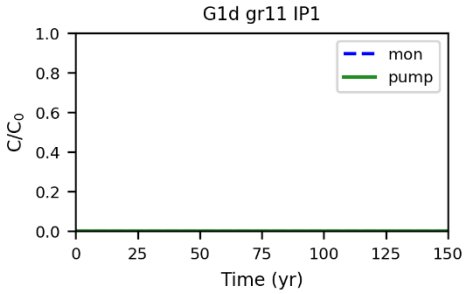


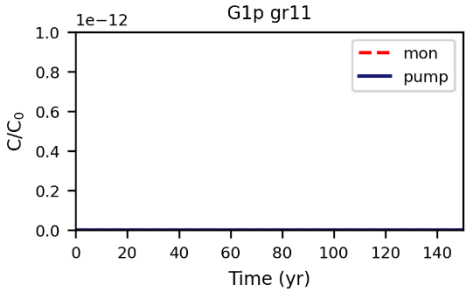


(*) Note that the simulations for diffuse sources are based on a pesticide input in the entire area. DMS is usually applied on smaller fields (strawberry fields / orchards) compared to other agriculturally used pesticides, hence the calculated output concentrations would be lower.

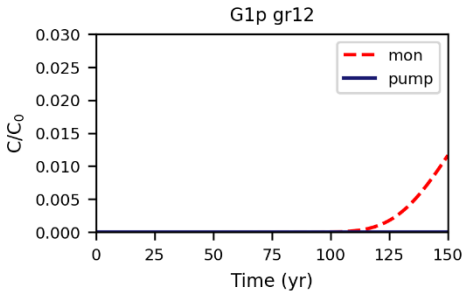
Compound group 11 (Glyphosate – no degradation)

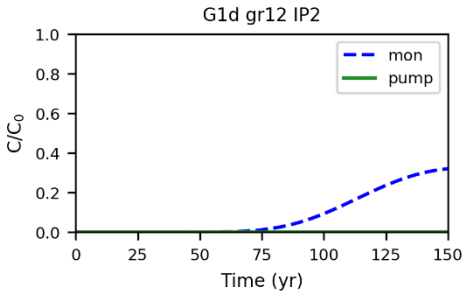


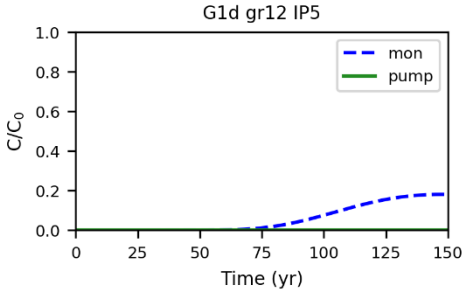




Compound group 12 (Tolylfluanid, Chlorothalonil – no degradation)





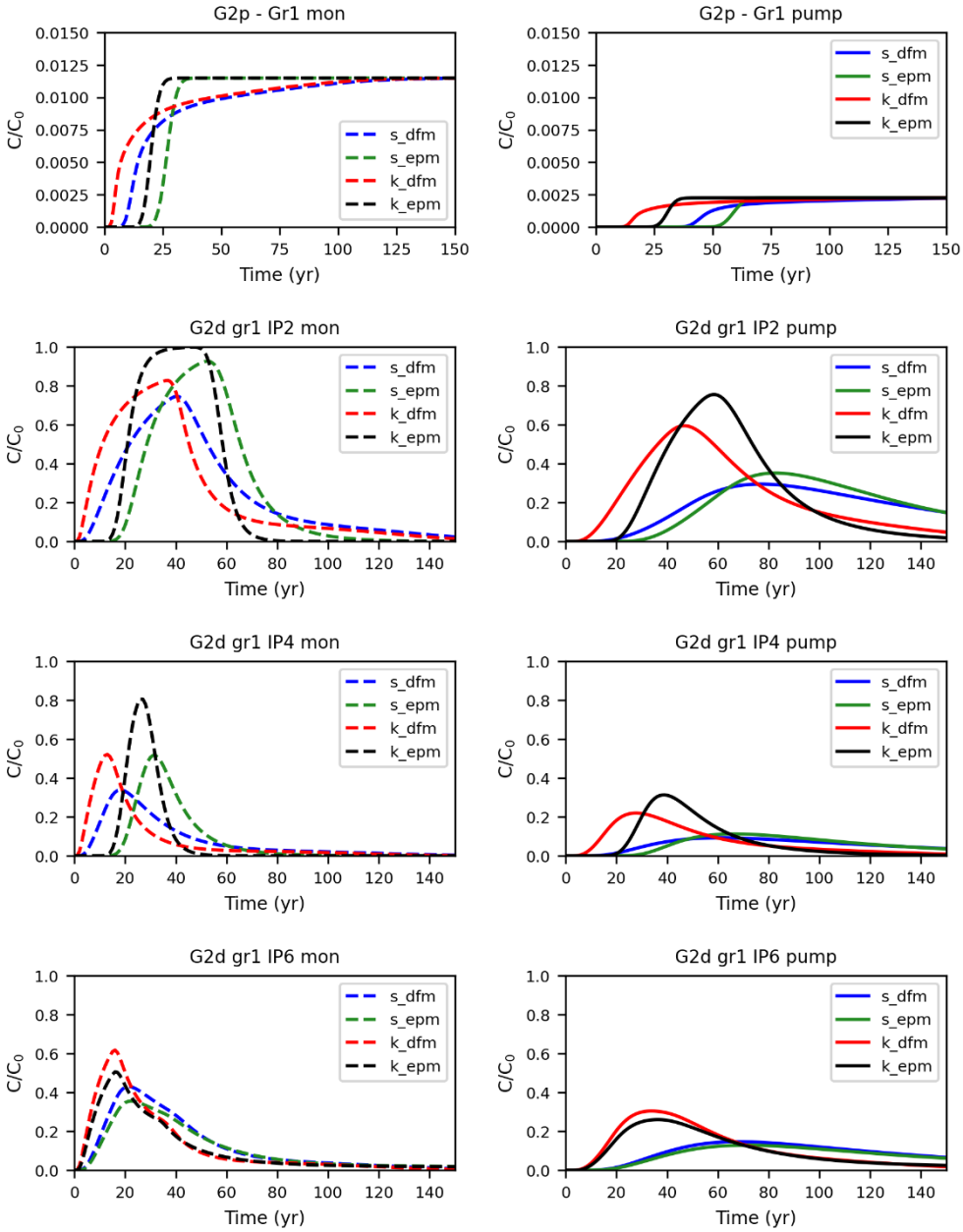


Bilag 2.2. Compound groups, Geology 2 (Zealand)

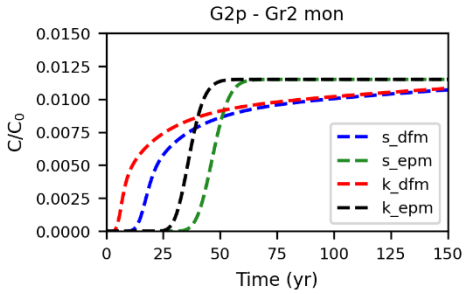
The figures are grouped according to the compound groups. The rows show different input functions (IPX) for the diffuse input. G2p marks pictures for geology 2 (Zealand) with a point source, while G2d indicates a diffuse source in geology 2. Figures on the lift side show the relative concentrations at the monitoring well (mon), while the right side displays the simulated pumping well concentrations (pump). GrX indicates the compound group. Year 0 is the start of the input to the model (five years after the sales start of the pesticide). Each figure contains four lines:

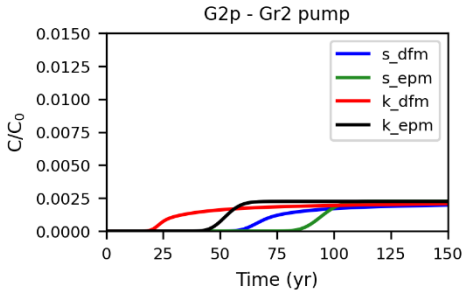
- s_dfm: sandy aquifer with fractured clayey till on top
- s_epm: sandy aquifer with porous clayey till on top (simulated with EPM model)
- k_dfm: limestone aquifer with fractured clayey till on top
- k_epm: limestone aquifer with porous clayey till on top (simulated with EPM model)

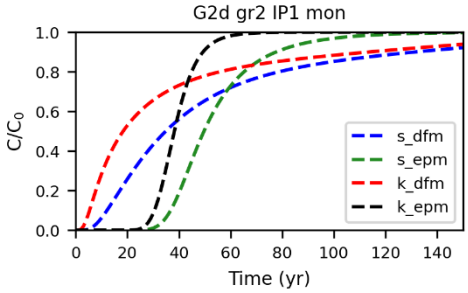
Compound group 1 (CGA108906)

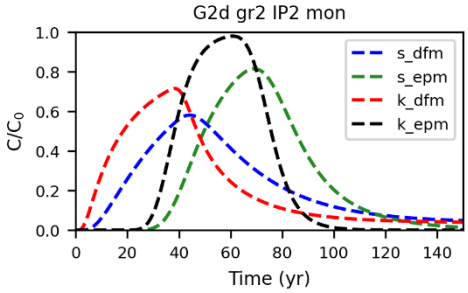


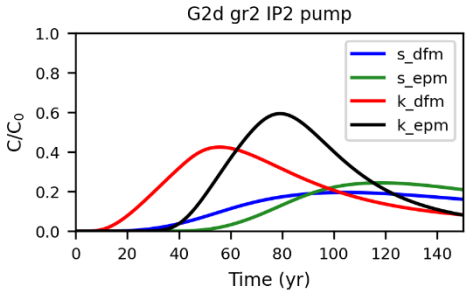
Compound group 2 (Bentazone)

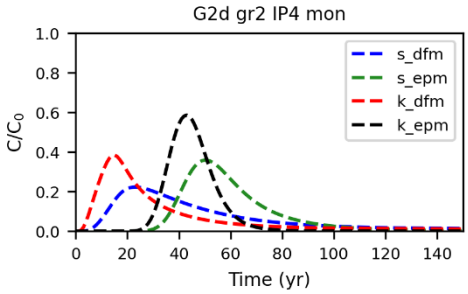


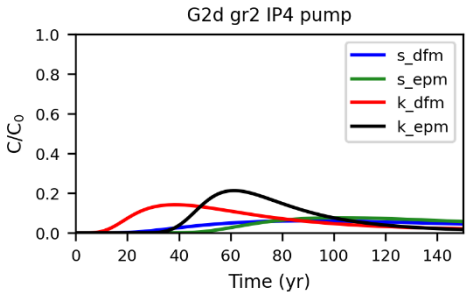


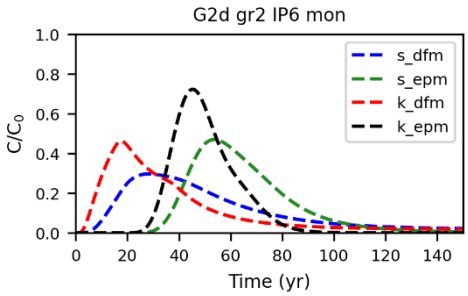


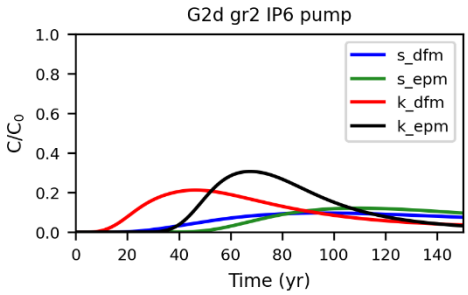






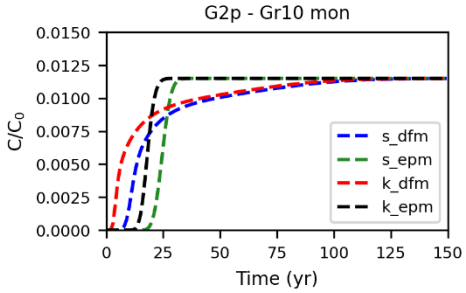


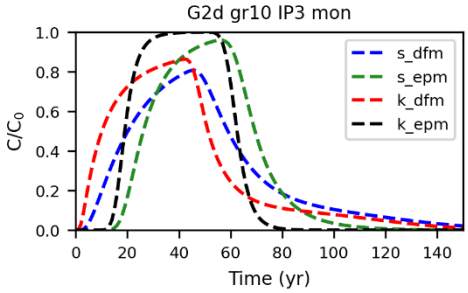


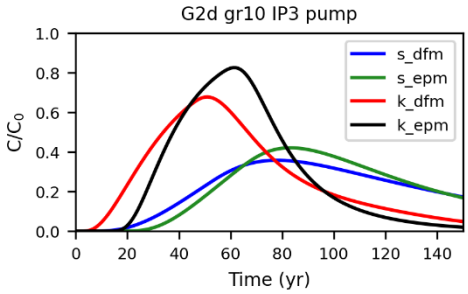


Compound group 10 (DMS*)

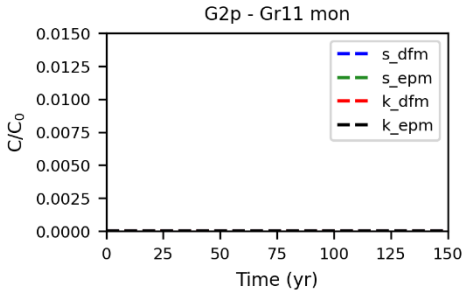
(*) Note that the simulations for diffuse sources are based on a pesticide input in the entire area. DMS is usually applied on smaller fields (strawberry fields / orchards) compared to other agriculturally used pesticides, hence the calculated output concentrations would be lower.

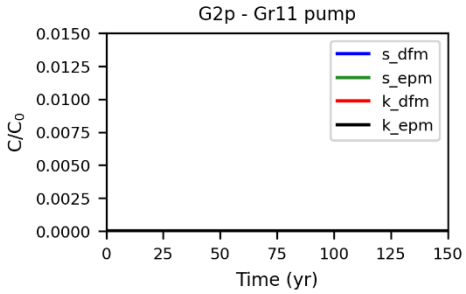


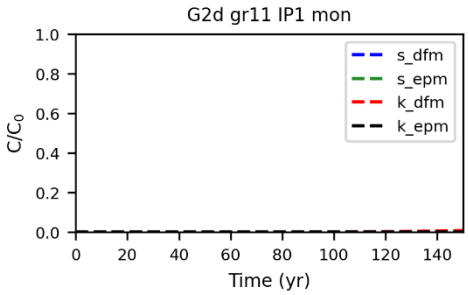


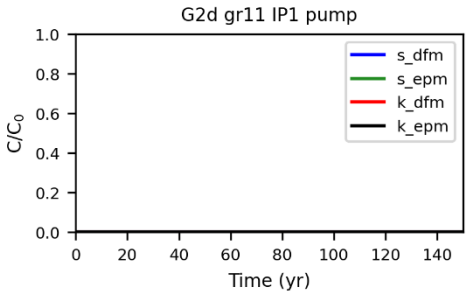


Compound group 11 (Glyphosate)

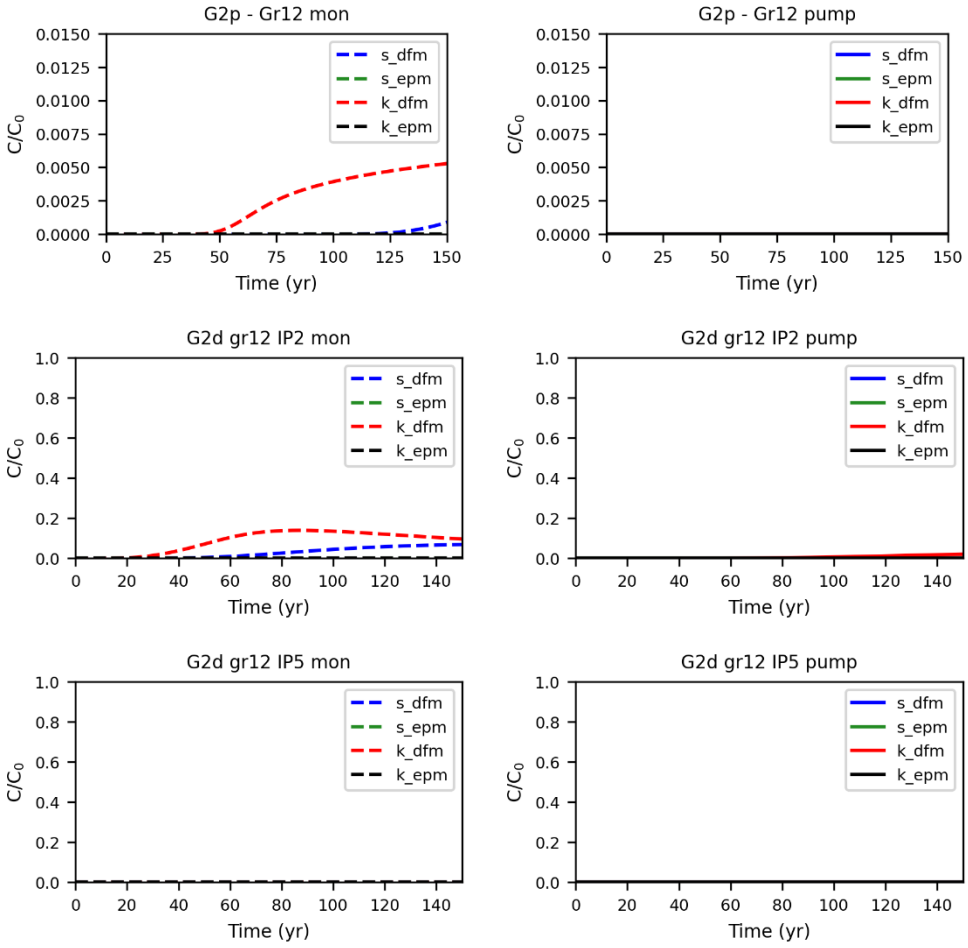








Compound group 12 (Tolylfluanid, Chlorothalonil)



Appendiks 6
Cases

Indhold

Indledning		**5**
1	**Slimminge Kildeplads**	**6**
1.1	Beskrivelse af case-study	6
1.2	Vurdering i forhold til indikatorerne	8
2	**Agersø**	**9**
2.1	Beskrivelse af case-study	9
2.2	Vurdering i forhold til indikatorerne	14
3	**Omø**	**16**
3.1	Beskrivelse af case-study	16
3.2	Vurdering i forhold til indikatorerne	18
4	**Skelstofte**	**20**
4.1	Beskrivelse af Case study	20
4.2	Vurdering i forhold til indikatorerne	23
5	**Aike Vandværk**	**24**
5.1	Beskrivelse af case-study	24
5.2	Vurdering i forhold til indikatorer	27
6	**Åbo**	**29**
6.1	Beskrivelse af case-study	29
6.2	Vurdering i forhold til indikatorerne	33
7	**Havdrup**	**35**
7.1	Beskrivelse af case-study	35
7.2	Vurdering i forhold til indikatorerne	37
8	**Jerslev vandværk**	**38**
8.1	Beskrivelse af case-study	38
8.2	Vurdering i forhold til indikatorerne	41
9	**Kilde XI Kildeplads**	**42**
9.1	Beskrivelse af case-study	42
9.2	Vurdering i forhold til indikatorerne	43
10	**Solhøj**	**45**
10.1	Beskrivelse af case-study	45
10.2	Vurdering i forhold til indikatorerne	46
11	**Nybølle**	**47**
11.1	Beskrivelse af case-study	47
11.2	Vurdering i forhold til indikatorerne	49

12	**Marbæk**	**50**
12.1	Beskrivelse af case-study	50
12.2	Vurdering i forhold til indikatorerne	55
13	**Lindved Kildeplads**	**57**
13.1	Beskrivelse af case-study	57
13.2	Vurdering i forhold til indikatorerne	59

Indledning

I dette appendiks er der præsenteret en række som skal vise, hvordan de beskrevne indikatorer kan anvendes. Der tages udgangspunkt i fund i en indvindingsboring. Nogle af cases er meget veldokumenterede, idet der er udført en række undersøgelser i oplandet til pågældende boringer, som enten har bekræftet eller afkræftet tilstedeværelse af en punktkilde. Disse cases hjælper med at underbygge nogle af indikatorerne

Andre cases præsenteres som et eksempel af hvilke overvejelser man kan gøre sig i forbindelse med brug af indikatorerne, og hvordan indikatorerne ikke er ment som et værktøj der giver entydigt svar på spørgsmål om flade eller punktkilder. Disse cases illustrerer at indikatorerne altid skal sammenholdes med den geografiske, og hydrogeologiske viden om området.

For hver cases er der beskrevet baggrund og efterfølgende er der lavet en vurdering i forhold til relevante indikatorer. Baggrundsoplysninger omfatter følgende.

- Hvad var grunden til igangsættelse af undersøgelserne
- Hvilke fund er der i indvindingsboringer
- Beskrivelse af geologi og hydrogeologi
- Beskrivelse af indvindingssituationen
- Resultater fra den udførte undersøgelse
- Vurdering i forhold til indikatorer

1 Slimminge Kildeplads

1.1 Beskrivelse af case-study

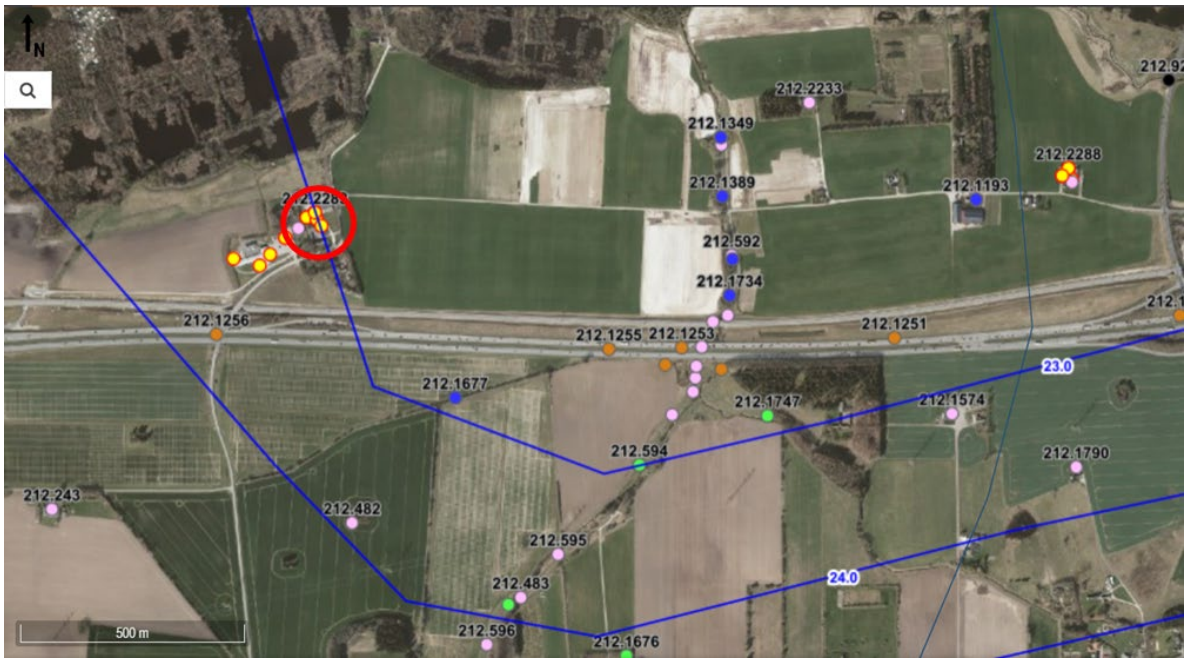
Region Sjælland og forsyningsselskabet HOFOR arbejder sammen om at opspore mulige kilder til et konstateret indhold af bl.a. stoffet dimethachlor ESA i oppumpet grundvand fra de nordlige boringer på Slimminge Kildeplads, beliggende nord for Slimminge by tæt på Vestmotorvejen i Køge Kommune. Stoffet er et nedbrydningsprodukt af pesticidet dimethachlor, og er konstateret ved massescreeningen for pesticider gennemført af Miljøstyrelsen i 2018.

Indvinding fra kildeplads samt tilhørende indvindingsboringer

Der indvindes i alt 1.700.000 m^3/år fra kildepladsen hvoraf ca. halvdelen indvindes fra den vandrette boring 221.1734 mens resten af indvindingsmængden er nogenlunde jævnt fordelt på de resterende 3 boringer.

Geologi og hydrogeologi

Områdets primære grundvandsmagasin starter imellem kote +12 til +16, svarende til ca. 10 – 13 m.u.t., og udgøres af Grønsandskalk. Dæklaget over magasinet består af 10-13 m vekslende lag af ler (hovedsageligt moræneler) og sand. I de fleste af boringerne nord for motorvejen optræder et tyndt lag af smeltevandssand, der varierer i tykkelse fra 1,8 m til 2,9 m. I den nordlige ende af kildepladsen ligger sandlaget over moræneleret, mens det i kildepladsens centrale del ligger under moræneleret, i direkte hydraulisk kontakt med kalken. Den samlede lerlagstykkelse varierer på kildepladsen fra 9 til 10,5 m, med undtagelse af området ved den horisontale boring, hvor den samlede tykkelse af moræneleret kun er 5 m. Det regionale potentialekort viser en mere østlige strømningsretning (se FIGUR 1.1).

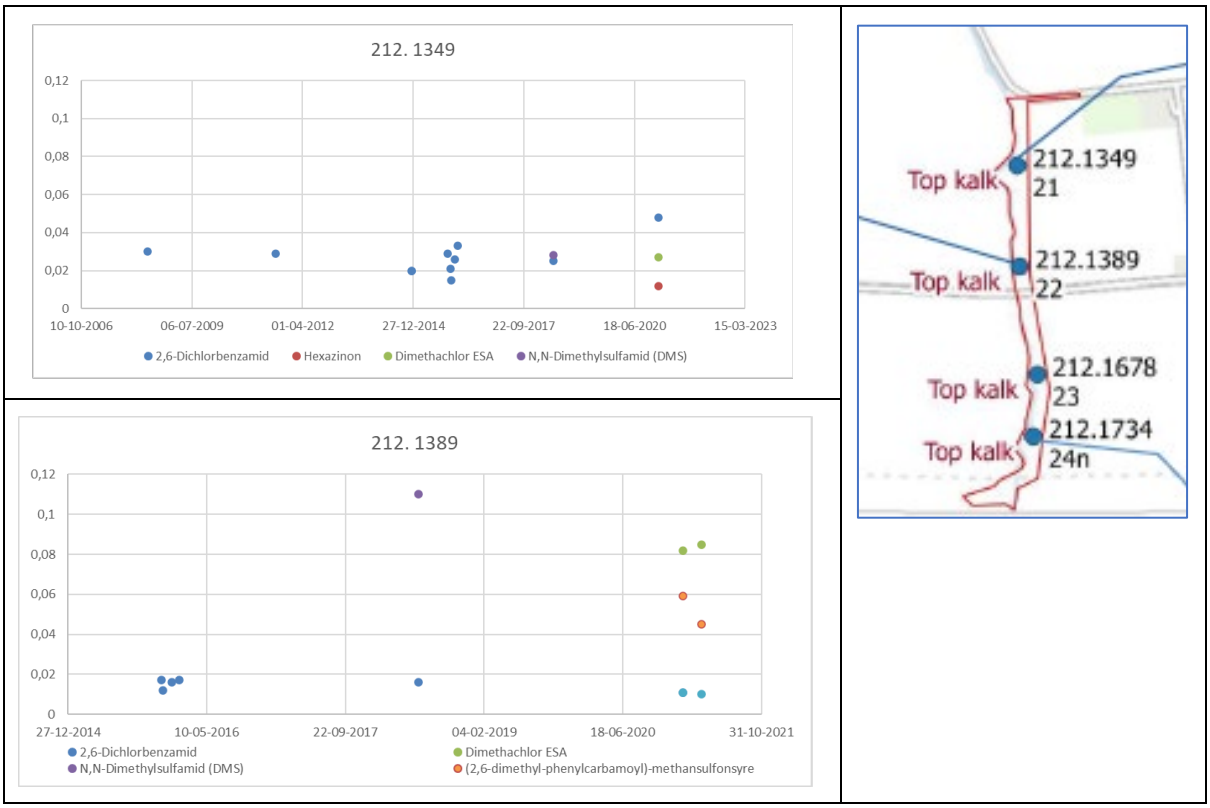


FIGUR 1.1 Potentiale i det primære magasin, data fra 2016. Lokaliteten hvor der er konstateret høje fund af dimethachlor er markeret med en rød cirkel

Hvilke stoffer er blevet påvist i indvindingsboringerne?
De seneste analyser for pesticider i vandforsyningsboringerne 212.1349, 212.1389, 212.1678 og 212.1734 er fra 2020, hvor der har været fund af pesticider. I TABEL 1 er analyseresultaterne gengivet, dog er kun udvalgte resultater fra 212.1734 fra maj angivet, da de øvrige resultater af pesticidanalyserne var mindre end detektionsgrænsen.

TABEL 1: Analyseresultater for 212.1349, 212.1389, 212.1678 og 212.1734 fra 2020.

DGU nr.	212.1349	212.1389	212.1678	212.1734	212.1734	212.1734
Filtersætning m under terræn	13-18	12-18,55	14-20	17	17	17
Prøvetagnings-dato	12-02-2020	12-02-2020	12-02-2020	12-02-2020	09-03-2020	27-05-2020
Alachlor ESA	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
CGA 369873	0,035	0,068	0,048	0,03	0,036	i.a.
Dimethachlor ESA	0,041	**0,12**	0,075	0,023	0,025	0,015
Dimethachlor metabolite CGA 373464	0,024	**0,13**	0,058	0,058	**0,12**	i.a.
Dimethachlor OA	<0,01	0,013	0,015	<0,01	<0,01	<0,01
Metazachlor ESA	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Metazachlor OA	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Propachlor ESA	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01



FIGUR 1.2 Fund af dimethachlor ESA og andre stoffer i kildepladsens nordligste boringer

På FIGUR 1.2 ses det desuden, at der måles ca. 3 gange større indhold af dimethachlor ESA i boring 212.1389 ift. nærliggende boring 212.1349.

Hvad har man gjort for at opspore potentielle pesticidkilder?
HOFOR har er udført partikelbane simuleringer for at afgrænse kildepladsens opland. Region Sjælland har efterfølgende undersøgt potentielle punktkilder i oplandet, herunder også enkelte store landbrugsejendomme udenfor IVO. Der er udført undersøgelser på tre ejendomme i området.

Hvad viser undersøgelserne?
Undersøgelserne viste at der findes en landbrugsejendom ca. 1 km vest for kildepladsen hvor der er konstateret en kraftig forurening med pesticider, som overskrider Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterium for enkeltpesticider på op til faktor 190 og for summen af pesticider på en faktor ca. 68. De højest målte koncentrationer udgøres af tre dimethachlor-metabolitter: dimethachlor OA (CGA50266), dimethachlor ESA (CGA 353742) og dimethachlorcarbonsulfonsyre (CGA373464). Der er påvist koncentrationer af pesticider i det primære grundvand over Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterium, som ikke er afgrænset horisontalt eller vertikalt. Det vurderes på det foreliggende grundlag, at der i forbindelse med nærværende undersøgelse er konstateret forurening i det primære magasin under ejendommen der udgør en risiko for grundvandsressourcen. Indledende beregninger af forureningsfluxen viser at forureningen kan være et væsentligt bidrag til den konstaterede forurening med dimethachlor- metabolitter på HOFORs kildeplads omend den konstaterede størrelsesorden ikke kan forklare hele belastninger. Desuden er de beregnede koncentrationer i indvindingsboringer under Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterium.

1.2 Vurdering i forhold til indikatorerne

HOFORS kildeplads i Slimminge består af en række boringer med en indbyrdes afstand på ca. 200- 300 meter. Ser man på boring 212.1389 vs. 212.1349, som ligger ca. 150 meter fra hinanden, ser man markant højere koncentrationer af dimetachlor i 212.1349 (0,085 µg/l vs. 0,03 µg/l). Det tyder på påvirkning fra en forureningsfane. Dette passer til indikator 5.

5	Nærliggende indvindingsboringer med sammenlignelige pumpeydelser og indvindingsdybde er påvirket med meget forskellige (>0,5 størrelsesorden) koncentrationsniveauer (se afsnit 3.5)

Referencer

Region Sjælland (2021) Undersøgelsesrapport Bxxxxxx 9A, Lok. Nr. 25-20579 udarbejdet af WSP. afleveret i udkast, august 2021

2 Agersø

2.1 Beskrivelse af case-study

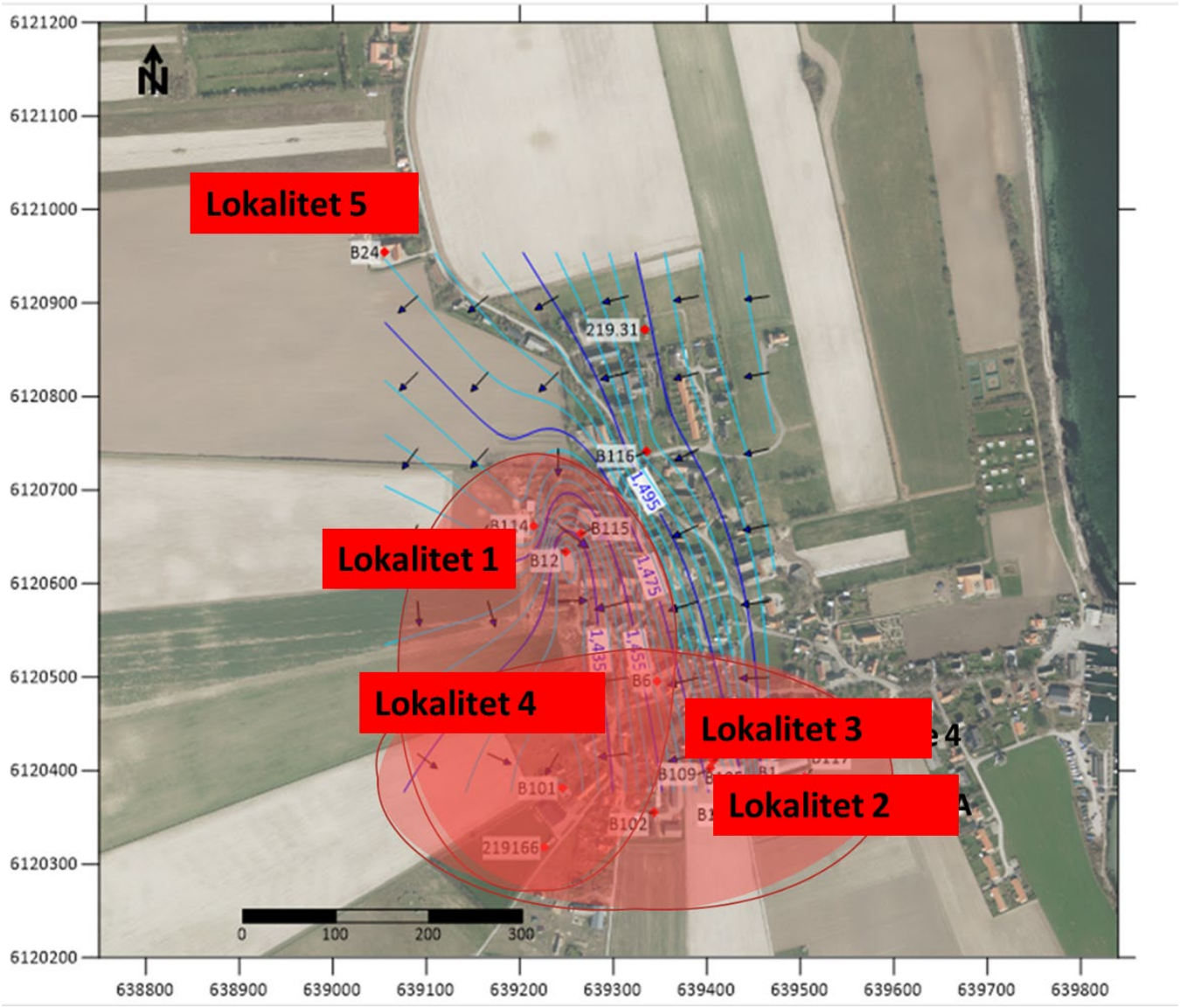
Region Sjælland besluttede i 2017 at foretage en forebyggende pesticidindsats på Agersø. Efterfølgende har regionen foretaget en opsporing og indledende undersøgelser af potentielle pesticidpunktkilder på Agersø i 2017-2019. Formålet var at vurdere den samlede pesticidbelastning på øen og udarbejde en risikovurdering i forhold til indvindingen fra Agersø Vandværk og ressourcen på øen.

I forbindelse med undersøgelserne blev der udtaget vandprøver fra indvindingsboringerne på øen, hvor der i den ene indvindingsboring, 219.166, i første omgang blev konstateret indhold af desphenyl-chloridazon (DPC) over grundvandskvalitetskriteriet for enkeltpesticider. Efterfølgende blev der også konstateret indhold af CTA og DMS i boring 219.166. I den seneste analyse fra maj 2019 er der konstateret DPC på 0,42 µg/l samt spor af DMS og methyl-desphenyl-chloridazon (MDPC). I de to andre indvindingsboringer, 219.27 og 219.31, blev der ikke konstateret indhold af pesticider i 2017. Der er dog i analyser fra december 2020 konstateret 0,032 µg/l DMS i 219.27 og 0,089 µg/l i 219.31 i september 2020. Tidligere, i december 2019 blev der i 219.31 påvist 0,13 µg/l DMS jf. data fra Jupiter databasen. Et kort over Agersø By fremgår af FIGUR 2.1.

Efter de konstaterede fund i 219.166 i med DPC i april 2017, chlorothalonil-amidsulfonsyre (CTA) i december 2018 og DMS, og efter at Miljøstyrelsen midlertidigt sænkede grænseværdien for CTA til 0,01 µg/l, besluttede Agersø Vandværk i foråret 2019 at lukke indvindingsboringen, 219.166, midlertidigt[9]. Der indvindes i 2021 kun fra 219.27 og 219.31.

På baggrund af de gennemførte undersøgelser i perioden 2017- december 2019, blev der identificeret 5 lokaliteter, hvor forurening med pesticider udgør en risiko for grundvandsressourcen. På lokalitet 1 består den påviste forurening primært af BAM og DPC, mens det på de øvrige lokaliteter primært er forureningsstoffet CTA. På disse lokaliteter har Region Sjælland i maj 2020 besluttet at udføre supplerende forureningsundersøgelser.

[9] D. 10. februar 2020 måtte analyselaboratoriet Agrolab meddele at de målte koncentrationer af CTA har været behæftet med fejl, og var blevet overestimeret med ca. en faktor 2,8. De korrekte analyseresultater er efterfølgende indarbejdet i de udarbejdede afrapporteringer for Agersø. Den midlertidigt sundhedsmæssige grænseværdi for CTA var i april 2019 sat til 0,01 µg/l. Senere, d. 16. september 2019 har Miljøstyrelsen hævet værdien til 0,1 µg/l, svarende til det generelle krav for enkeltpesticider.



FIGUR 2.1 Kort over Agersø By

Indvinding fra vandværk samt tilhørende indvindingsboringer

Agersø Vandværk indvinder fra Sand 3 og har tre indvindingsboringer, 219.27, 219.31 og 219.166. Vandspejlet i boringerne er pejlet til at ligge mellem 1,96-8,5 m u.t. jf. GEUS' Jupiter-database. Vandværket indvinder i 2021 ca. 11.000-13.000 m^3/år. Indtil 2017 blev der indvundet mest fra indvindingsboring 219.166. Efter de første fund med DPC i 219.166 i 2017, blev indvindingen først omlagt, så der blev indvundet lige meget fra 219.31 og 219.27 (ca. 35 min ad gangen) og lidt mindre fra 219.166 (ca. 10 min ad gangen) jf. TABEL 2. Sidenhen er indvindingsboringen, 219.166, blevet midlertidigt lukket i foråret 2019 bl.a. grundet fund af CTA i december 2018 samt den efterfølgende midlertidigt sænkede grænseværdi for dette stof i april 2019. Der pumpes 35 min ad gangen i 219.27 og 219.31. Der er i tabellen medtaget de data, som er tilgængelige på boringsniveau i Jupiter, og som er oplyst af Agersø Vandværk i januar 2020.

TABEL 2 Fordeling af indvindingen (m^3/år) mellem de tre indvindingsboringer tilhørende Agersø Vandværk. Alle data stammer fra Jupiter (GEUS). I 2020 er der ikke indvundet fra 219.166. Alle data er fra Jupiter

År/boring	219.27	219.31	219.166	Anlæg
2020	4.000	7.700	0	11.780
2019	3.400	7.500	400	11.009
2018	5.000	5.000	3.000	12.799
2017*	3.000	5.000	5.000	13.100
2016	1.280	3.500	6.400	11.184

**Boringerne yder hhv. 3,3 m^3/t og 6 m^3/t, og pumpes i intervaller på 35 min af gangen, hvorfor indvindingsmængderne for 2019 er skønnet ud fra anlæggets samlede indvindingsmængde i 2017.*

Geologi og hydrogeologi

Helt overordnet består Agersø af en aflang morænebakke med en N-S orientering. Den centrale del af øen ligger med terrænkote i ca. +4 til +12. I de kystnære områder er koten ca. +3 til +1. Landskabet er dannet under den sidste istid, og bakkepartiet er en del af et større højdedrag, der strækker sig ud i Smålandshavet. De kvartære aflejringer er opdelt i tre ler- og sandenheder og danner det omtalte bakkeparti. Umiddelbart under de kvartære aflejringer findes Skrivekridtet og Bryozokalken. Prækvartæroverfladen ligger i kote ca. -22 m til -32 m. Strømningsretningen i Sand 2 ved Agersø By er overvejende vestlig og vandspejlet ligger i ca. kote 1,6 m DVR90. I Sand 3 under den sydlige del af Agersø By er strømningsretningen mod vest, dvs. fra Lokalitet 2 mod boring 219.166. En geologisk profil ses på FIGUR 2-3.

FIGUR 2.2 Strømningsretning i Sand 3 på baggrund af undersøgelser i 2020 og ved den nuværende indvindingssituation hvor der indvindes 7.700 m^3/år fra 219.31.

Hvilke stoffer er blevet påvist i indvindingsboringerne?
I den sydlige (midlertidigt lukket) indvindingsboring er der påvist flere forskellige stoffer, bl.a. CTA, DMS, MDP og DPC. Kun DPC er påvist i koncentrationer over Miljøstyrelsens kvalitetskriterie. I den nordlige indvindingsboring er der påvist BAM og DMS i koncentrationer under Miljøstyrelsens kvalitetskriteriet.

TABEL 3 Analyseresultater for pesticider påvist i Sand 3, samt data for 219.166 fra december 2018 og maj 2019 og fra 219.31 i februar 2021

Boringsnummer/DGU nr.	219.166**	219.31**
Dato for prøvetagning	11-12-2018/3-05-2020	23-2-2021
Filtersætning	25,2-29,2	22,5-28
BAM	-	0,022
CTA (R417888)	spor	
DPC	0,35/0,42	
MDPC	-/0,015	
DMS	0,089/0,056	0,084
Sum pesticider	0,44/0,49	0,11

(-): Parameter ikke påvist

Fed: Parameter påvist på niveau med eller over grundvandskvalitetskriteriet

'*Resultaterne vurderes ikke at være repræsentative for Sand 3 da at boringen er dårligt ydende

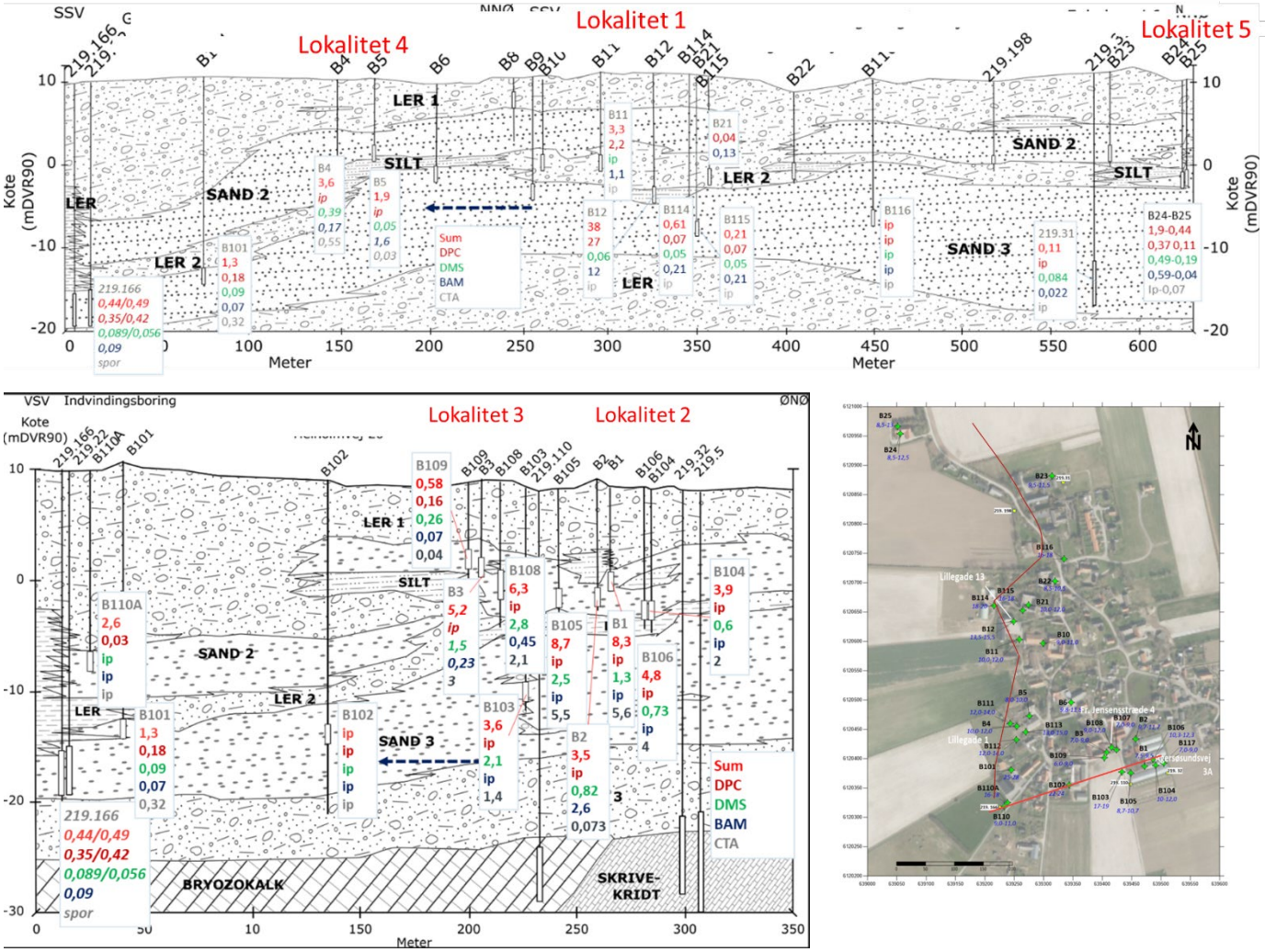
** Prøverne er ikke udtaget af WSP

*** Indholdet kan ikke sammenlignes med Miljøstyrelsens kvalitetskriterier

Hvad viser undersøgelserne?

Konklusionen for de gennemførte undersøgelser opsummeres i det følgende:

- Forureningsflux fra Lokalitet 2 og 3: 9 g/år CTA → 1,6 µg/ l i 3000 m^3/år
- Forureningsflux fra Lokalitet 1: 3,8 g/år DPC og BAM → 1,3 µg/ l i 3000 m^3/år
- Forureningsflux fra Lokalitet 5: 0,017 g/år BAM; → 0,001 µg/ l i 14700 m^3/år



FIGUR 2.3 Opdateret konceptuel model for forureningssituationen I Agersø By. Røde tal er sum, Mørkerøde tal er DPC, blå tal er BAM, grå tal er CTA og grønne tal er DMS i µg/l. Der angivet de seneste koncentrationer for udvalgte indtag. Kursivt tal angiver resultater fra tidligere undersøgelser.

Kigger man på udbredelsen af pesticider under byen, og sammenholder man disse fund med den nye hydrogeologiske viden ser man, at der er konstateret en kraftig forurening med DPC og BAM på Lokalitet 1 i overgangen til Sand 3. Denne forurening vil med den nuværende indvindingssituation sprede sig primært mod syd/sydvest. DPC og BAM er konstateret i lave niveauer i boring B101 og i boring 219.166. Det er sandsynligt, at en forurening med DPC fra Lokalitet 1 kan have strømmet mod 219.166 og bidraget til det målte indhold i denne boring. Det skal dog også bemærkes, at niveauet i 219.166 også kan være et resultat af fladepåvirkning fra den regelrette anvendelse af chloridazon på de tilstødende marker. Det er dog bemærkelsesværdigt, at der kun måles spor af DPC i B110 og B110A hvilket kan understøtte tesen om, at boring 219.166 også er punktkilde-påvirket.

Ser man på vest/øst-tværsnittet kan man se, at der i området under Lokalitet 2 og 3 er konstateret forurening med pesticider, primært CTA og DMS. Stofferne har spredt sig til Sand 3 i B103. DMS og CTA konstateres dog i Sand 3 i boring B101, som er nedstrøms B103. Spor af DMS og CTA er tidligere påvist i 219.166. Der ses ikke CTA, og der findes kun meget lave niveauer af DMS i B110A. Dette underbygger tesen om, at den konstaterede forurening i 219.166 ikke stammer fra boringens nærområde. Forurening med CTA på Lokalitet 2 og 3 er afgrænset i Sand 2 (faldende koncentrationer mod øst/nord, dog ikke helt afgrænset mod vest). Der er påvist CTA i det primære magasin i B101 og B103 og der er tidligere påvist spor i 219.166. Det er sandsynligt, at forureningen med CTA i 219.166 stammer fra Lokalitet 2 området. Der er kun påvist lave niveauer af CTA på Lokalitet 4, hvorfor denne vurderes ikke at være kilden til den påviste forurening i 219.166.

Der er påvist spor af DMS i både Sand 2 og Sand 3 over hele Agersø By. I den sydlige del af byen er der påvist indhold over Miljøstyrelsens grænseværdi i både Sand 2 og Sand 3 med de højeste fund på Lokalitet 3. Der er også påvist koncentrationer af DMS over Miljøstyrelsens kvalitetskriterier i de nordligste boringer på Lokalitet 5 og senest er der påvist spor af DMS i begge aktive indvindingsboringer 219.27 og 219.31. Der er ikke lokaliseret en væsentlig punktkilde med DMS på Agersø, og den udbredte tilstedeværelse af DMS i Sand 2 og Sand 3 tyder på en fladebelastning fra bl.a. spredt bebyggelse og bemalede træoverflader. Indholdet af DMS fra Lokalitet 3 forventes ikke at strømme mod nord mod 219.31.

2.2 Vurdering i forhold til indikatorerne

Forureningspåvirkning af indvindingsboring 219.166:
Sammenlignes fundene i B101 og 219.166 ses det eks., at der ikke træffes CTA og DMS i B101, hvilket, ud fra indikatoren om horisontal variation, indikerer at disse to stoffer stammer fra punktkildepåvirkning. Dette passer til indikator 5

5	Nærliggende indvindingsboringer med sammenlignelige pumpeydelser og indvindingsdybde er påvirket med meget forskellige (>0,5 størrelsesorden) koncentrationsniveauer

Herudover, indikerer tilstedeværelsen af mere en fire stoffer og to stoffer over grænseværdien at kilden til forurening stammer fra en punktkilde. I forhold til indvindingsboring 219.166 er der kun påvist DPC over grænseværdien, og DMS og BAM på niveau med grænseværdien samt spor af CTA. Dette passer til indikator 1

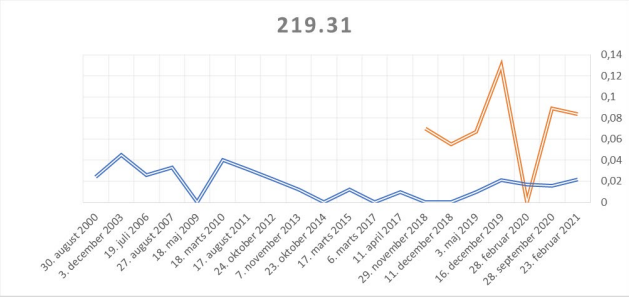
1	Tilstedeværelse af mange stoffer (mindst 5 stoffer over detektionsgrænsen og/eller mindst tre stoffer over Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie)

Ses der på koncentrationen af DPC-koncentrationen, hvilken er over 0,1µg/l og det faktum at der har været dyrket roer i området passer dette til indikator 13 (se også boks 1). Dog er der også identificeret en punktkilde som vurderes at være skyld i hovedparten af den påviste forurening med BAM og DPC i boring 219.166.

Boks 1: Beregning af fladebelastning med desphenyl-chloridazon
Desphenyl-chloridazon er nedbrydningsprodukt af pesticidet chloridazon. Chloridazon er anvendt primært til dyrkning af roer i perioden 1964-1980 jf. pesticiddatabasen. Et af de mest almindelige midler har været Pyramin, som jf. Middeldatabasen /20/ indeholder 240 g/l af chloridazon. Den anbefalede behandlingsdosis for midlet er 3,8 l pr. hektar pr. år, hvilket svarer til, at man på et år vil udlede op til 912 g chloridazon per hektar. Af denne mængde vil størstedelen optages af planterne og sorbere i jorden. En del vil blive udvasket igennem jordlaget og nedbrudt til desphenyl-chloridazon og methyl-desphenyl-chloridazon. Det er dog svært at estimere, hvor stor en andel, der vil blive udvasket, idet det afhænger af jordens og planternes optagelsesevne og nedbør i perioden efter applikation.

I den seneste analyse (december 2018) fra 219.166 er der konstateret 0,35 µg/l for desphenyl-chloridazon. Indvindingen i 2017 var 5.000 m^3/år fra 219.166. Det vil sige, at den opblandede koncentration skal stamme fra en forureningsflux på 1,75 g/år. Med en dosering på 912 g/år, skal der således kun en meget lille udvaskning på ca. 0,2% til for at kunne give forhøjede koncentrationer i indvindingen og dermed vil en fladebelastning også kunne bidrage med de koncentrationer, der er konstateret i 219.166.

Forhold omkring indvindingsboring 219.31: forurening med DMS og BAM
I indvindingsboring 219.31 er der kun påvist BAM og DMS. Derudover er denne boring placeret ved et byområde, hvorfor påvirkningen formentlig stammer fra biocidanvendelse ved f.eks. træbehandling. Det kan derfor antages at kilden til forurening af denne boring stammer fra en fladekildepåvirkning af kildepladsen.



Dette passer med indikator 10

10	BAM og DMS påvises i samme boring beliggende nær bebyggede områder i lave koncentrationer, eller der påvises DMS i en boring der tidligere har været påvirket af BAM (se afsnit 3.10)

Referencer

Region Sjælland 2021: Supplerende undersøgelser på udvalgte lokaliteter på Agersø-2020. Risikovurderinger i forhold til grundvandsressourcen og indvindingen på øen. Udarbejdet af WSP, V4, 08-09-2021

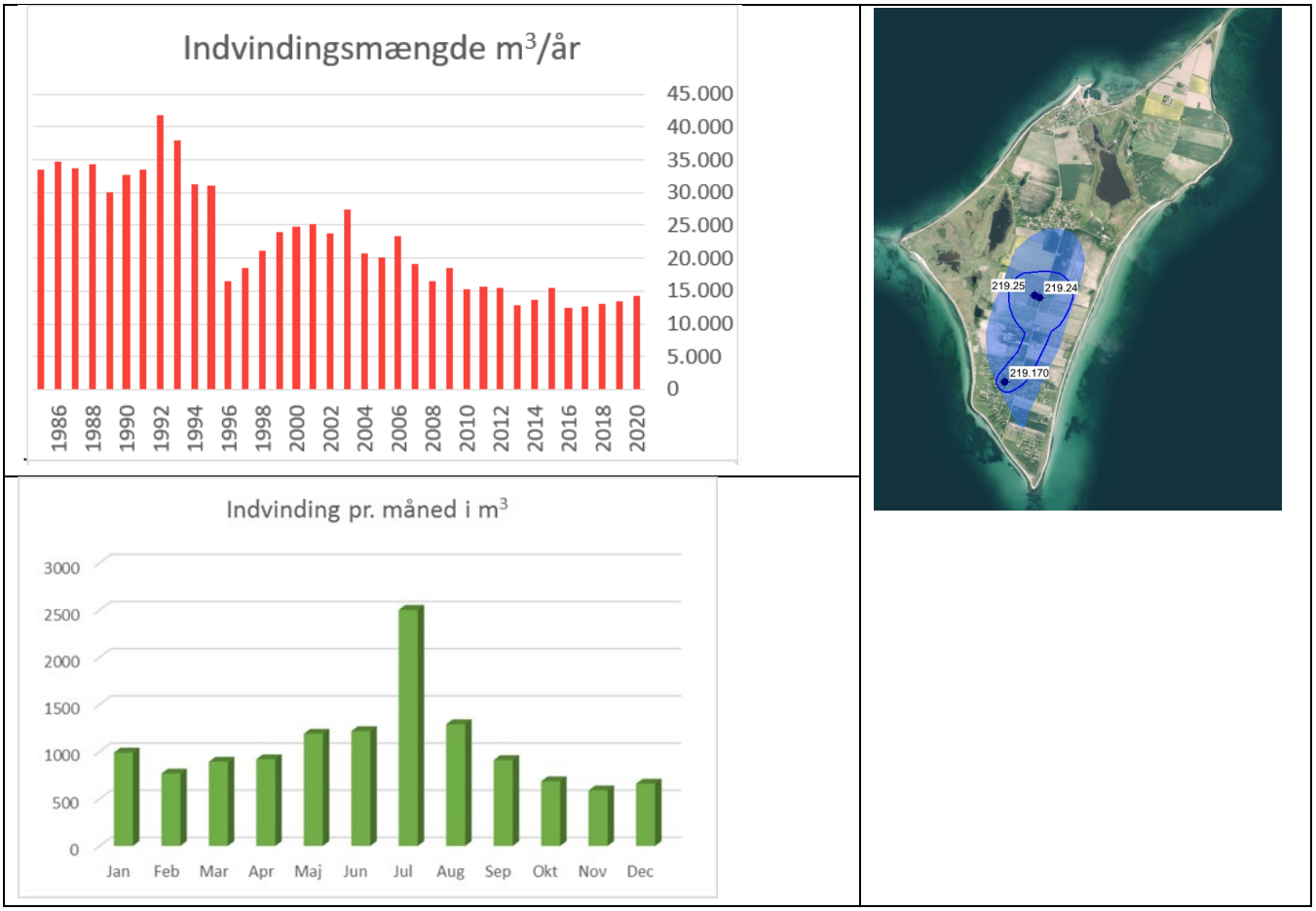
3 Omø

3.1 Beskrivelse af case-study

Region Sjælland har foretaget en opsporing og indledende undersøgelser af potentielle pesticidpunktkilder på 10 lokaliteter på Omø i perioden 2016-2018. I november 2018 blev det besluttet at udtage vandprøver fra udvalgte boringer til analyse for regionernes nye udvidede analysepakke, bl.a. på grund af en ny problematik omkring DMS. Projektet er begrænset til den del af øen, som ligger indenfor OSD (område med særlige drikkevandsinteresser). Området er vist i FIGUR 3. sammen med indvindingsboringer tilhørende Omø Vandværk og tilhørende indvindingsopland.

Indvinding fra vandværk samt tilhørende indvindingsboringer

Omø Vandværk indvinder fra Sand 3 med to af deres indvindingsboringer (219.170 og 219.24), mens den sidste indvindingsboring er filtersat i bryozokalken (219.25). Vandspejlet i boringerne er pejlet til at ligge mellem 8,10-9,45 m u.t. svarende kote +0,59-0,84. Vandværket indvinder ca. 14.000 m^3/år.



FIGUR 3.1 Indvindingsmængder fra Omø Vandværk siden 1985. Kort: Omø med område med særlige drikkevandsinteresser (blåt område), indvindingsopland til Omø Vandværk (blå linje) og indvindingsboringerne

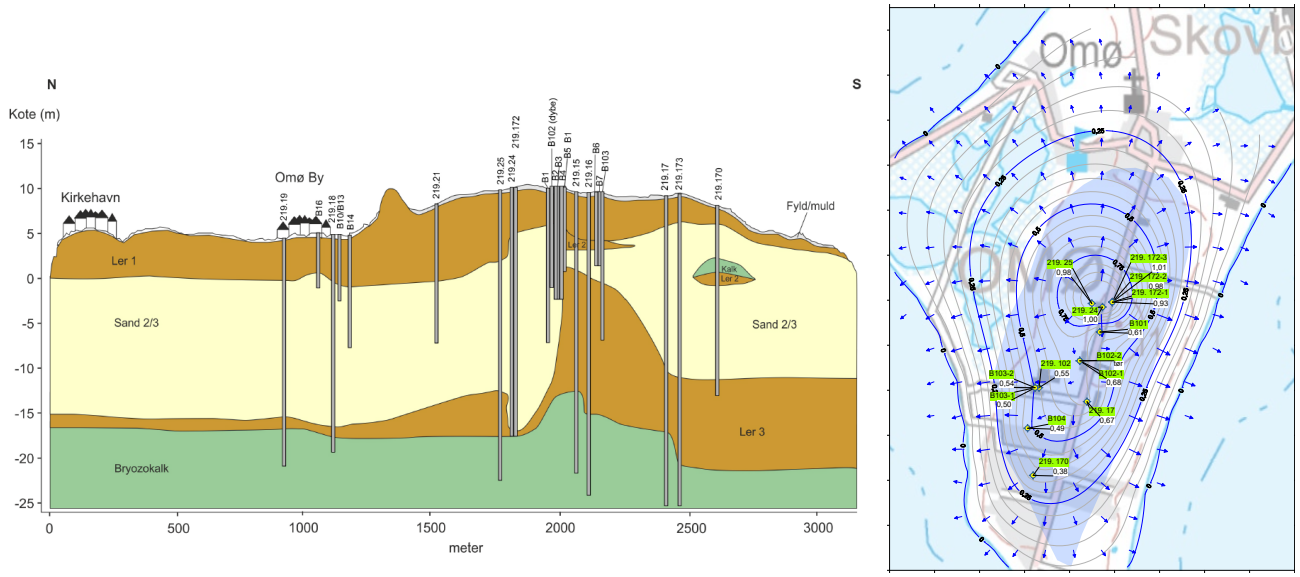
I FIGUR 3.1 er vist indvindingsmængderne fra Omø Vandværk siden 1985. Det fremgår, at indvindingen i slutningen af 1980'erne og starten af 1990'erne har været 3-4 gange højere end i dag. I 1992 lå indvindingen på 41.800 m^3 pr. år. Fordelingen af indvinding i løbet af året ses nederst i FIGUR 3.1. Data stammer fra 2016. Det fremgår, at der i juli måned indvindes 2,5

gange mere end gennemsnittet for resten af året. Dog vurderes denne variation ikke at have betydelig indflydelse på potentialebilledet. Efter at der i boring 219.24 blev konstateret desphenyl-chloridazon i 2017 er indvindingen tilpasset således, at der indvindes ca. 16% fra boring 219.24, 42% af boring 219.25 og 42% af boring 219.170.

Geologi og hydrogeologi

Omø består af en række aflange morænebakker med en N-S orientering. Øen gennemsættes af flere mindre erosionsbetingede dale, der opdeler den i flere mindre bakkepartier. Terrænkoten på den sydlige del af øen ligger i kote ca. +6 til +9 og på den nordlige del ligger terrænkoten i ca. +18 til +22. En markant erosionsdal gennemsætter den nordlige del af Omø, hvor terrænkoten her ligger i ca. +2 til +4 /2/. De kvartære aflejringer danner en bakkeform, hvor bundmorænen (Ler 3) ligger over kalken og har størst mægtighed på den sydlige del af øen på ca. 7-10 m samt en mindre mægtighed på den nordlige del på 2,5-5 m. Omkring indvindingsboringerne 219.24 og 219.25 er tykkelsen af Ler 3 mellem 0 og 5 meter, hvorfor Sand 3 og bryozokalken forventes at være i kontakt. Sandmagasinet, Sand 3, har stort set en mægtighed på hele øen på ca. 10-20 m. Over Sand 3 ligger en moræneenhed (Ler 1) med en tykkelse på ca. 5-10 m.

Derudover forekommer Ler 2 og Sand 2 i begrænset omfang på øen med et mindre område på den sydvestlige del samt et mindre område på den nordøstlige del med en mægtighed af Ler 2 på 2,5-5 m og Sand 2 på mellem 1-5 m. Det vil sige, at Sand 2 og Ler 2 er helt fraværende i største del af OSD-området med undtagelsen af området omkring 219.170. Sand 2 magasinet betegnes derfor som en del af det primære sandmagasin, Sand 3, på Omø. Terrænnært findes Sand 1 med den største mægtighed på den nordlige og nordøstlige del af øen på op til 5-7 m, men stort set ikke eksisterende på den centrale og sydlige del.



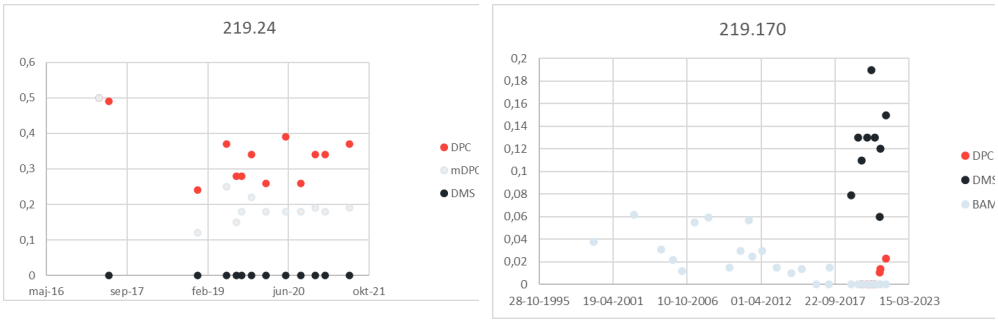
FIGUR 3.2 Nord syd geologisk profil og potentialekort for det primære magasin på Omø

Grundvandsstrømningen vurderes at gå fra det beskedne toppunkt centralt på øen og ud mod kysten i alle retningen. Det kan forventes, at der i umiddelbar nærhed af indvindingsboringerne forekommer en sænkningstragt. Da indvindingen er meget lille, er afsænkningen for lille til at kunne afspejles på potentialekortet.

Hvilke stoffer er blevet påvist i indvindingsboringerne?

Der påvises DPC i indvindingsboring 219.24 med ca. 0,5 µg/l i 2017 samt i flere af boringerne på de enkelte lokaliteter (filtersat i Sand 2/3) i niveauer omkring 0,1-0,7 µg/l. I samme boringer

er der også konstateret MDPC, hvilket der ikke tidligere er analyseret for. Der er i 219.170 konstateret 0,079 µg/l DMS, men ikke i de to andre indvindingsboringer.



Bemærk forskel i akserne

Hvad har man gjort for at opspore potentielle pesticidkilder?
Der er foretaget en opsporing af potentielle lokaliteter indenfor OSD-området på Omø ved først at kortlægge omfanget af mulige lokaliteter (maskinstationer, landbrugsejendomme og lignende brancher), der kan have håndteret pesticider. På baggrund heraf er der lokaliseret 16 landbrugsejendomme, hvor der er blevet udført interviews og besigtigelser.
Som resultat af opsporingsarbejdet blev det besluttet ikke at udføre yderligere undersøgelse på 6 lokaliteter. På de øvrige 10 lokaliteter blev der udført indledende undersøgelser. På 9 af de 10 undersøgte lokaliteter er der fundet pesticider på bagatelniveau. På én enkelt lokalitet er der påvist væsentlige pesticidfund, primært bentazon, som vurderes at kunne stamme fra en punktkilde. Der er også udført en række dybere boringer på øen for at få overblik over den generelle belastning af ressourcen.

Hvad viser undersøgelserne?
Der er en beskeden belastning af det primære magasin bestående af Sand 2/3 med pesticider, men i kalkmagasinet er der ikke påvist nogle pesticider. Der træffes primært BAM i niveauer op til 1,2 µg/l i magasinets øverste del og DPC i niveauer på 0,77 µg/l i magasinets øvre del og 0,5 µg/l helt ned til 27 meters dybde. Forureningen med DPC er påvist i de fleste boringer i det primære magasin. Stoffet er også påvist i indvindingsboring 219.24 med ca. 0,5 µg/l samt i flere af boringerne på de enkelte lokaliteter (filtersat i Sand 2/3) i niveauer omkring 0,1-0,7 µg/l. I en enkelt indvindingsboring, 219.24, er der konstateret MDPC. Derudover er der konstateret DMS i boring 219.170 på 0,079 µg/l DMS, hvor stoffet er fraværende i de to andre indvindingsboringer og stoffet blev yderligere konstateret på én af de 10 lokaliteter på 0,043 µg/l.

På lokaliteten, hvor der konstateret en forurening, som vurderes at kunne stamme fra en punktkilde, er der konstateret en forurening, som primært består af bentazon. I brønden på ejendommen er der konstateret indhold af bentazon på 19 µg/l, og i nogle af undersøgelsesboringerne på lokaliteten er der konstateret bentazon i koncentrationer på op til 8,9 µg/l.

3.2 Vurdering i forhold til indikatorerne

På Omø er der tale om to forskellige kilder til forurening af to forskellige indvindingsboringer. I boring 219.170 er der tale om en fladepåvirkning med DMS og BAM fra byområder, hvor der i indvindingsboring 219.24 er tale om en fladepåvirkning med både DPC og MDPC i forbindelse med dyrkning af roemarker.

Indvindingsboringen 219.170 er placeret i et sommerhusområde, hvor der ved vedligeholdelse af træbygninger, kan have været anvendt træbeskyttelse indeholdende moderstoffer til DMS (bl.a. dichlofluanid). Derudover er der nærtliggende marker, hvor der kan have været anvendt

moderstoffer til DMS (bl.a. tolylfluanid) til regelretanvendelse i forbindelse med dyrkning af afgrøder markerne. Derfor vurderes fund med DMS i 219.170 at kunne henføres til en fladekilde. Det passer til indikator 10.

10	BAM og DMS påvises i samme boring beliggende nær bebyggede områder i lave koncentrationer, eller der påvises DMS i en boring der tidligere har været påvirket af BAM

Fund af DPC i boring 219.24 kan vurderes med udgangspunkt i de faktorer der er beskrevet i rapportens afsnit 3.12. Når der konstateres fund af DPC i en indvindingsboring i et område, hvor der bl.a. har været roer, og hvor der har været anvendt chloridazon, kan det være vanskeligt at vurdere, hvorvidt det skyldes en fladekilde og/eller en punktkilde. Høje koncentrationer i indvindingsboringer har vist sig at kunne henføres til regelretanvendelse i forbindelse med dyrkning af bl.a. roer.

Faktorer til vurdering af fund af DPC i landbrugsområder

DPC er bl.a. påvist i indvindingsboring 219.24, som indvinder fra Sand 3. Derudover er der i 2018 påvist indhold af MDPC på niveau med grundvandskvalitetskriteriet. Der er gennemført forureningsundersøgelser på alle omkringliggende potentielle lokaliteter uden, at der er påvist en punktkilde, som vurderes at kunne være årsag til fundene i indvindingsboringen. Desuden er der på trods af ændring i indvinding ikke noget betydelig ændring i koncentrationen. Det tyder altså på, at det er en fladebelastning, der påvirker kildepladsen. På markerne syd for boringen har der været dyrket roer, hvor der med stor sandsynlighed har været anvendt chloridazon, som er moderproduktet til DPC. I Boks 1 er der udført en teoretisk beregning af forventet koncentration ved en fladebelastning med chloridazon i forbindelse med anvendelsen heraf på markerne. Beregningerne viser, at de påviste niveauer af DPC og MDPC i indvindingsboringerne godt kan stamme fra en fladepåvirkning.

Boks 1: Beregning af fladebelastning med desphenyl-chloridazon

Desphenyl-chloridazon er nedbrydningsprodukt af pesticidet chloridazon. Chloridazon er anvendt primært til dyrkning af roer i perioden 1964-1980 jf. pesticiddatabasen /16/. Et af de mest almindelige midler har været Pyramin, som jf. Middeldatabasen /3/ indeholder 240 g/l af chloridazon. Den anbefalede behandlingsdosis for midlet er 3,8 l pr. hektar pr. år, hvilket svarer til, at man på et år vil udlede op til 912 g chloridazon per hektar. Af denne mængde vil størstedelen optages af planterne og sorbere i jorden. En del vil blive udvasket igennem jordlaget og nedbrudt til desphenyl-chloridazon og methyl-desphenyl-chloridazon. Det er dog svært at estimere, hvor stor en andel, der vil blive udvasket, idet det afhænger af jordens og planternes optagelsesevne og nedbør i perioden efter applikation.

I den seneste analyse (december 2018) fra 219.24 er der konstateret 0,36 µg/l for summen af desphenyl-chloridazon og methyl-desphenyl-chloridazon. Efter fund med desphenyl-chloridazon i 219.24, har vandværket omlagt driften således, at 16 % af indvindingen kommer fra denne boring. Dette giver en indvinding på 2.030 m^3/år. Det vil sige, at den opblandede koncentration skal stamme fra en forureningsflux på 0,73 g/år. Med en dosering på 912 g/år, skal der således kun en meget lille udvaskning på ca. 0,08% til for at kunne give forhøjede koncentrationer i indvindingen og dermed vil en fladebelastning også kunne bidrage med de koncentrationer, der er konstateret i 219.24.

Referencer

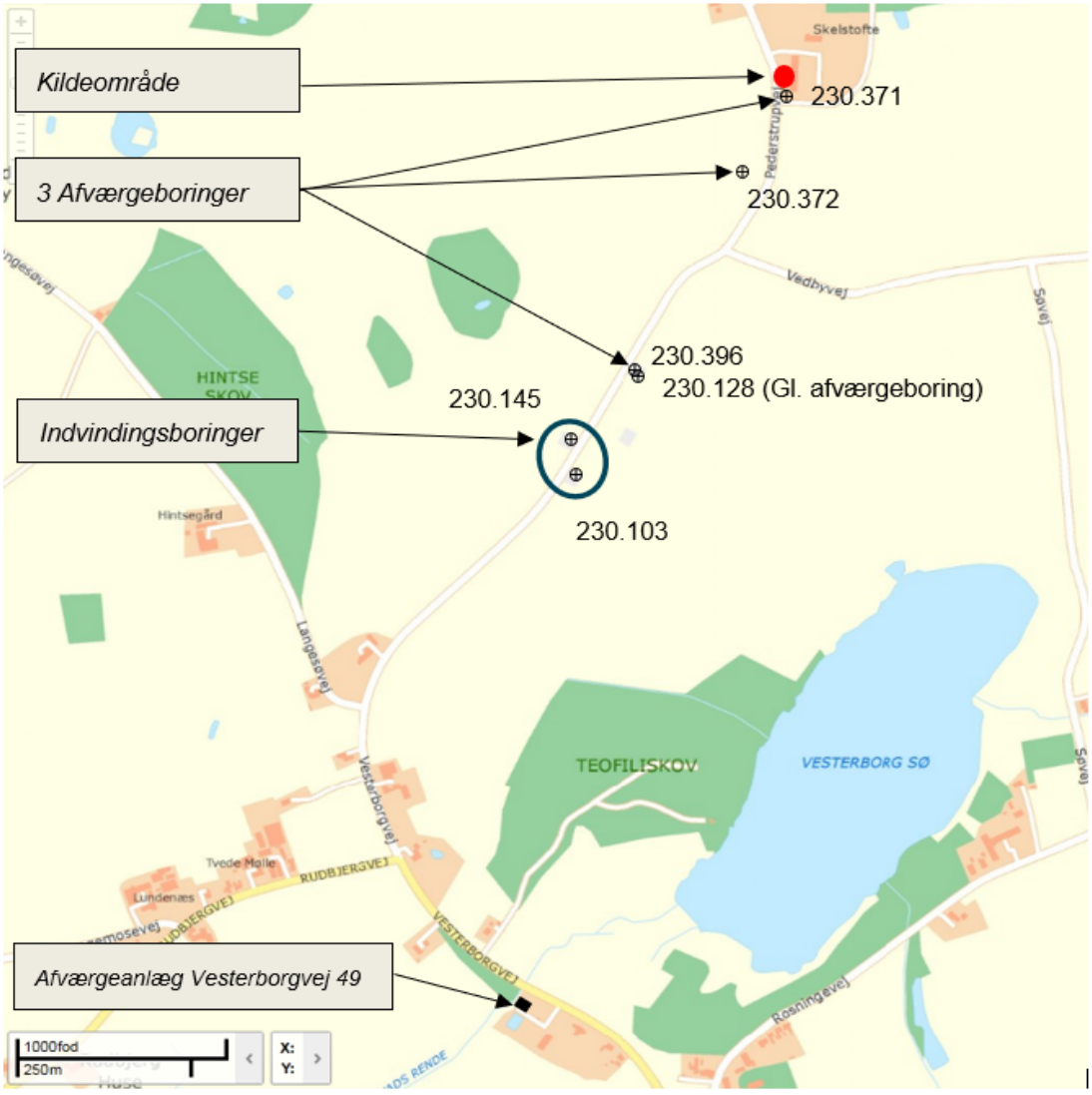
Region Sjælland, Pesticidpunktkildeopsporing og undersøgelser på Omø, Samlet vurdering af pesticidbelastningen af grundvandet på Omø, Udarbejdet af Orbicon, udgivet 01-07-2019

4 Skelstofte

4.1 Beskrivelse af case-study

I området omkring Skelstofte Kildeplads blev der i 1994 konstateret indhold af pesticider i to indvindingsboringer. Region Sjælland foretog derfor en opsporing af pesticidpunktkilder i oplandet.

Efterfølgende blev kilden til forureningen lokaliseret på en lokalitet, (herefter kaldt Lokalitet 1), som ligger 1 km nord for kildepladsen ved flere forureningsundersøgelser. På Lokalitet 1 har der været en nu nedlagt indendørs vaskeplads, som har været tilsluttet et drænsystem med brønde uden bund.

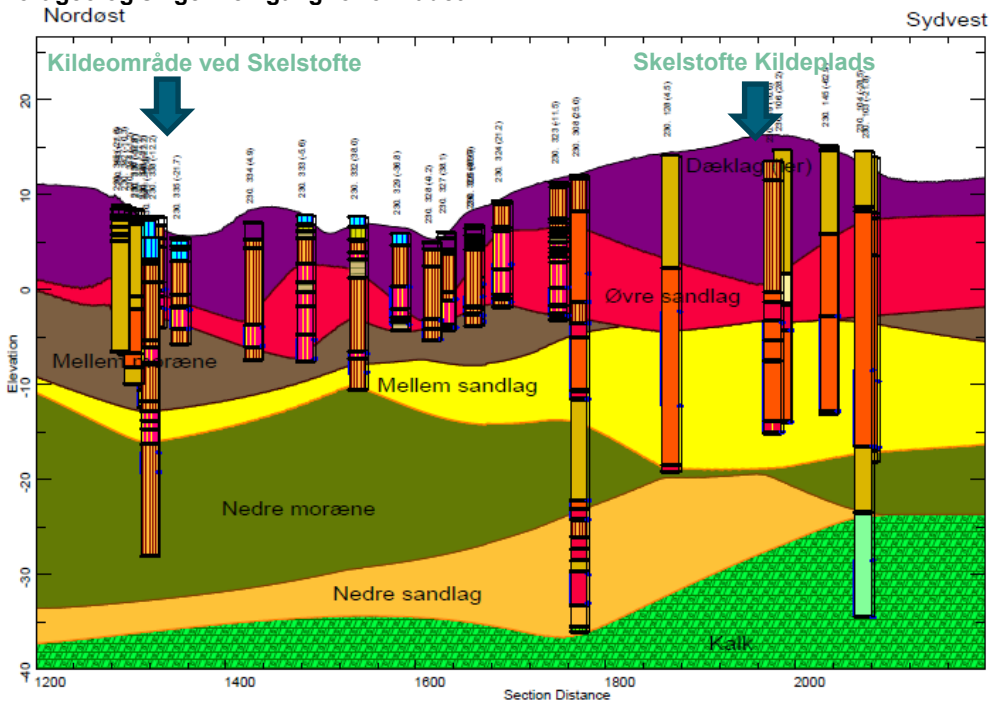


Indvinding fra vandværk samt tilhørende indvindingsboringer

Ved projektets opstart i 2011 var der indvundet årligt ca. 9000 m^3 vand fra Skelstofte Kildeplads, mens ca. 7300 m^3 blev oppumpet i afværgeboringen 230.128, og udledt til Vesterborg Sø. Oppumpningen finder sted fra det nedre sandlag. I 2016 er boring 230.128 nedlagt og der i stedet etableret afværgeboring fra 3 nye boringer.

Afværgeprojektet har til formål at sikre grundvandsressourcen i området ved at foretage en hydraulisk fiksering af den påviste forurening på lokaliteten ved afværgeoppumpning fra de tre afværgeboringer (230.371, 230.372 og 230.396). Det oppumpede vand ledes til et vandbehandlingsanlæg, hvor alt afværgevandet renses ved sandfiltrering, men vandet fra boring 230.371 endvidere renses ved kulfiltrering, før vandet ledes ud i Halsted Å. Pumpeydelsen er sat til 0,75 m^3/h i boring 230.371, 4 m^3/h i 230.272 og 15 i m^3/h i 230.396, svarende til i hhv. 6.570, 35.040 og 131.400 m^3/år. Fra boring 230.145 indvindes der i 2020 ca. 8.000 m^3/år til drikkevand.

Kort geologisk gennemgang for området

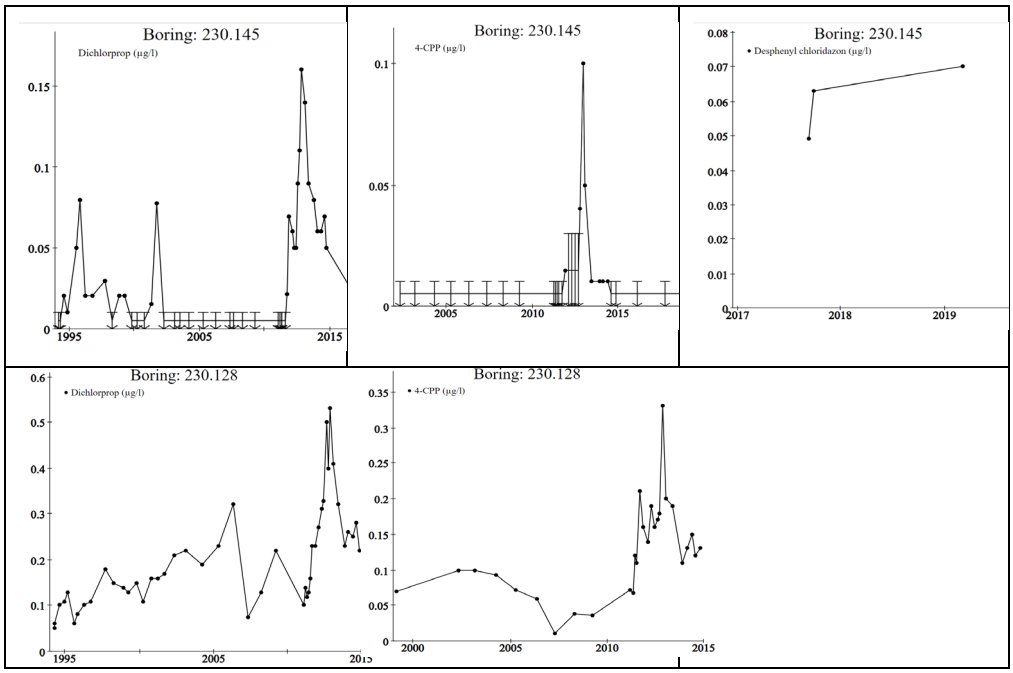


FIGUR 4.1 Et geologisk snit gennem den hydrostratigrafiske model, udarbejdet ifm. undersøgelserne

Lokaliteten ligger i et område med en meget kompleks geologi og hydrogeologi. Lagfølgen består af tre sandmagasiner som er i hydraulisk kontakt. Overordnet set svarer S2 i Lollandsmodellen til det nedre sandlag mens S3 svarer til det øvre og mellem sandlag. Spredningsvejen for den konstaterede forurening mod kildepladsen blev kortlagt ved en hydrostratigrafisk model i forbindelse med den afgrænsende undersøgelse. Der er tre sandmagasiner, som repræsenterer den ret komplekse geologi i området. Det lerlag, der adskiller det stærkt forurenede øvre sandlag i kildeområdet fra de mere regionale sandlag på kildepladsen er tyndest i et tracé, der følger Pederstrupvej. Det vurderes, at det er i denne zone, at den væsentligste forureningsspredning til de dybere magasiner er sket, hvilket er i god overensstemmelse med den faktisk observerede forureningsspredning. Der er en syd til sydvestlig strømningsretning i det øvre og mellem sandlag fra Skelstofte mod pumpeboringerne ved kildepladsen. Der er en stærk nedadrettet gradient fra det øvre til det nedre sandlag ved Skelstofte, mens vandspejlspotentialet er næsten ens tættere på kildepladsen. På baggrund heraf er det blevet bekræftet, at kilden til den konstaterede forurening med dichlorprop ved Skelstofte Kildeplads stammer fra den tidligere vaskeplads.

Hvilke stoffer er blevet påvist i indvindingsboringerne?

Nedenstående diagrammer fra Jupiter viser hvilke stoffer der er påvist i boringerne over tid. Der er fundet primært dichlorprop, og 4-cpp. I boring 230,145 er der også konstateret DPC.



Derudover er der i afværgeboringer nedstrøms punktkilden målt følgende indhold (se FIGUR 4.1):

TABEL 4 Analyseresultater for afværgeboringerne 230.371 og 230.172

	230,371	230,172
Filtersætning	6,6-12,6	20-26
Atrazin	0,03 µg/l	ip
Atrazin, desethyl-	0,013 µg/l	ip
Atrazin, desisopropy	0,015 µg/l	ip
Bentazon	0,74 µg/l	0,045 µg/l
Chloridazon	0,023 µg/l	ip
Desphenyl chloridazon	7 µg/l	0,3 µg/l
Dichlorprop	8,1 µg/l	0,056 µg/l
Hexazinon	1,4 µg/l	ip
MCPA	0,25 µg/l	ip
Terbuthylazin-desethyl	0,02 µg/l	ip
2-(2,6-dichlorphenoxy)propionsyre	1,7 µg/l	0,34 µg/l
2,4-dichlorphenol	0,07 µg/l	ip
2,6-Dichlorbenzamid	4 µg/l	0,083 µg/l
2,6-dichlorbenzosyre	0,36 µg/l	0,025 µg/l
2,6-dichlorphenol	0,02 µg/l	ip
4-Chlor-2-methylphenol	0,08 µg/l	ip
4-CPP	3,3 µg/l	0,86 µg/l

Hvad viser undersøgelserne?

Der er en syd til sydvestlig strømningsretning i det øvre og mellem sandlag fra Skelstofte mod pumpeboringerne ved kildepladsen. Der er en stærk nedadrettet gradient fra det øvre til det

nedre sandlag ved Skelstofte, mens vandspejlspotentialet er næsten ens tættere på kildepladsen. På baggrund heraf er det blevet bekræftet, at kilden til den konstaterede forurening med dichlorprop ved Skelstofte Kildeplads stammer fra den tidligere vaskeplads.

4.2 Vurdering i forhold til indikatorerne

Indvindingsboringer 230.128 og 230.145 har været påvirket med phenoxysyrer, herunder moderstoffet dichlorprop og 4-CPP. I begge boringer ses der varierende koncentrationer af samme stof (indikator 6), tilstedeværelse af moderstoffer (indikator 4), og tilstedeværelse af phenoxysyrer (indikator 8). Desuden ses der en betydelig forskel (faktor 5) i koncentrationsniveauer i de to boringer på trods af at de ligger kun 100 meter fra hinanden (indikator 5), med de højeste koncentrationer i 230.128. Alle ovenstående indikatorer peger mod en punktkilde som desuden er bekræftet af de meget omfattende undersøgelser i oplandet.

4	Tilstedeværelse af et eller flere moderstoffer (dog ikke bentazon) i en indvindingsboring
5	Nærliggende indvindingsboringer med sammenlignelige pumpeydelser og indvindingsdybde er påvirket med meget forskellige (>0,5 størrelsesorden) koncentrationsniveauer
6	Samme stof genfindes i varierende koncentrationer i en indvindingsboring
8	Flere fund af phenoxysyrer og deres nedbrydningsprodukter i koncentrationer over 0,1 µg/l (dog ikke chlorphenoler) i en indvindingsboring

Afværgeboring 230.172 er etableret nedstrøms punktkildelokaliteten. Boringen har mange lighed med indvindingsboring idet der pumpes ca. 35.000 m^3/år fra boringen. Som det fremgår af analyseresultaterne i TABEL 4 er både indikator 1, indikator 4, og indikator 9 opfyldt. Alle disse indikatorer peget på en punktkilde.

1	Tilstedeværelse af mange stoffer (mindst 5 stoffer over detektionsgrænsen og/eller mindst tre stoffer over Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie)

Referencer

Region Sjælland (2016): Afværgepumpning Skelstofte 4900 Vesterborg, Dokumentation af etablerede afværgeforanstaltninger. Udarbejdet af Orbicon, version 08-07-2016
Region Sjælland (2011), Pesticidforurening ved Skelstoftegaard, Afrapportering af fase 3, Udarbejdet af Orbicon, version 19-12-2011

5 Aike Vandværk

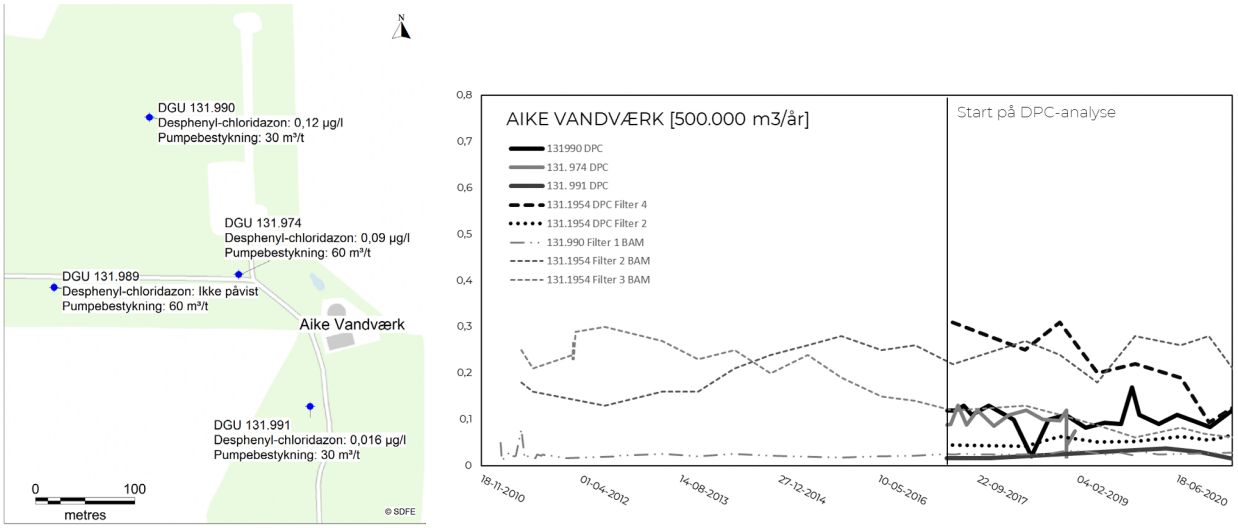
5.1 Beskrivelse af case-study

Region Syddanmark har gennemført et partnerskabsprojekt sammen med bl.a. Esbjerg Kommune og DIN Forsyning. Partnerskabsprojektet omfattede bl.a. opsporing og risikovurdering af pesticidpunktkilder i oplandet til Aike Vandværk. Vandværkets indvinding sker fra 4 boringer; DGU 131.974, 131.989, 131.990 og 131.991, placeret i en plantage ved Gørding i Esbjerg Kommune, og vandværket har en indvindingstilladelse på 500.000 m^3/år.

Indvinding fra kildeplads samt tilhørende indvindingsboringer

Boringerne indvinder fra et dårligt beskyttet magasin, som er knyttet til en prækvartær begravet dal med interglaciale marine aflejringer primært sand og grus med overliggende smeltevandssand, hvor der stedvis er tynde lerlag og stedvis moræneleredække.

Siden 2011 er der påvist nedbrydningsproduktet BAM i den nordligste af vandværkets 4 boringer (131.990) i koncentrationer mindre end 0,05 µg/l. I 2017 blev der påvist DPC i 3 af 4 indvindingsboringer, hvor de højeste koncentrationer, som er på niveau med eller overskrider kvalitetskriteriet, forekommer i den centrale boring (131.974) og den nordligste indvindingsboring (131.990). Der er således stor forskel på indholdet af DPC i de 4 boringer. Påviste indhold fremgår af FIGUR 5.1. I 2019 blev indvindingsboring 131.974 ombygget, således at filtersætningen blev ændret for 76-148 m u.t. til 106-148 m u.t. Dette har resulteret i, at indholdet med DPC er faldet til under Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie.



FIGUR 5.1 Påvisning af BAM og DPC i indvindingsboringerne DGU 131.990, 131.974, 131.989 og 131.991 samt moniteringsboring 131.1954

På baggrund af indberettede vandmængder til GEUS for indvinding i 2018 (GEUS, 2019) samt påviste indhold af DPC i boringerne er masseflux og andelen af udvasket aktivstof angivet i TABEL 5.

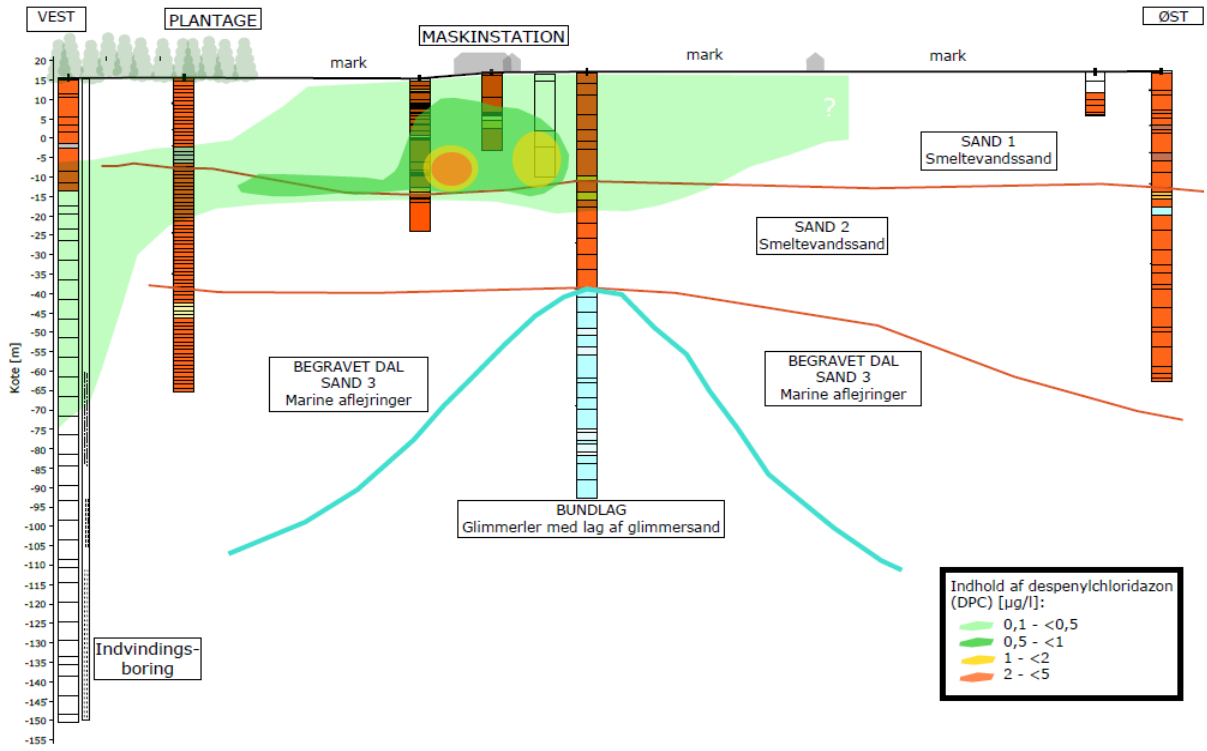
TABEL 5 Samlede koncentrationer for DPC, årlig flux samt andelen fluxen udgør af den årligt påførte mængde pesticid for boringer ved Aike vandværk.

Boring	Konc. i indvindingsboring	Indvinding i boring	Flux	Andel af udvasket aktivstof ved behandling med Pyramin* på 1 ha. mark
Boring 131. 974	0,09	104.535 m3/år	9,41 g/år	0,36%
Boring 131. 989	0	131.916 m3/år	0 m/år	0,00%
Boring 131. 990	0,12	55.356 m3/år	6,64 g/år	0,25%
Boring 131. 991	0,016	48.056 m3/år	0,77 g/år	0,03%
Samlet indvinding		339.853 m3/år	16,82 g/år	0,64%

**Pyramin produkter har forskellige indhold af chloridazon og behandlingsindeks. Der antages en gennemsnitlig årlig dosering på 2.629 g chloridazon pr. hektar. Se tabel A2.1 i appendiks 2.*

Geologi og hydrogeologi

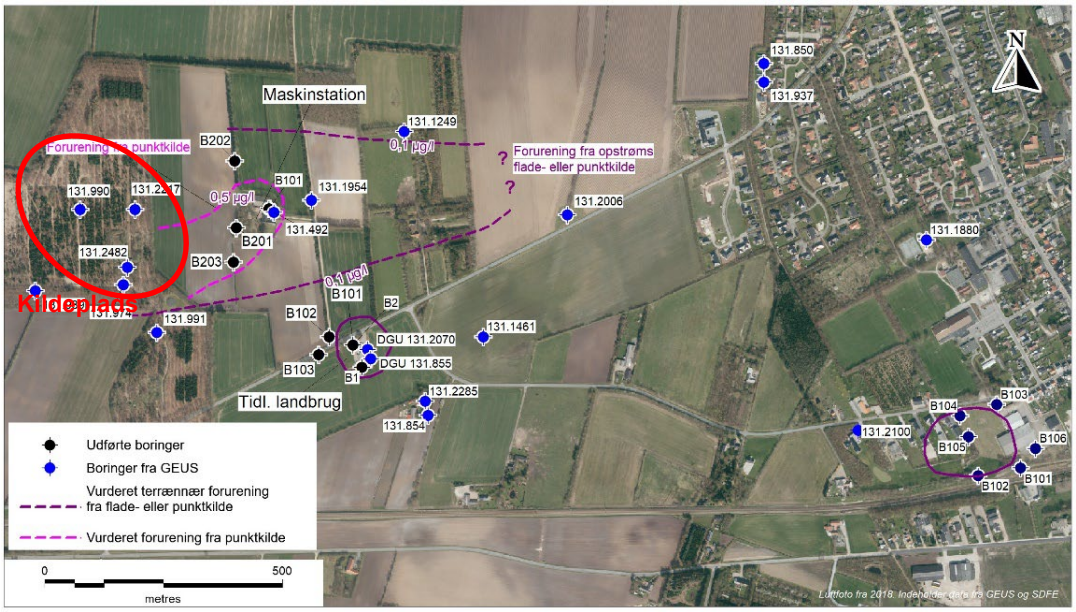
Strømningsretning og forureningsspredning er kompleks i oplandet til Aike Vandværk, bl.a. fordi der er en meget lille gradient ved kildepladsen og kildepladsen ligger nær vandskel for to vandløb. På trods af overvejende sandede aflejringer ses det, at der er semi-artesiske forhold (ved momentan impulsudbredelse). Ved indvinding på kildepladsen ses nedadrettede gradienter. Grundvandsmodel viser, at strømningsretning er mod nordvest, hvilket vurderes at gælde for strømning i de dybe magasiner, mens der er en vest-sydvestlig strømningsretning og forureningsspredning i det øvre magasin (Region Syddanmark 2019b og Region Syddanmark 2020a). Konceptuel model for området fremgår af FIGUR 5.2.



FIGUR 5.2 Konceptuel model, Aike vandværk og maskinstation – profilsnit vest-øst (modificeret efter Region Syddanmark, 2020a)

Hvad har man gjort for at opspore potentielle pesticidkilder?
Opsporing af kilder til pesticidforurening i indvindingsboringer omfattede modelsimuleringer, udpegning af potentielle kilder ud fra gennemgang af historiske kilder, arkivmateriale, besigtigelser og personinterview, kemiske analyser af vand fra eksisterende boringer (primært markvandsboringer) samt indledende forureningsundersøgelser på udvalgte lokaliteter. Endvidere blev der udført supplerende undersøgelser ved en punktkilde (maskinstation), hvor der allerede var påvist forurening med bl.a. bentazon. Gennemgang af kildemateriale, personinterviews mv. viste, at der i nærområdet ved vandværket har været plantage siden før 1940, og at der i indvindingsoplandet har været landbrugsproduktion med bl.a. kvægavl, hvor dyrkning af roer tidligere var en vigtig foderafgrøde. Udvælgelse af lokaliteter til indledende forureningsundersøgelse af punktkilder skete på baggrund af kildemateriale, interviews og besigtigelser samt resultater af den indledende prøvetagning og analyser af vand fra eksisterende boringer (primært markvanding). De udvalgte lokaliteter omfattede maskinstation, stationsområde (jernbane), tidligere trælast med salg af pesticider samt en tidligere landbrugsejendom (Region Syddanmark, 2019a). Efterfølgende er der udført supplerende undersøgelser ved punktkilder ved maskinstation (Region Syddanmark, 2020a) og ved tidligere landbrugsejendom (Region Syddanmark, 2020b).

Hvad viser undersøgelserne?
FIGUR 5.3 viser udbredelse DPC større end 0,1 µg/l i vandprøver fra eksisterende boringer og udførte boringer ved undersøgelser ved punktkilder i oplandet til Aike Vandværk (Region Syddanmark, 2020a). Generelt er der påvist lavt indhold (<0,1 µg/l) af DPC i punktkilder i området.

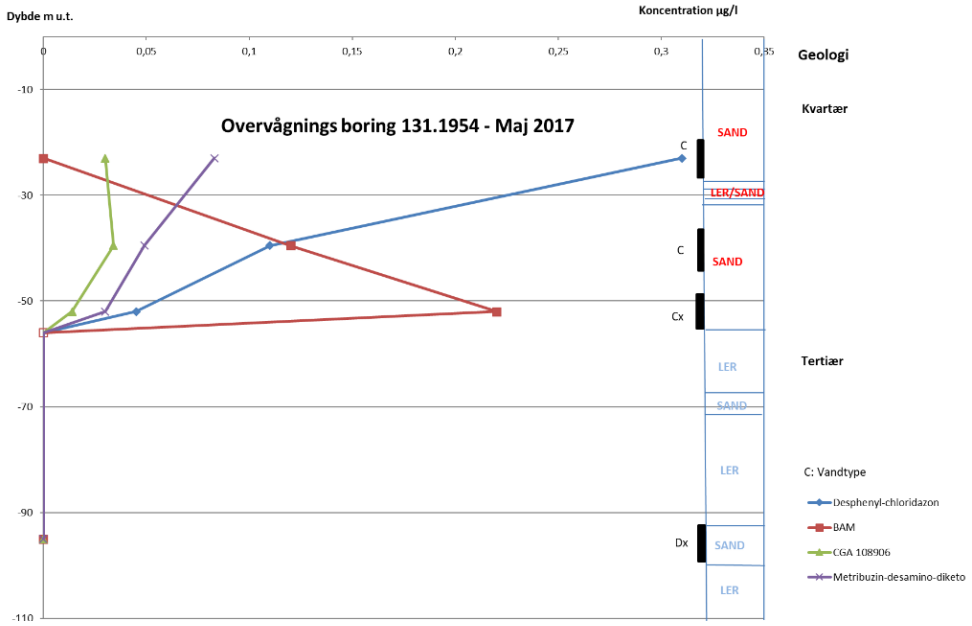


FIGUR 5.3 Påviste indhold af DPC i oplandet til Aike vandværk (modificeret efter Region Syddanmark, 2020a), (C) SDFE 2019

Undersøgelserne viser, at der generelt i områdets øvre grundvandmagasin findes indhold af DPC i koncentrationer lavere end 0,1 µg/l. I porevand udtaget fra lerdække ved tidligere trælast er der påvist indhold af DPC på 0,35 µg/l, som vurderes at være fra fladekilde (marker) fra tidligere arealanvendelse (før trælasten).

I en moniteringsboring (131.1954) beliggende ca. 500 m fra vandværkets indvindingsboringer er der i det øvre grundvandsmagasin (20-26 m u.t.) påvist indhold af DPC i koncentrationer op

til 0,32 µg/l. Endvidere er der påvist lavere indhold af nedbrydningsprodukter af metalaxyl og metribuzin. Forureningen er aftagende med dybden. Med dybden påvises endvidere stigende koncentrationer af BAM i koncentrationer op til 0,22 µg/l ca. 50 m u.t. Boringen er beliggende opstrøms en maskinstation, og er placeret ved saddelpunkt mellem 2 begravede dalsystemer. Koncentrationsprofil for boring 131.1954 fremgår af FIGUR 5.4.



FIGUR 5.4 Koncentrationsprofil for moniteringsboring 131.1954

Maskinstationen er beliggende ca. 300 m nordøst for indvindingsboringerne DGU nr. 131.974 og 131.990.

Ved maskinstationen er der påvist punktkildeforureninger med en række pesticider heriblandt bentazon og DPC. Udbredelse af DPC er dog mere omfattende end for de andre pesticider, og det vurderes at forureningen er sammenfaldende med opstrømsbeliggende forurening fra flade eller punktkilde med koncentrationer under 0,5 µg/l (påvist i boring 131.990).
Ved maskinstationen er der påvist DPC i koncentrationer op til 3,0 µg/l og punktkilden bidrager generelt med en fane af DPC i koncentrationer over 0,5 µg/l nedstrøms maskinstationen. Endvidere er der påvist chloridazon ved maskinstationen i koncentrationer op til 0,18 µg/l. Det vurderes, at forurening fra punktkilde ved maskinstation påvirker vandkvaliteten i indvindingsboringerne.

Endvidere vurderes det, at forurening med DPC fra opstrømsbeliggende flade- eller punktkilde også bidrager til påvirkning af vandkvaliteten i indvindingsboringerne. Dvs. at forurening med DPC i indvindingsboringerne er summen af flux fra en nærliggende punktkilde og bidrag fra en ikke kortlagt punkt- eller fladekilde.

Yderligere er der påvist DPC-forurening ved en punktkilde på en tidligere landbrugsejendom i koncentrationer op til 0,89 µg/l. Ved samme punktkilde er der påvist forurening med nedbrydningsprodukter af metribuzin i koncentrationer op til 15,8 µg/l (sum af nedbrydningsprodukter). Nedbrydningsprodukter af metribuzin påvises endvidere i en fane nedstrøms punktkilden. Lokaliteten ligger ca. 300 m syd for maskinstation og ca. 350 m fra indvindingsboring 131.991. Det vurderes at grundet strømningsretningen og de påviste koncentrationer kan forureningen udgøre en risiko for indvindingsboringerne til Aike Vandværk og 131.991.

5.2 Vurdering i forhold til indikatorer

Den horisontale variation i indhold af DPC (i.p. – 0,12 µg/l) mellem indvindingsboringerne betragtes som relativ stor, da indvindingsboringerne er filtersatte over store stræk i grundvandsmagasiner med stor mægtighed, og variationen indikerer ifølge Miljøstyrelsens indikatorer, at forureningen med DPC stammer fra en punktkilde (Indikator 5) Påvist forurening fra punktkilde ved maskinstation og forurening fra opstrøms beliggende flade- eller punktkilde kan ikke adskilles, og det vurderes, at forurening fra begge kilder påvirker vandkvaliteten i vandværket. I området har der også været dyrket roer, hvilket også er et af de faktorer der kan pege på en DPC fladekilde (se hovedrapportens afsnit 3.12)

5	Nærliggende indvindingsboringer med sammenlignelige pumpeydelser og indvindingsdybde er påvirket med meget forskellige (>0,5 størrelsesorden) koncentrationsniveauer

Det påviste indhold af pesticider i moniteringsboring 131.1954 beliggende opstrøms maskinstation med punktkilde viser indhold af flere stoffer over detektionsgrænse og 2 stoffer over grundvandskvalitetskriteriet hvilke passer til indikator 1.

1	Tilstedeværelse af mange stoffer (mindst 5 stoffer over detektionsgrænsen og/eller mindst tre stoffer over Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie)

Referencer

Region Syddanmark, 2019: Partnerskabsprojekt om pesticidfund ved Aike Vandværk, Esbjerg Kommune. Aike Vandværk – samlerapport. Forurening med pesticider og nedbrydningsprodukter. Rapport udarbejdet for Region Syddanmark 2019.

Region Syddanmark 2020a: Adresse xxx, Aike 6740 Bramming. Lokalitets nr. 557-32101 Videregående undersøgelser. Rapport udarbejdet af NIRAS for Region Syddanmark, udkast dec. 2019.

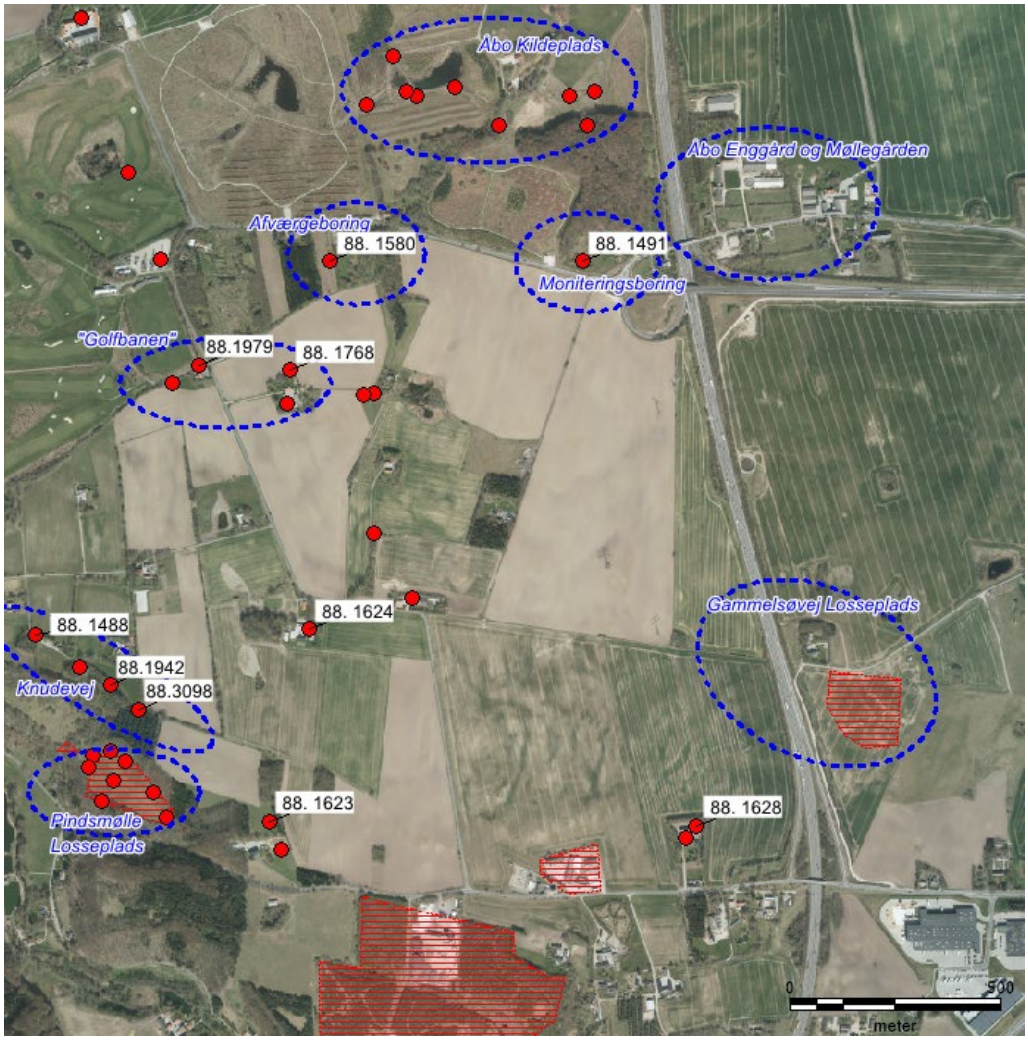
Region Syddanmark 2020b: Adresse xxx, Aike 6740 Bramming. Lokalitets nr. 561-81124 Videregående undersøgelser. Rapport udarbejdet af NIRAS for Region Syddanmark, udkast dec. 2019.

6 Åbo

6.1 Beskrivelse af case-study

I området ved Åbo er der udført en del opsporingsarbejde for pesticidpunkkilder. En losseplads formodes at være den mest sandsynlig kilde til den pesticidforurening, der er konstateret i afværgeboring DGU nr. 88.1580, som Aarhus Vand afværger fra. I boringen er koncentrationen af 4-CPP mellem 0,4 µg/l og 1,2 µg/l hvilket betyder at der fjernes op til 90 g/år fra 4-CPP fra boringen.

Nærliggende indvindingsboringer er dog også påvirket, hvilket kan være tegn på flere punktkilder eller en fladekilde. På nedenstående figur ses mulige punktkildelokaliteter i området.

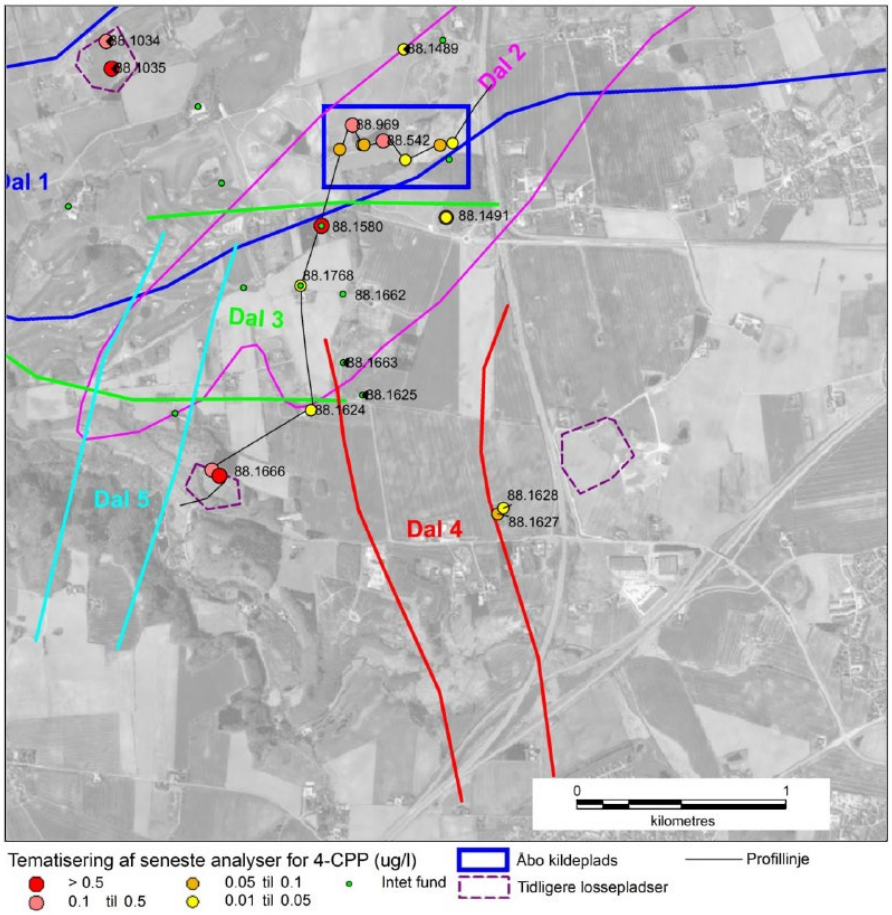


Indvinding fra vandværk samt tilhørende indvindingsboringer

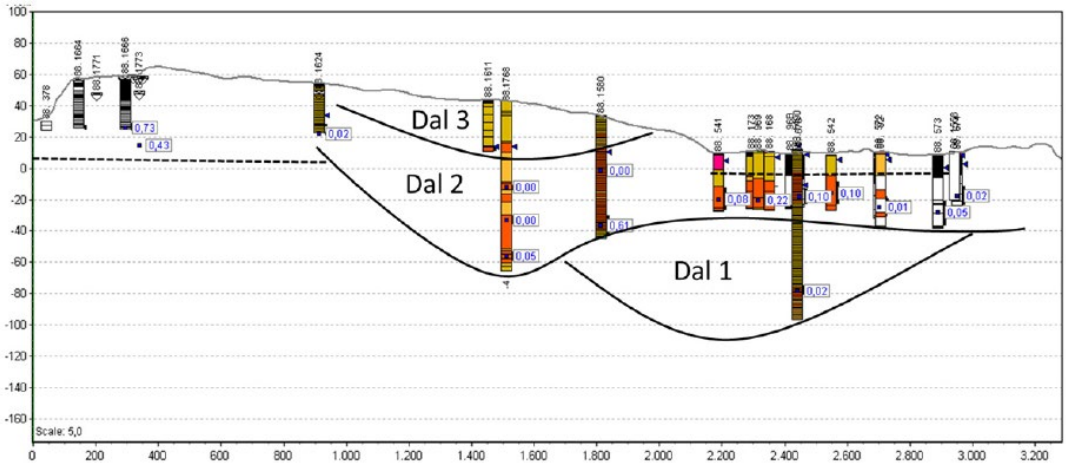
Grundvandet indvindes fra 8 boringer (DGU nr. 88.541, DGU nr. 88.542, DGU nr. 88.572, DGU nr. 88.573, DGU nr. 88.674, DGU nr. 88.969, DGU nr. 88.1489 og DGU nr. 88.1490). Der indvindes fra et sandlag 20-30 m under overfladen. Sandlaget er beskyttet af omkring 15 m ler. Den hydrauliske kontrakt til overfladen er nogen til stor. Mere end 30 års pejlinger viser, at indvindingens trykniveau er stabilt med den nuværende indvinding. Kildepladsen er påvirket

af flere pesticider, og i flere boringer er der gentagne fund over grænseværdien for drikkevand. Grundvandet kan efter almindelig behandling på vandværket anvendes til drikkevand, såfremt driften tilrettelægges efter de enkelte boringers pesticidbelastning. Vandkvaliteten er ikke bæredygtig med den nuværende tilladelse til indvinding, medmindre der iværksættes grundvandsbeskyttelse og lokalisering og efterfølgende oprensning efter tidligere pesticidforureninger. Der afværges for pesticidforurenet vand fra DGU nr. 88.673 og fra DGU nr. 88.1580 til Aarhus Å, samtidig med at der foretages kildesporing i samarbejde mellem Aarhus Vand, Aarhus Kommune og Region Midt (Kilde Århus kommune vandforsyningsplan https://www.aarhus.dk/media/9245/vandforsyningsplan-2016-2023.pdf)

Kort geologisk gennemgang for området (Jyllandsmodel eller Sjællandsmodel)
Området ved Åbo karakteriseres af en meget kompleks geologi med flere begravede dale. GEUS har lavet en gennemgang og samtolkning af SkyTEM data for området, data fra boreprofiler, samt data fra prøvepumpninger og analysedata. Geologien i området er meget kompleks, hvilket medfører at den ikke fuldt ud bliver opløst af SkyTEM-data. På baggrund af dette arbejdet er der udarbejdet en tolkning af de hydrogeologiske forhold i området som vises på FIGUR 6.1 og FIGUR 6.2. Det formodes, at området er opbygget af fem forskellige begravede dale som vist på FIGUR 6.1.



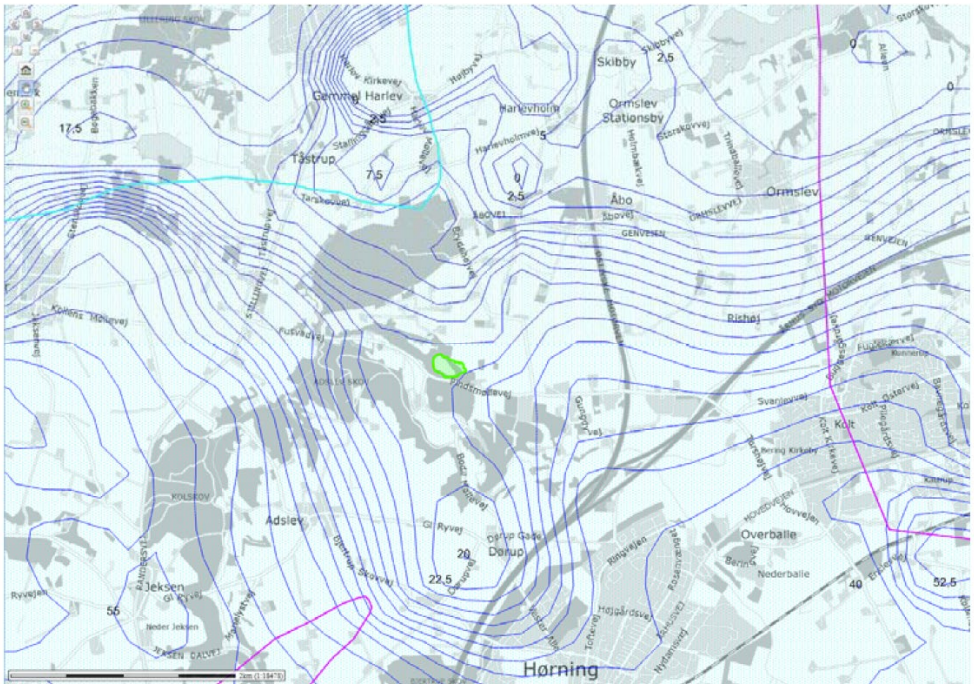
FIGUR 6.1 De 5 tolkede dale jf. GEUS og placering af tværsnit (sort linje) til FIGUR 6.2



FIGUR 6.2 Syd-nord orienteret tværsnit profil med angivelse af 4-CPP-fund i µg/l jf. GEUS Placering af tværsnittet kan ses på FIGUR 3.1

På denne baggrund og idet strømningsretningen i det primære magasin er nordøstlige (se nedenstående figur)

Hvad viser undersøgelserne?
På baggrund af en række undersøgelser, er det WSPs og GEUS' vurdering, at kilden til forureningen af Åbo Kildeplads må findes ved Pindsmøllevej losseplads, eller i området omkring.

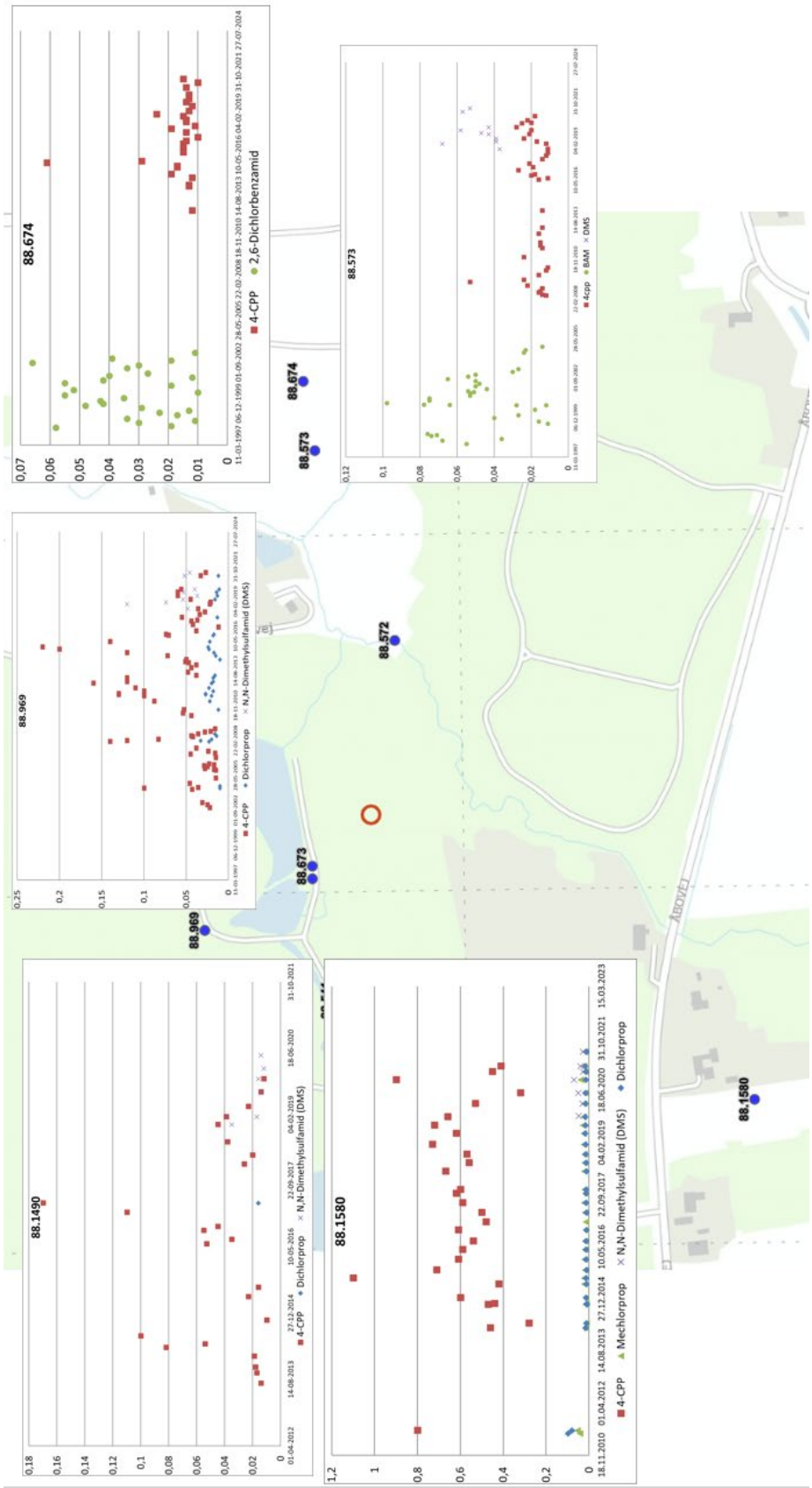


FIGUR 6.3. Potentialekort for Åbo: Kilde: /7/

Strømningsvejen i grundvandet fra lossepladsen vil dog sandsynligvis være "flerstrenget", men med en overordnet strømningsvej nogenlunde som angivet i det regionale potentiale kort i (se også FIGUR 6.3). Med en "flerstrenget" strømningsvej menes, at forureningsfanen er opdelt i en række mindre "delfaner", som hver især følger forskellige præferentielle strømningsveje, dog hovedsageligt indenfor samme overordnede korridor (Dal 2).

Hvilke stoffer er blevet påvist i indvindingsboringerne?
Kigger man på fund i indvindingsboringerne til Åbo kildeplads kan man se at der udover 4-CPP i dag også træffes DMS i alle boringer. I flere af disse boringer har der tidligere også været detekteret BAM, mens der i andre boringer har tidligere været detekteret moderstoffer til 4-CPP så som dichlorprop og mechlorprop.

I afværgeboring 88.1580 er der påvist et indhold af 4-CPP mellem 0,61 og 1,1 µg/l inden for det seneste år. Idet boringen pumpes med ca. 20 m^3/h er der fjernet en mængde 4-CPP svarende til ca. 90 g/år. Tilsvarende er der i afværgeboring 88.673 fjernet omkring 20 g/år /5/.
I Aarhus Vands øvrige indvindingsboringer er der i 2014 påvist koncentrationer mellem 0,005 og 0,064 µg/l af 4-CPP. På baggrund af indvindingsmængde på de enkelte boringer er indholdet af 4-CPP i råvandet (til drikkevand) beregnet til 6,4 g/året (for 2014). I 2015 er der påvist koncentrationer på op til 0,16 µg/l i indvindingsboringerne. En oversigt over disse fund kan ses i FIGUR 6.4.



FIGUR 6.4 Tidsserier for udvalgte boringer ved Åbo kildeplads

6.2 Vurdering i forhold til indikatorerne

I Åbo er der endnu ikke klarhed omkring om forurening skyldes en punkt- eller en fladekilde på baggrund af undersøgelserne. Der er indikatorer der peger på begge tilfælde for boringerne på

kildepladsen. Hvis man kigger på alle de påviste stoffer i indvindingsboringerne (se FIGUR 6.5), kan man se at der i stort set alle boringer påvises 4-CPP og dens moderstoffer med undtagelsen at boringerne nordøst på kildepladsen (88.573 og 88.674) Til gengæld påvises der BAM og DMS i disse boringer, som kunne være tegn på en fladepåvirkning.

FIGUR 6.5 Oversigt over påviste stoffer i boringerne

Der er således både indikator 4 og 9 (punktkilde) og 10 (fladekilde) der er i spil

4	Tilstedeværelse af et eller flere moderstoffer (dog ikke bentazon) i en indvindingsboring
8	Flere fund af phenoxysyrer og deres nedbrydningsprodukter i koncentrationer over 0,1 µg/l (dog ikke chlorphenoler) i en indvindingsboring
10	BAM og DMS påvises i samme boring beliggende nær bebyggede områder i lave koncentrationer, eller der påvises DMS i en boring der tidligere har været påvirket af BAM

Referencer

Region Midtjylland, Åbo kildeplads og pesticidforurening, Supplerende aktiviteter ved Åbo kildeplads, Udarbejdet af Orbicon 27-02-2017

Region Midtjylland: Åbo, aktiviteter ved Åbo kildeplads 2017-2018 Udarbejdet af Orbicon 6. september 2018

Region Midtjylland: Åbo, aktiviteter ved Åbo kildeplads 2019 Udarbejdet af Orbicon 18-11-2019

GEUS (2016): Åbo Kildeplads – Geologisk og hydrogeologisk vurdering Flemming Jørgensen, Anders Juhl Kallesøe, Oktober 2016

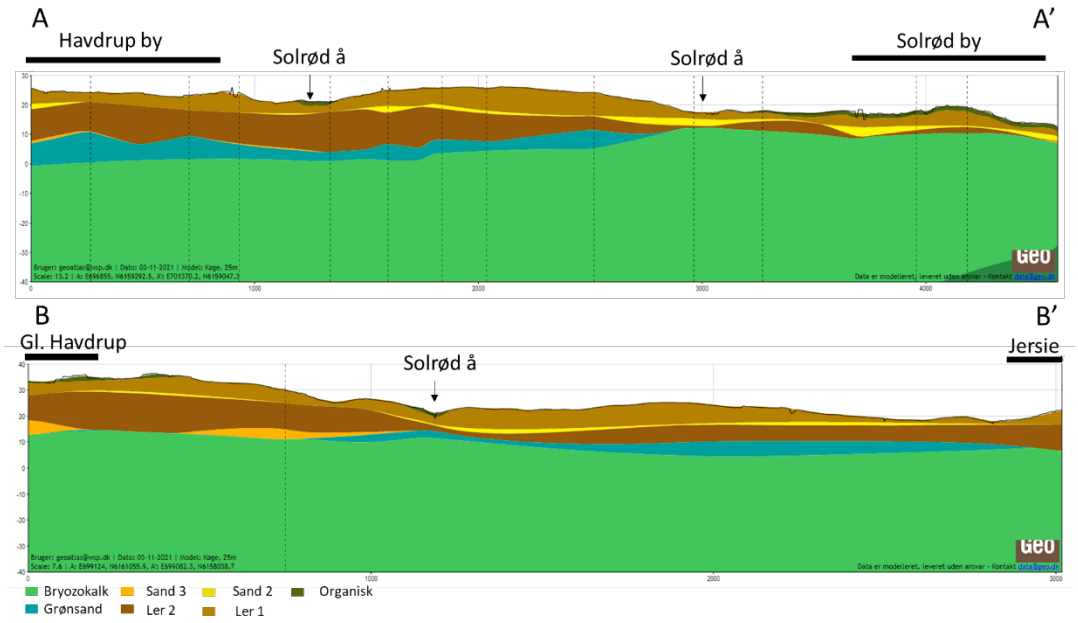
7 Havdrup

7.1 Beskrivelse af case-study

I indvindingsboringerne tilhørende Havdrup Kildeplads er der påvist DMS, der overskrider Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterium. Bemærkelsesværdigt er det, at der er markant horisontal variation i påviste koncentrationer af DMS mellem de vestlige og østlige indvindingsboringer. I forbindelse med de konstateret indhold af stoffet DMS i oppumpet grundvand fra de østligste boringer på Havdrup Kildeplads, har Region Sjælland og forsyningsselskabet HOFOR gået sammen om at opspore mulige kilder til forurening.

Indvinding fra kildepladsen samt tilhørende indvindingsboringer

Havdrup Kildeplads indvinder fra i alt 15 indvindingsboringer langs et å-løb (Solrød Bæk) hvoraf DMS er påvist i 9 af boringerne, som er illustreret i FIGUR 7.3. HOFOR har en indvindingstilladelse på 2,5 mio. m^3/år (2021). 3 km sydøst for Solrød Bæk ligger Solrød Vandværk, som har en indvindingstilladelse på 1 mio. m^3 om året. Indvindingsboringerne tilhørende Havdrup Kildeplads indvinder alle fra bryozokalken, der er beliggende 10-20 m u.t (se FIGUR 7.1).

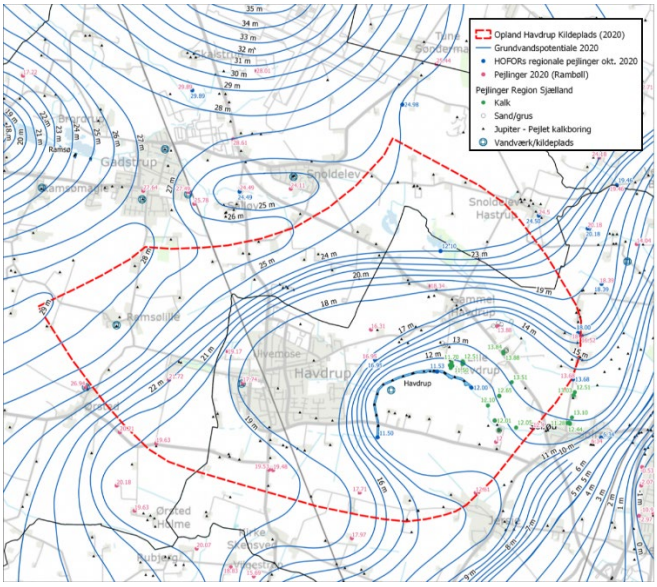


FIGUR 7.1 Geologisk snit i Havdrup-området. Placeringen af snit kan findes i FIGUR 7.3.

Kort geologisk gennemgang for området

De geologiske snit viser en lagfølge bestående af moræneler med indlejrede sandlinser underlejret af bryozokalk og stedvis grønsandskalk. Morænedæklaget er mægtigst mod vest, hvor det er ca. 10-15 meter tykt og tynder ud mod øst til en tykkelse på op til 10 meters tykkelse. Stedvis underlejres moræneleren af smeltevandssand og grus, der er aflejret direkte ovenpå kalken.

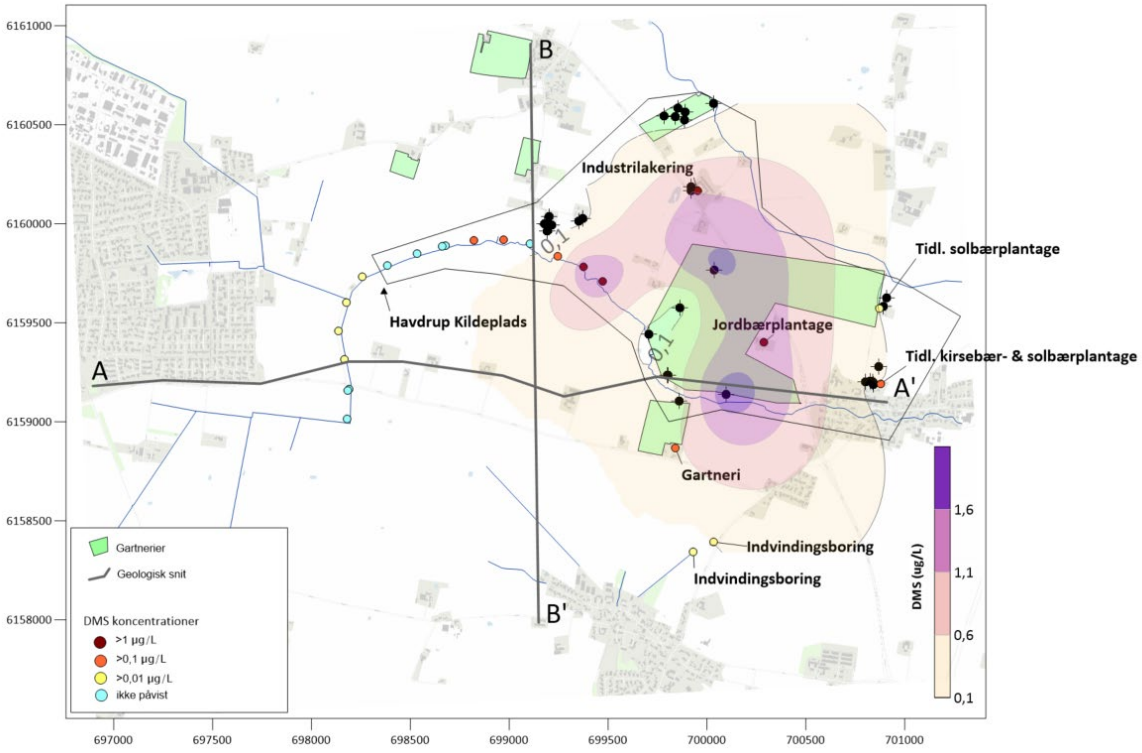
På FIGUR 7.2 ses et kort over det primære grundvandspotentiale for området omkring Havdrup samt indvindingsoplandet til Havdrup Kildeplads. I den sydøstlige del af kildepladsen er der et skel, hvor det er uvist om grundvandet strømmer mod Havdrup Kildeplads eller Solrød kildeplads ca. 3 km mod sydøst.



FIGUR 7.2 Indvindingsopland og grundvandspotentiale i området omkring Havdrup

Hvad viser undersøgelserne?

Der er udført interviews på alle lokaliteter indenfor undersøgelsesområdet. Herudover blev det, på baggrund af en opgørelse fra Region Sjælland samt Solrød Kommune over registrerede ejendomme i området, vurderet om der var andre lokaliteter tæt på undersøgelsesområdet, der kunne være interessante at kigge på i forhold til forurening med DMS. Der blev særligt set på brancher som gartnerier, maler- og lakeringsvirksomheder, træimprægneringsindustrier, anvendelse af træbeskyttelse, skibsmaling samt lossepladser. I alt er 15 lokaliteter vurderet relevante på baggrund af luftfotos, branche og beliggenhed, hvoraf 9 ligger indenfor undersøgelsesområdet og 6 ligger umiddelbar udenfor området.



FIGUR 7.3 Oversigtskort over Havdrup Kildeplads samt påviste DMS-koncentrationer

Hvilke stoffer er blevet påvist i indvindingsboringerne?
På FIGUR 7.3 fremgår de 5 undersøgte lokaliteter, hvor der er påvist koncentrationer af DMS i det primære grundvandsmagasin, som overstiger Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie. De højeste koncentrationer er påvist ved en tidligere jordbærplantage, hvor man har påvist DMS koncentrationer op til 2,0 ug/L i kalken. Udover DMS er der påvist en række andre enkeltpesticider på de forskellige lokaliteter, heriblandt BAM, DPC samt dimethachlor ESA.

På vestsiden af Solrød Å er der påvist en faktor 100 lavere DMS-koncentrationer. Denne forurening med DMS er, på baggrund af den modellerede strømningsretning i det primære magasin, vurderet til at stamme fra Havdrup byområde. Ifølge Bygnings- og Boligregistret er der mange træarealer fra bebyggelse i Havdrup, hvorfor forureningen med DMS i den vestlige del vurderes at stamme fra biocidanvendelse i forbindelse med f.eks. træbehandling.

7.2 Vurdering i forhold til indikatorerne

Påvirkningen med DMS på den vestlige del er Havdrup Kildeplads vurderes at stamme fra biocidanvendelse i Havdrup By, og dermed være en fladepåvirkning. Grundlaget for denne vurdering bygger på de lave koncentrationsniveauer påvist i de respektive indvindingsboringer (DGU 206.1561, 206.1562, 206.1563 og 206.1090) og ensartet koncentrationsniveauer. Dette peger på indikator 9 for det vestlige del af kildepladsen.

Der er således indikator 9 der kan anvendes på det vestlige del af kildepladsen.

9	Fund af DMS i en indvindingsboring i område uden landbrugsmæssig anvendelse

I det østlige del af kildepladsen kan nogle af de overvejsler der indgår i vurdering af DMS fund i landbrugsområder indgå (Se rapportens afsnit 3.11). Når der konstateres fund af DMS i en indvindingsboring i et område, hvor der har været dyrket afgrøder med anvendelse af tolylfluanid, kan det være vanskeligt at vurdere, hvorvidt det skyldes en fladekilde og/eller en punktkilde. Den regelrette anvendelse af tolylfluanid, f.eks. kan være i forbindelse med dyrkning af bær og frugt, kan forårsage højere input koncentrationer end mere traditionelle fladekilder. Ofte er arealet af en jordbærmark mindre end arealer, hvor der f.eks. dyrkes kornafgrøder. Dyrkning af jordbærmarker sker samme sted i 3 år, hvor efter dyrkningen flyttes til andre arealer, mens der ikke er omdrift ved frugtplantager, som derved er placeret samme sted i en årrække. I Havdrup er der jordbærmarker ost for kildepladsen, hvor der også er konstateret DMST og DMS.

Faktorer til vurdering af fund af DMS i landbrugsområder

Referencer

Materiale udleveret af Region Hovedstaden og HOFOR i forbindelse med projektet

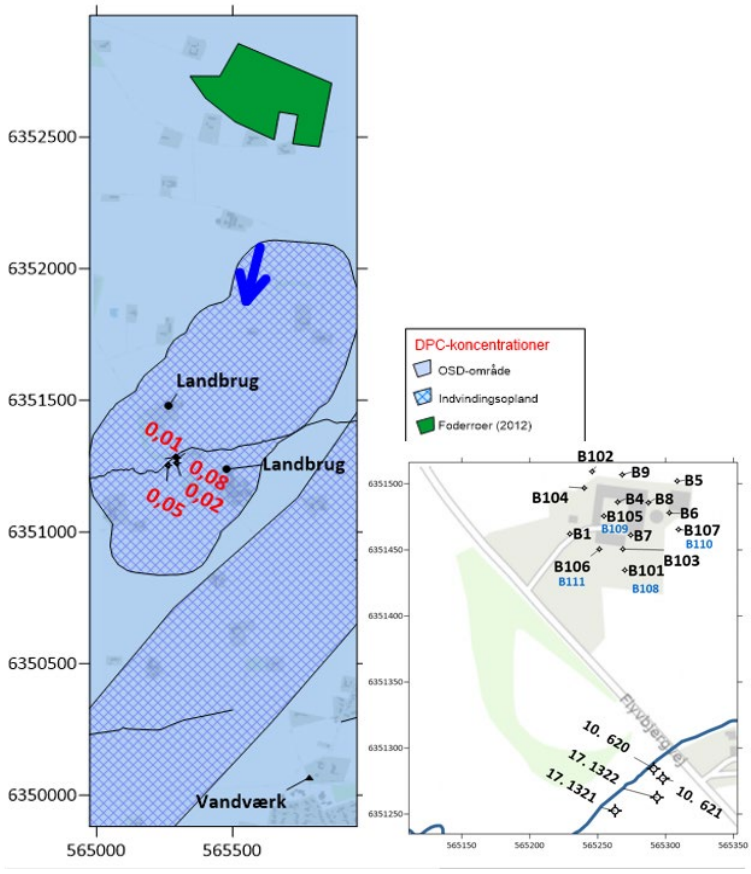
8 Jerslev vandværk

8.1 Beskrivelse af case-study

I fire indvindingsboringer tilhørende Jerslev Vandværk i Nordjylland er der konstateret DPC-forurening de sidste 3 år. For at lokalisere kilden til forureningen har Region Nordjylland kortlagt nærtliggende landbrugsejendomme. Hertil er der gennemført en udvidet foreningsundersøgelse på en landbrugsejendom kun 200m nord for indvindingsboringerne, med ønsket om at afgrænse en tidligere konstateret pesticidforurening og foretage en risikovurdering overfor indvindingsboringerne til Jerslev Vandværk og OSD-området.

Indvinding fra vandværk samt tilhørende indvindingsboringer

På den undersøgte ejendom har der siden 1875 været landbrug (muligvis også før) og ligger i nærheden af vandværksboringer tilhørende Jerslev Vandværk. Vandværkets indvinding sker fra 4 boringer; DGU 10.620, 10.621, 17.1321 og 17.1322, placeret ved å-løb (Østerå) og vandværket har en indvindingstilladelse på 85.100 m3/år. Siden 2018 er der påvist DPC i alle fire indvindingsboringer, hvor den højeste påviste koncentration er 0,08 ug/L. Ydermere er der påvist indhold af Alachlor ESA i indvindingsboring 17.1322 i 2020 og 2021. Der er på baggrund af målte koncentrationer i råvand (0,03 ug/L i 2020) og vandværkets indvindingsmængde (80.100 m3/år) udført beregninger af indholdet af DPC i drikkevandet efter opblanding i vandværket. Den beregnede forureningsflux er dermed 2,4 g/år.



FIGUR 8.1 Kort over OSD-område samt indvindingsopland til Jerslev vandværk. Røde værdier indikerer DPC-forurening i fire indvindingsboringer. Det grønne areal marker tidligere markareal til dyrkning af foderroer (2012)

Siden 2018 er der påvist DPC i alle fire indvindingsboringer, hvor den højeste påviste koncentration er 0,08 ug/L. Ydermere er der påvist indhold af Alachlor ESA i indvindingsboring 17.1322 i 2020 og 2021.

TABEL 6 Påvisning af DPC (ug/L) i indvindingsboringer tilhørende Jerslev Kildeplads.

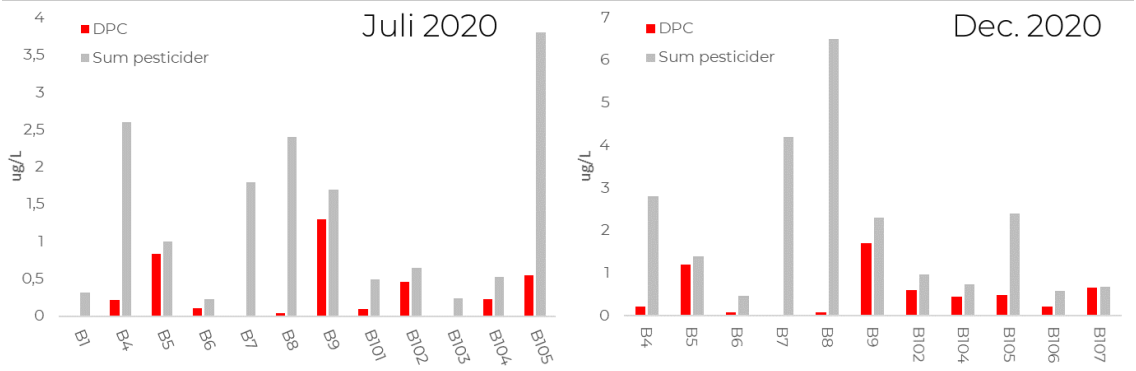
Indvindingsboring	Dato	DPC (ug/L)
17.1321	13. juni 2019	0,05
17.1322	13. juni 2019	0,03
	12. maj 2020	0,02
	19. maj 2021	0,02
10.620	13. juni 2019	0,03
	12. maj 2020	0,01
10.621	7. juni 2018	0,02
	13. juni 2019	0,04
	12. maj 2020	0,08

Kort geologisk gennemgang for området

Området ligger i et morænelandskab fra sidste istid med overvejende sandbund. Sedimenterne består af lerede, sandede og grusede aflejringer, der i enkelte boringer er tolket som smeltevandssand og -grus. Umiddelbart herunder ses prækvartære aflejringer i form af kalk og skrivekridt. Prækvartæret ligger mellem kote -75 og -100 m DVR90 og de kvartære aflejringer har derfor en mægtighed på mindst 100 m. Strømningsretningen i det primære grundvandsmagasin vurderes ud fra pejlinger fra 2017-2020 at være let varierende mellem sydlig og sydvestlig retning.

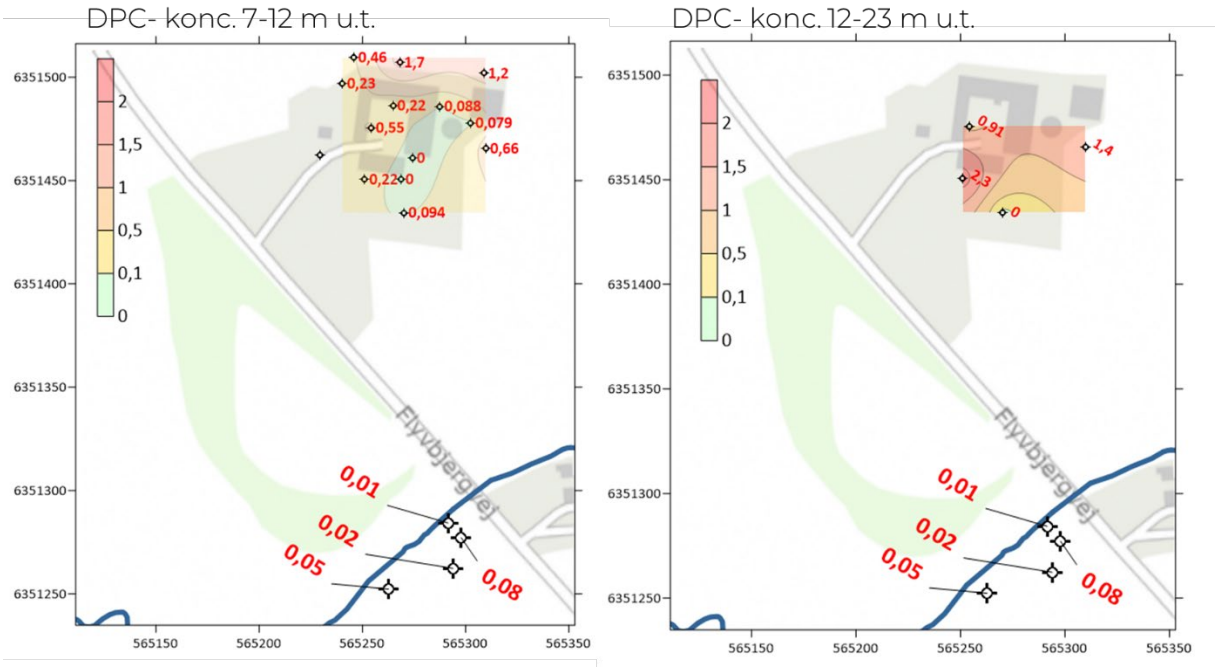
Hvad viser undersøgelserne?

Region Nordjylland har udført en indledende undersøgelse i 2017/2018, og en udvidet undersøgelse i 2021. Ved den indledende undersøgelser blev der udtaget 7 vandprøver i 5 boringer, hvor der blev konstateret indhold af op til 8 enkeltpesticider, som overskrider Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie. Den højeste værdi udgjordes af DPC i en boring placeret ved en tidligere møddingsplads, hvor DPC overskrider grundvandskvalitetskriteriet for enkeltpesticider 43 gange. Ved en supplerende undersøgelse blev der udtaget i alt 27 grundvandsprøver til analyse for pesticider. Hertil blev der konstateret indhold af 15 forskellige pesticidenkeltstoffer, der overskrider grundvandskvalitetskriteriet. De højeste indhold af pesticidenkeltstoffer er konstateret for DPC (2,3 µg/L), DMS (6,3 µg/L), simazin (2,3 µg/L) og monuron (1,73 µg/L), svarende til op til hhv. 23, 63, 23 og 17 gange Miljøstyrelses grundvandskvalitetskriterier. På FIGUR 8.2 ses resultaterne fra den udvidet undersøgelse.

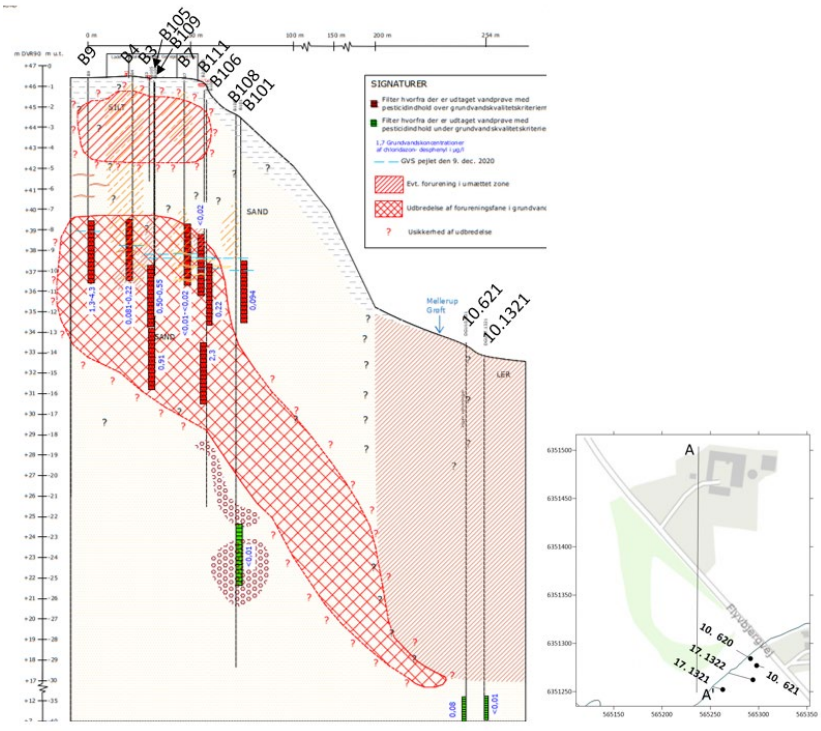


FIGUR 8.2 Påvist DMS koncentrationer samt sumpesticid i alle undersøgelsesboringer på ejendommen både fra juli og december 2020

Ved den supplerende undersøgelse blev det vurderet at der er to punktkildeområder til pesticidforureningen i grundvandet. En gårdsplads med udhus til oplag af pesticider, hvor der er truffet overskridelser af Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie for flere pesticidenkeltstoffer samt et område opstrøms herfor, hvor der primært er konstateret overskridelse af Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterium for DPC. Ved den supplerende undersøgelse blev forureningen ikke afgrænset nedstrøms ejendommen og det vurderes at forureningsfanen dykker, og er dermed ikke vertikalt afgrænset som illustreret på FIGUR 8.4.



FIGUR 8.3 Horisontal forureningsspredning af DPC på den undersøgte ejendom i dybderne 7-12 m u.t. og 12-23 m u.t.



FIGUR 8.4 Konceptuel model af forureningsfane med DPC, der ikke er afgrænset vertikalt. Udført af DMR (2021)

Det bliver vurderet i rapporten, at den konstaterede pesticidforurening i grundvandet, udgør en risiko for grundvandsressourcen, da det trufne grundvandsmagasin på lokaliteten vurderes at være det primære eller at have hydraulisk kontakt med det primære magasin. Der er udført en beregning af den horisontale og vertikale transport af forureningsmassen, hvor det blev vurderet at forureningsfanen med DPC har nået indvindingsboringerne, hvilket også underbygges af det påviste indhold af DPC i indvindingsboringerne.

Nord for ejendommen er der registreret markareal til dyrkning af foderroer (2012). Det kan derfor stadigt antages, at det kan være en fladekilde til den DPC-forurening, der ses i indvindingsboringerne i perioden 2018 til 2020. Dette underbygges af at det kun er DPC (og Alachlor ESA i DGU 17.1322) der er blevet påvist i boringerne og i horisontalt jævne koncentrationer mindre end 0,1 µg/L.

8.2 Vurdering i forhold til indikatorerne

Der er påvist flere punktkildeforureninger på ejendommen nord for indvindingsboringerne tilhørende Jerslev vandværk, der kan være potentielle kilder til de påviste DPC-forureninger i indvindingsboringerne. Nord for ejendommen er der også registreret en markareal til dyrkning af foderroer. Dermed kan nogle af de overvejelser til vurdering af DPC i landbrugsområder inddrages her (se hovedrapportens afsnit 3.12). Jerslev illustrerer hvordan det altid er nødvendigt at kombinere indikatorerne med viden om området, idet her er der også identificeret en punktkilde der bidrager til fund i indvindingsboringerne

Faktorer til vurdering af fund af DPC i landbrugsområder

Referencer

Region Nordjylland: Udvidet forureningsundersøgelse, Flxxxxxxxvej XXX, Jerslev. Udarbejdet af DMR i udkast 6. april 2021.

9 Kilde XI Kildeplads

9.1 Beskrivelse af case-study

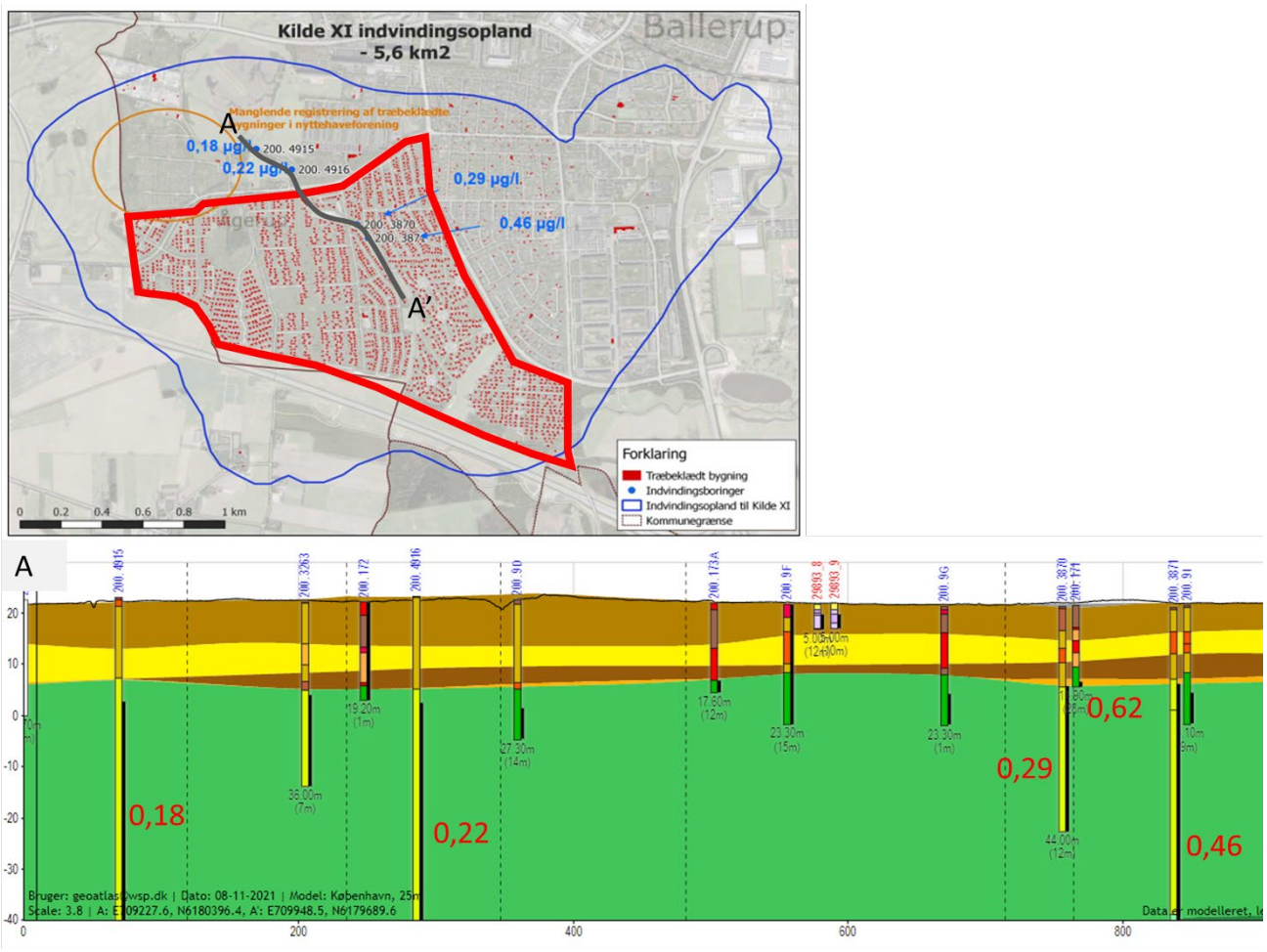
I forbindelse med et samarbejdsprojekt mellem GEUS og HOFOR, er kilde XI Kildeplads blevet undersøgt for mulige kilder til DMS-forurening. Da der aldrig har været bærproduktion i nærheden, har det hele tiden været antaget, at det var maling i byområderne, de forårsagede de høje koncentrationer i indvindingsboringerne.

Indvinding fra kildeplads samt tilhørende indvindingsboringer

Kilde XI Kildeplads i Ballerup kommune tilhører HOFOR vandforsyning og har en årlig indvindingstilladelse på 975.000 m^3 med 3 tilknyttede boringer. Boringerne på kildepladsen er 44-120 meter dybe, og er filtersat i og campanien-maastrichtien skrivekridt og det overlejrende danien bryozokalk kalk, der findes i varierende dybder ned til 110 m u.t. Indvindingen er placeret i et OSD-område.

Kort geologisk gennemgang for området

De geologiske snit viser en lagfølge bestående af skiftevis moræneler og smeltevandssand og grus. Det primære grundvandsmagasin består af bryozokalk, som træffes omkring 16 m u.t. (6,4 DVR90). Stedvis underlejres moræneleren af smeltevandssand og grus, der er aflejret direkte ovenpå kalken.

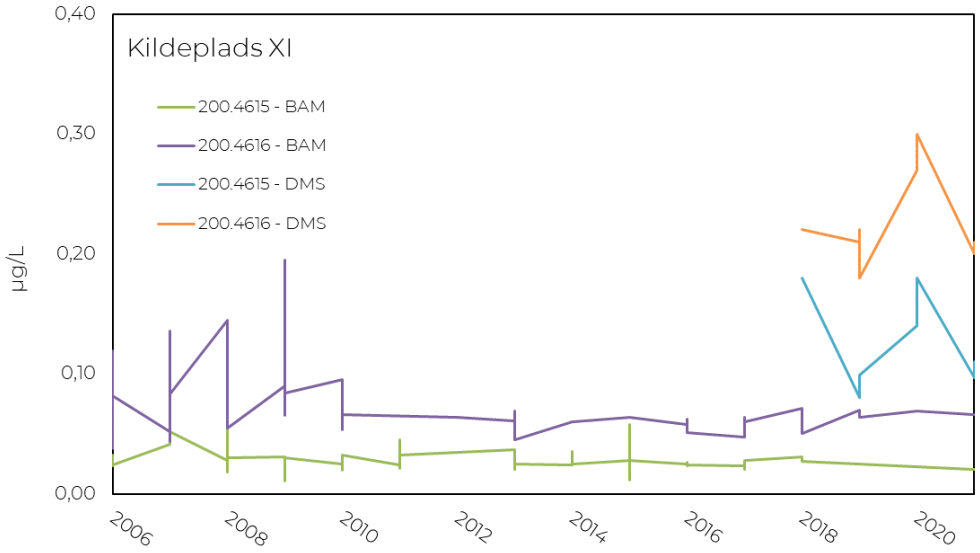


FIGUR 9.1 Indvindingsopland til kilde XI kildeplads samt registreret træbeklædte bygninger i området. Rød kant markerer område med kolonihavehuse

Hvilke stoffer er blevet påvist i indvindingsboringerne?
I 2018 er der blevet påvist koncentrationer af DMS i indvindingsboringer tilhørende Kildeplads XI i Ballerup, der overstiger Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie med op til 4,6 gange. I samme boringer er der siden 1999 været spor af BAM, som stedvist overstiger kvalitetskriteriet. Som det fremgår af FIGUR 9.2 har der været påvist BAM koncentrationer i de fire indvindingsboringer siden 1999 i koncentrationer op til 0,22 µg/L i 2018.

Som beskrevet i appendiks 1 er BAM nedbrydningsproduktet af dichlobenil, som har været aktivstoffet i en række produkter, som har været anvendt på bl.a. gårdspladser til landbrugsbedrifter, gartnerier, plantager og planteskoler. Derudover har det indgået i totalukrudtsmidler, som har haft en meget bred anvendelse på bede, gang- og stiarealer, veje, parkeringsarealer, legearealer mv. ved villakvarterer, boligforeninger, sportsanlæg, skoler, og rekreative områder. Nedbrydningsproduktet BAM optræder meget sjældent som fund ved punktkilder medmindre der er tale om koncentrationer > 1,0 µg/l. Tidligere databehandling viser, at såfremt BAM optræder som enkeltstof i koncentrationer på maksimalt 0,1 µg/l, kan dette være en indikation på en fladekilde.

Det fremgår af Jupiterdatabasen er der ikke påvist andre enkeltpesticider end BAM i de fire indvindingsboringer. BAM-koncentrationerne fluktuerer stabilt omkring kvalitetskriteriet på 0,1µg/L, hvorfor der er en indikation på, at forureningen stammer fra en fladekilde.
Siden DMS blev inkluderet i regionernes analysepakker til kontrol af drikkevand i 2017 er DMS blevet påvist indvindingsboringerne 200.4615 og 200.4616, hvilket er illustreret i FIGUR 9.2.



FIGUR 9.2 BAM og DMS-koncentrationer i indvindingsboringerne 200.4615 og 200.4616, der tilhører Kildeplads XI

9.2 Vurdering i forhold til indikatorerne

Denne lokalitet er bemærkelsesværdig i forhold til "BAM og DMS" – indikatoren. Da begge stoffer er blevet påvist i indvindingsboringerne tilhørende Kildeplads XI og i koncentrationer, der ikke varierer horisontalt mellem boringerne, vurderes det, at kildepladsen er påvirket fra en fladekilde.
Denne vurdering er underbygget af, at området er præget af kolonihavehuse, og der ingen registrering af tidligere frugt og bær-marker er tilstedeværende.

- Det vurderes at indvindingsboringerne er påvirket af en fladeforurening fra kolonihave-området på kildepladsen.

- Vurderingen har baggrund i den jævne forurening med BAM fra 1999 og frem til i dag, samt en jævn forurening med DMS over omkring 700 meters afstand.

Det er således indikator 9 og 10 der peger mod fladekilder ved denne case

9	Fund af DMS i en indvindingsboring i område uden landbrugsmæssig anvendelse
10	BAM og DMS påvises i samme boring beliggende nær bebyggede områder i lave koncentrationer, eller der påvises DMS i en boring der tidligere har været påvirket af BAM

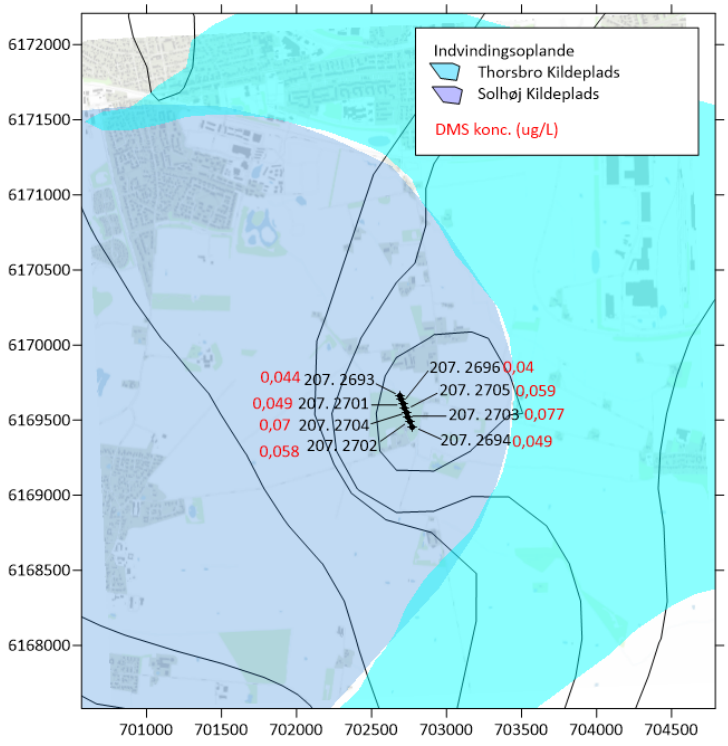
Referencer

Materiale udleveret af HOFOR i forbindelse med projektet

10 Solhøj Kildeplads

10.1 Beskrivelse af case-study

Indvinding fra kildeplads samt tilhørende indvindingsboringer
Solhøj Kildeplads i Ishøj Kommune tilhører HOFOR vandforsyning og har en årlig indvindingstilladelse på 5 mio. m^3 med 8 tilknyttede boringer. Boringerne på Solhøj Kildeplads er 15-20 meter dybde, og er filtersat i bryozokalken, der ligger 5-15 m nede. Kalken er overlejret af en omkring 10 meter kvartære lagserie, der overordnet består af moræneler med enkelte sandlinser. Indvindingen er placeret i et OSD-område. Det fremgår af FIGUR 10.1, at Solhøj Kildeplads indvinder fra et område på 26 km^2 med en grundvandsstrømning til kildepladsen fra vest. Arealet af det grundvandsdannende opland er 30 km^2, og strækker sig fra boringerne på Solhøj Kildeplads mod sydøst. Grundvandsmagasinet er spændt.

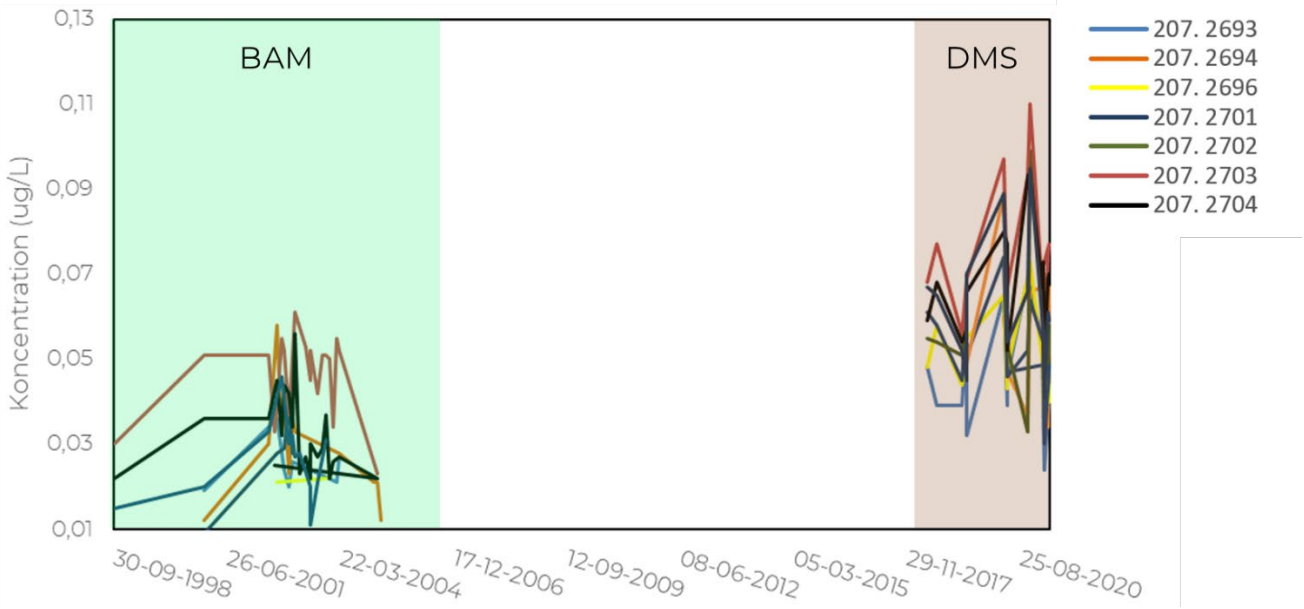


FIGUR 10.1 Solhøj Kildeplads med 8 indvindingsboringer, der indvinder til Værket ved Thorsbro. DMS-koncentrationer påvist i marts 2021 er markeret med rødt

Kort geologisk gennemgang for området
De prækvartære aflejringer består generelt af Skrivekridt, Bryozokalk samt grønsandsaflejringer. I Solhøj-oplandet varierer tykkelsen af den kvartære lagserie (sand, grus og moræneler) fra under 10m til omkring 35m. Hvor lerlaget er tyndest, træffes kalken i kote -10. Lagserien består næsten udelukkende af et sammenhængende lerlag med varierende tykkelse, kun afbrudt af tynde sandlinser. Bryozokalken udgør det primære grundvandsmagasin i oplandet til Solhøj Kildeplads. Kalkaflejringerne dækkes af vekslende lag af moræneler og sand fra is og smeltevandsfloder aflejret under den sidste istid. Især et op til 20 meter tykt lag sand og grus – Hedeland Formationen, er dominerende i oplandet til Solhøj Kildeplads. Sandlagene over kalken kan visse steder være vandførende og også udgøre et sekundært grundvandsmagasin.

Kildepladsen er generelt velbeskyttet med et sammenhængende lerlag af varierende tykkelse (15-20 m). Hvor kalklaget ligger højest træffes kalken omkring kote +12.

Hvilke stoffer er blevet påvist i indvindingsboringerne?
I perioden 1998 til 2005 er der påvist BAM i alle indvindingsboringer under grænseværdien. Herefter har der været en lang periode, hvor der ikke er påvist nogle enkeltpesticider. Først da DMS blev inkluderet i analysepakken i 2018 blev stoffet påvist i alle indvindingsboringer. Påvirkningen med DMS er jævnt fordelt over alle indvindingsboringerne, og har været det siden 2018.



FIGUR 10.2 Påvist BAM og DMS i de 8 indvindingsboringer tilhørende Solhøj Kildeplads

10.2 Vurdering i forhold til indikatorerne

Der har endnu ikke forgået opsporing af mulige kilder til DMS-forurening på Solhøj Kildeplads.

- Der er påvist BAM koncentrationer i perioden 1998 til 2005.
- Der er påvist lave koncentrationer af DMS i alle boringer, der ligger under grænseværdien.

Grundet meget lave koncentrationer af både BAM og DMS, meget få andre pesticider er påvist samt en jævn fordeling af DMS-koncentrationer i alle 8 indvindingsboringer, vurderes det, at der er tale om en fladepåvirkning af kildepladsen. Der ligger ikke umiddelbart noget byområde i nærheden af kildepladsen, og kilden er reelt ukendt.

Dog kan indikator 10 **ikke** anvendes på denne case, idet der ikke ligger bebyggede områder i nærheden

10	BAM og DMS påvises i samme boring beliggende nær bebyggede områder i lave koncentrationer, eller der påvises DMS i en boring der tidligere har været påvirket af BAM

Referencer

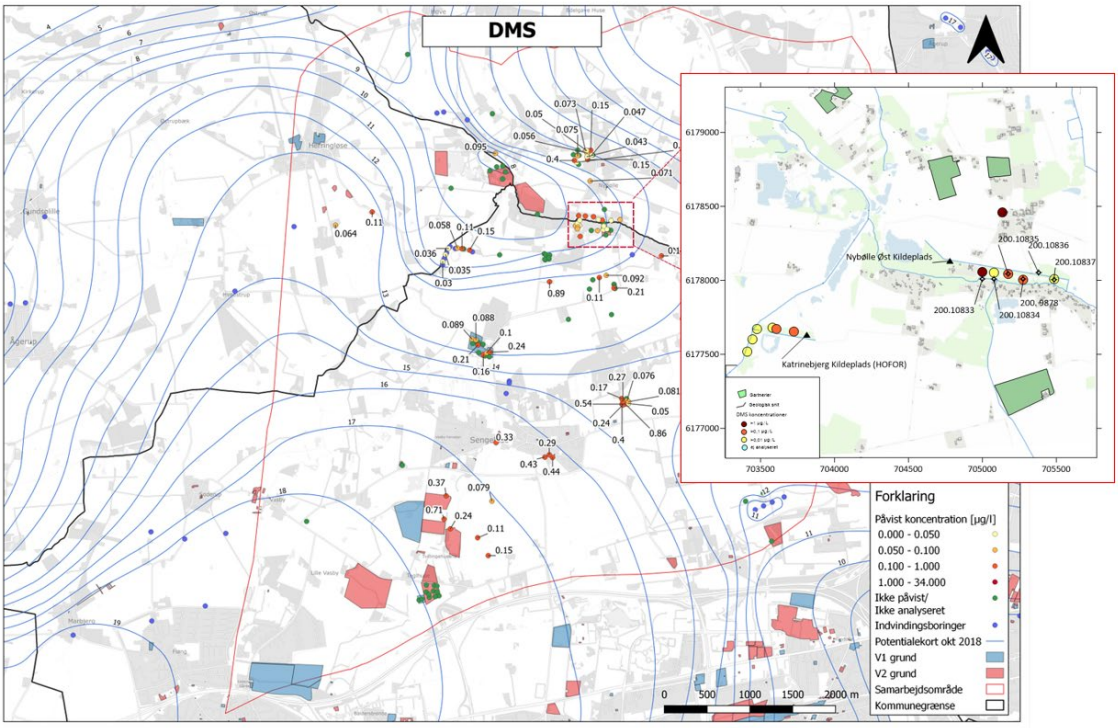
Materiale udleveret af HOFOR i forbindelse med projektet

11 Nybølle

11.1 Beskrivelse af case-study

Region Hovedstaden har gennemført 21 historiske redegørelser og påbegyndt indledende undersøgelser på 10 lokaliteter i og omkring Nybølle for at opspore mulige kilder til konstateret forurening med flere forskellige pesticider i forskellige indvindingsboringer, herunder dimethachlor ESA, alachlor ESA, DMS og flere. Det undersøgte område er præget af tidligere og nuværende landbrug, og på FIGUR 11.1 ses illustreret, hvilke arealer der er blevet kortlagt. Alt arbejde i Nybølle-området gennemføres i samarbejde med vandforsyningen HOFOR, Høje-Taastrup Kommune, Egedal Kommune og Region Sjælland, da en del af grundvandsområdet ligger i Region Sjælland.

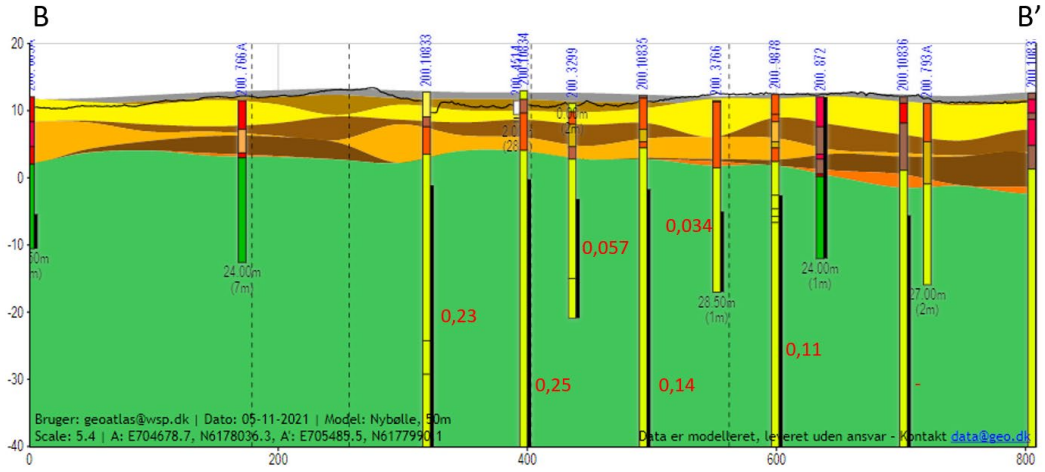
Indvinding fra kildepladsen samt tilhørende indvindingsboringer
Flere kildepladser i Nybølleområdet har konstateret forurening med pesticider i de tilhørende indvindingsboringer, herunder dimethachlor ESA, alachlor ESA, DMS og DPC. I Nybølle Øst Kildeplads (rød kasse i FIGUR 11.1) er der påvist koncentrationer af DMS, der overskrider Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie. HORFOR har tilladelse til at indvinde 900.000 m^3/år. I 2020 blev der dog indvundet 462.200 m^3 på grund af renovering af kildepladsen, men på sigt påtænker HOFOR at udnytte tilladelsen fuldt ud.



FIGUR 11.1 Oversigtskort udarbejdet af HOFOR, der viser lokaliteter, hvor der er udført indledende undersøgelser (V2). Røde boks er zoomet ind på Nybølle Øst Kildeplads, hvor der i flere indvindingsboringer er konstateret høje koncentrationer af DMS (HOFOR, 2021)

Kort geologisk gennemgang for området
De geologiske snit viser en lagfølge bestående af skiftevis moræneler og smeltevandssand og grus. Mellem kote 0 til +4 findes det primære magasin, som for området består af danienkalk. Morænedæklaget er mægtigst mod nord, hvor det er ca. 10-15 meter tykt og tynder ud mod

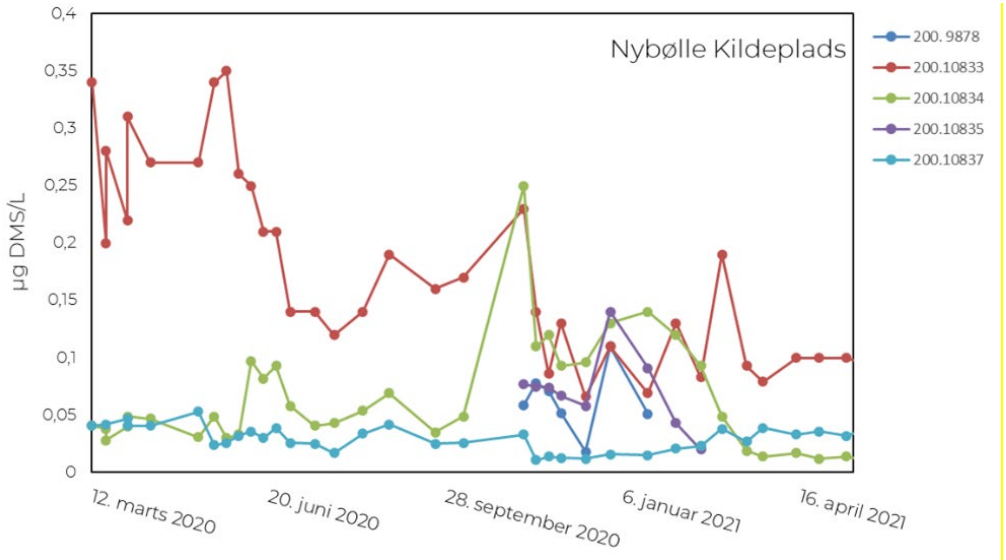
syd, hvor sandaflejringerne bliver mere dominerende. Stedvis underlejres moræneleren af smeltevandssand og grus, der er aflejret direkte ovenpå kalken.



FIGUR 11.2 Geologisk snitprofil med påviste DMS-koncentrationer påvist i årene 2020-2021

Hvilke stoffer er blevet påvist i indvindingsboringerne?
I indvindingsboringerne tilhørende Nybølle Øst Kildeplads er der påvist 9 enkeltpesticider, hvoraf DMS og dimethachlor ESA overskrider Miljøstyrelsens grundvandskvalitet med hhv. en faktor 3,5 og 1,4. Som det fremgår af FIGUR 11.2 varierer DMS-koncentrationerne både horisontalt og vertikalt.

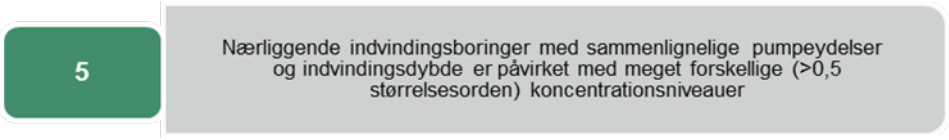
I et forsøg på at bestemme kildens oprindelse, blev der udført pumpeforsøg i de tilhørende indvindingsboringer, for at se om DMS-koncentrationerne ville ændres. Hertil blev det vist, at ved at ændre på flowet i de forskellige indvindingsboringer, ændredes det horisontale forureningsbillede med DMS (se FIGUR 11.3).



FIGUR 11.3 Tidslige variation af DMS-forurening i 5 indvindingsboringer tilhørende Nybølle kildeplads

11.2 Vurdering i forhold til indikatorerne

Grundet en horisontal variation i forureningen (indikator 5) vurderes det, at forurening muligvis skyldes en punktkilde.



Referencer

Materiale udleveret af HOFOR og Region Hovedstaden i forbindelse med projektet

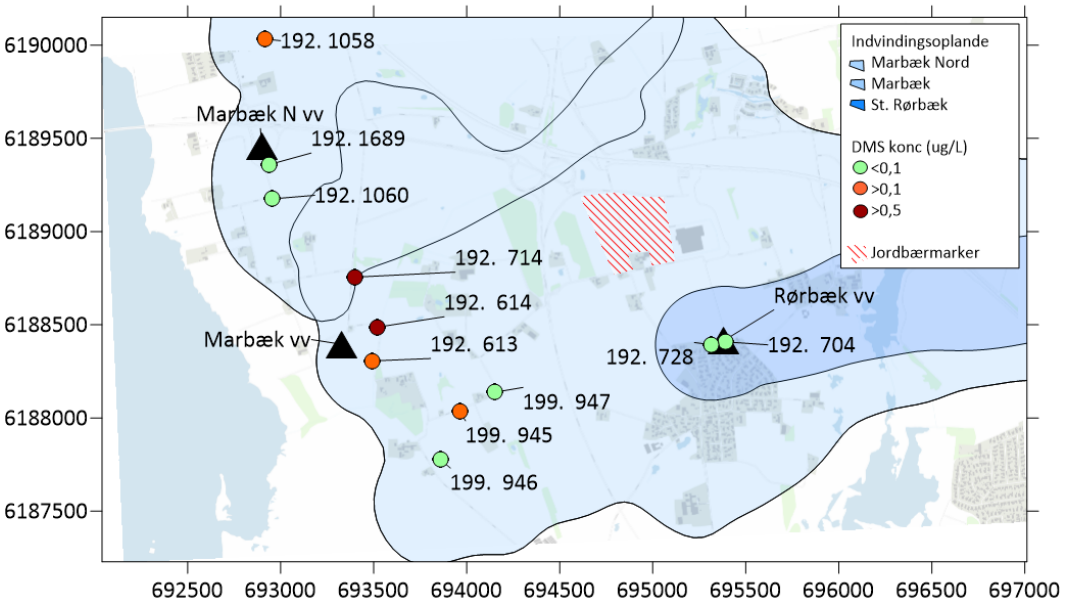
12 Marbæk

12.1 Beskrivelse af case-study

NOVAFOS (vand- og spildevandsselskab) har siden DMS blev inkluderet i analysepakken for drikkevandskvalitet i 2018, blevet påvist i flere indvindingsboringer tilknyttet Marbæk og Marbæk Nord Kildepladser. Region Hovedstaden har derfor udført syv indledende forureningsundersøgelser i indvindingsoplandene til Marbæk og Marbæk Nord Kildepladser. På baggrund af de indledende undersøgelser, er det regionens vurdering, at der findes en kilde til DMS ved en nuværende jordbærplantage, hvor der er påvist DMS på op til 9,5 µg/l i det mere terrænnære grundvand. Derudover er der også fundet en punktkildeforurening med DMS og andre pesticider/nedbrydningsprodukter ved en tidligere maskinstation.

Indvinding fra vandværk samt tilhørende indvindingsboringer

Marbæk Kildeplads omfatter 6 boringer med DGU nr. 192.613, 192.614, 192.714, 199.945, 199.946, 199.947. Marbæk Nord Kildeplads omfatter tre boringer med DGU nr. 192.1058, 192.1689 og 192.1060. Placering af Novafos' boringer og indvindingsoplande til kildepladserne fremgår af figur 1. Indholdene af DMS har betydet, at vandforsyningen efterfølgende af flere omgang har taget indvindingsboringer ud af drift. Pr. 1. maj 2020 indvindes der på Marbæk Kildeplads kun fra to boringer hhv. DGU nr. 199.946 og 199.947. På Marbæk Nord indvindes ligeledes fra to boringer hhv. med DGU nr. 192.1060 og 192.1689.



FIGUR 12.1. Indvindingsoplande til Marbæk Nord, Marbæk og St. Rørbæk kildepladser (blå farve) samt indvindingsboringer og påvist indhold af DMS i 2021 (192.704 og 192.728 fra 2020). I oplandet til Marbæk ligger to indvindingsboringer til St. Rørbæk Vandværk

Hvilke stoffer er blevet påvist i indvindingsboringerne?

Marbæk Vandværk har ifølge Jupiter oppumpet ca. 750.000 m^3/år til og med 2017. Herefter er indvindingen nedsat til 171.030 m^3 i 2019 og igen i 2020 til mindre end det halve på 86.776 m^3.

Novafos har foretaget en flowtest på boringsniveau på Marbæk Kildeplads ved at pumpe fra én boring ad gangen. Ved denne test blev det ved punktmålinger konstateret, at de højeste koncentrationer af DMS påvises i boringer, der har det største flow. Se TABEL 7.

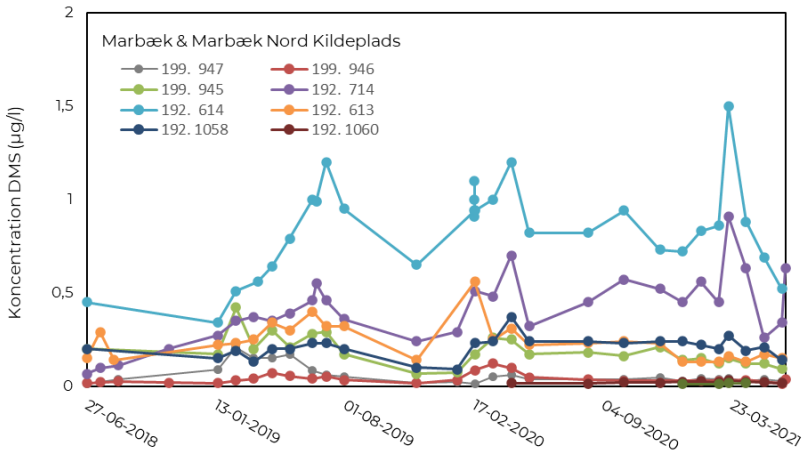
TABEL 7 Marbæk Kildeplads' boringer. Punktmålinger af DMS og flow på boringsniveau. Rød skrift: ingen indvinding fra disse boringer i 2020

Boring DGU nr. (lokal nr.)	Indvindings-dybde (m u.t.)	Etableringsår	DMS konc. (µg/l)	Flow punkt-måling (m3/t)
192.613 (B1, MA1)	16-22	1970	0,15	28
192.614 (B2, MA2)	16,5-33,5	1970	0,45	32
192.714 (B3, MA3)	11,7-29,8	1975	0,066	17
199.946 (B5, MA5)	17,3-38,7	1981	0,017	6
199.945 (B6, MA6)	17,2-37,2	1981	0,20	18
199.947 (B7, MA7)	16,8-36,8	1981	0,014	0

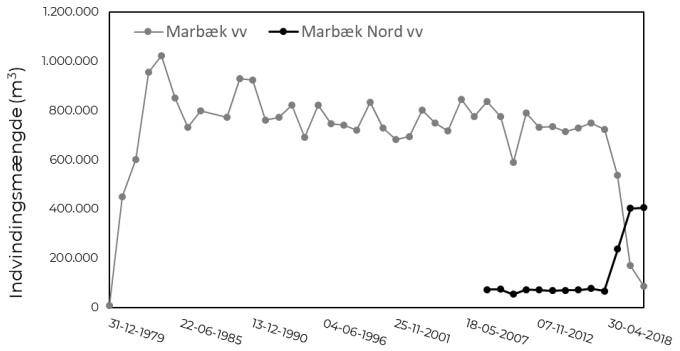
Siden februar 2020 har der været afværgepumpet fra boring med DGU nr. 192.614 med ca. 10 m^3/t. Før opstart af afværgepumpning, blev der påvist DMS i boringen på op til max 1,2 µg/l. Efter opstart af afværge er indholdet steget fra gennemsnitligt ca. 0,75 µg/l til 0,9 µg/l.

Inden for oplandet til Marbæk Kildeplads ligger St. Rørbæk Vandværk I/S, der indvinder grundvand fra boringerne DGU nr. 192.704, 192.728, se FIGUR 12.1.

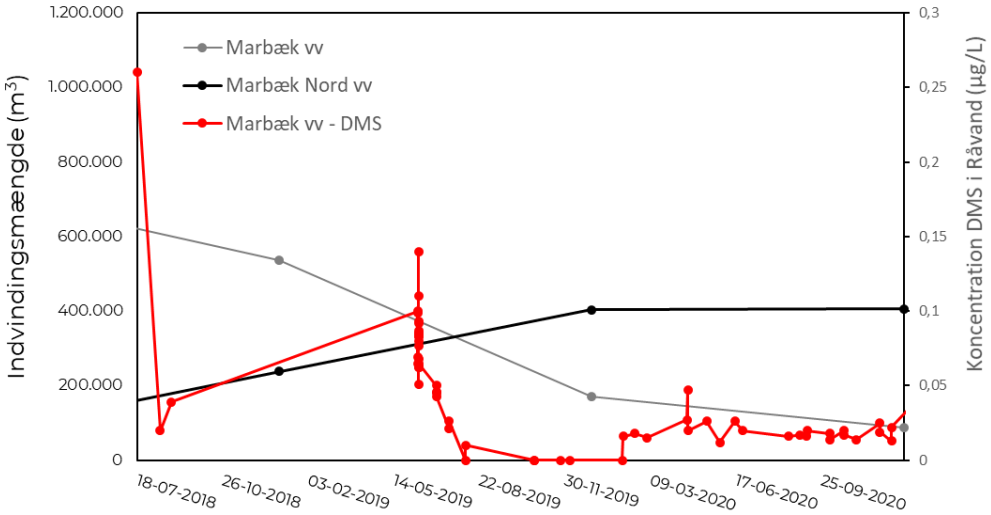
Novafos har siden 2018 løbende målt på flow og indhold af DMS i boringerne. I FIGUR 12.2 er vist koncentrationen af DMS i boringerne tilhørende kildepladserne Marbæk og Marbæk Nord som funktion af tiden.



FIGUR 12.2 Koncentration af DMS i Marbæk Kildeplads indvindingsboringer som funktion af tid



FIGUR 12.3 Indvindingsmængde til Marbæk Vandværk og Marbæk Nord Vandværk i perioden 1979 til 2020



FIGUR 12.4 Koncentration DMS påvist i råvandet fra Marbæk Vandværk

Marbæk Nord har pr. 2017 en indvindingstilladelse på 500.000 m^3/år, og 2020 blev der oppumpet 406.429 m^3. Boringerne til Marbæk Nord har ikke været brugt ret meget før 1. juli 2017, hvor Novafos overtog driften. Til og med 2017 er der ifølge Jupiter oppumpet ca. 70.000 m^3/år, mens der i 2018 er oppumpet ca. 240.000 m^3 og i 2019 og 2020 ca. 400.000 m^3. Den øgede indvinding på Marbæk Nord er en kompensation for de reducerede indvindingsmængder på Marbæk Kildeplads; og Marbæk Nord er ikke udfordret af DMS i samme omfang som Marbæk Kildeplads. Til Marbæk Nord hører tre boringer, som alle indvinder fra kalken, dog indvinder DGU boring 192.1058 også fra et tyndt lag sand og grus over kalken. Boring 192.1058 og 192.1689 er i drift i dag, hvoraf 192.1060 er passiv, men benyttes til boringskontrol af grundvandet. I alle tre boringer har der været en næsten månedlig analyse for DMS siden 2018. Kun i boring 192.1058 er der påvist DMS over grænseværdien, og siden 2018 er der påvist en gennemsnitlig koncentration på 0,2 µg/L.

St. Rørbæk er et privat vandværk, og regionen har ikke koncentreret sig specielt om dette vandværk, da der ikke har foreligget meget viden om DMS eller andre pesticider. Der er nu påvist DMS under grænseværdien på boringsniveau. Boringerne tilknyttet St. Rørbæk Vandværk indvinder ligeledes fra kalken. Vandværket har de seneste 5 år indvundet mellem 23.000-33.000 m^3/år.

I TABEL 8 fremgår alle boringer, deres tilhørende vandværker samt seneste påviste koncentrationer af DMS og andre enkeltpesticider.

TABEL 8 Oversigt over indvindingsboringer, deres tilhørende vandværker samt seneste påviste enkeltpesticider i boringerne i perioden 2020-2021. Fed skrift angiver koncentrationer over grænseværdier.

Vandværk	Boring	DMS (ug/L) (2020-2021)	Andre stoffer
Marbæk Nord vv	192. 1058	0,27	-
	192. 1060	0,03	BAM
	192. 1689	0,015	Glyphosat
Marbæk vv	199. 947	0,043	-
	199. 946	0,036	BAM, 1,2,4-triazol
	199. 945	0,15	-
	192. 714	0,91	BAM, 1,2,4-triazol
	192. 614	1,5	BAM
	192. 613	0,17	-
St. Rørbæk vv	192. 704	0,06	BAM, metazachlor ESA, dimetachlor ESA
	192. 728	0,06	Dimethachlor ESA, BAM

Oplandet til Marbæk Kildeplads er præget af gartnerier og frilandsdyrkning af bær, især jordbær og området er ikke særligt præget af træbygninger. Som det fremgår af FIGUR 12.1, træffes DMS over grænseværdien i fem indvindingsboringer på Marbæk og Marbæk Nord kildepladser, mens seks boringer er påvirket i niveauer under grænseværdien (data fra 2020 og 2021). For hovedparten af boringerne gælder det, at man kun finder DMS og ikke andre pesticider foruden BAM i enkelte boringer. I boringerne tilhørende St. Rørbæk kildeplads er der påvist spor af DMS, men op til 0,23 µg/L dimethachlor ESA i april 2020 og 0,13 µg/L metazachlor ESA i december 2019.

Region Hovedstaden har på baggrund af historiske oplysninger fundet frem til en række lokaliteter i indvindingsoplandet til Marbæk Vandværk, hvor der har været/er gartneri, maskinstation og/eller planteskole. Aktiviteter som kan have givet anledning til forurening med DMS. På baggrund af de historiske oplysninger, har Region Hovedstaden i første halvår af 2020 udført indledende forureningsundersøgelser på syv lokaliteter i indvindingsoplandet til Marbæk Kildeplads.

Kilder til forureningen

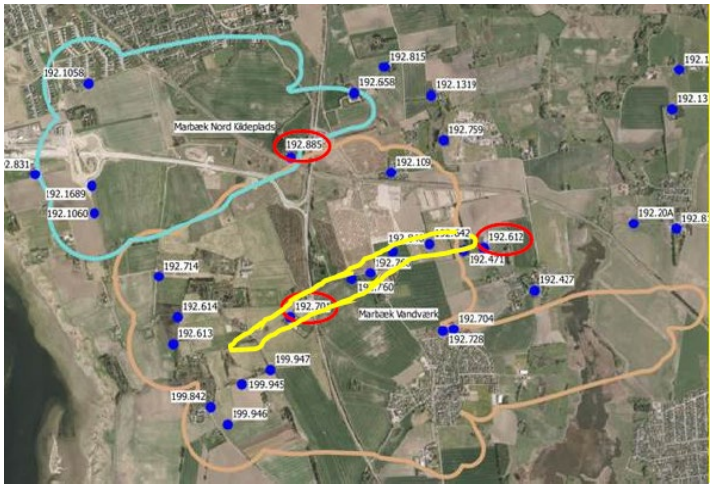
Region Hovedstaden har opsporet én lokalitet, hvor der er jordbærplantage samt en tidligere maskinstation med påvist indhold af DMS på op til 9,5 µg/l i dybden 12-14 m u.t. Forureningskilden er er vertikalt varierende, idet der i en transektboring, DGUnr. 192.2171, nedstrøms lokaliteten i dybden 17-24,5 m u.t er påvist op til 4,4 µg/l., hvorimod der i samme boring kun er påvist 0,022 µg/l i dybden mindre end 17 m u.t. Foruden DMS er der i en boring ved den tidligere maskinstation også påvist en række andre pesticider herunder bl.a. Benazolin på op til 48 µg/l og dichlorprop på 19 µg/l, hvilket styrker mistanken om en punktkilde på ejendommen. Dog er der i en markboring (DGU nr. 192.840), tilhørende ejendommen og som er placeret i marken nordøst for punktkildeboringerne, blevet påvist DMS på op til 0,51 µg/l. Boringen indvinder over dybden 11,7-29,8 m u.t.

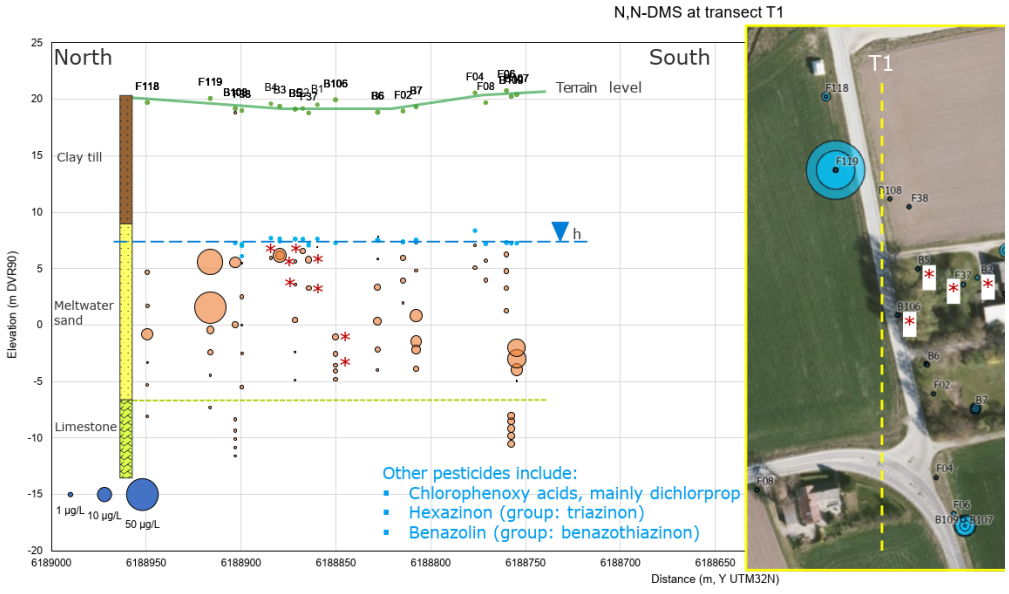
De indledende undersøgelser viser, at DMS er udbredt i sandmagasinet i især oplandet til Marbæk Kildeplads. Resultaterne peger også i retning af, at påvirkningen formentlig stammer fra såvel punktkilder som fladebelastning. De højeste koncentrationer er fundet på en tidligere

maskinstation samt jordbærplantage, som også er fysisk beliggende rimelig centralt ift. de mest belastede indvindingsboringer.

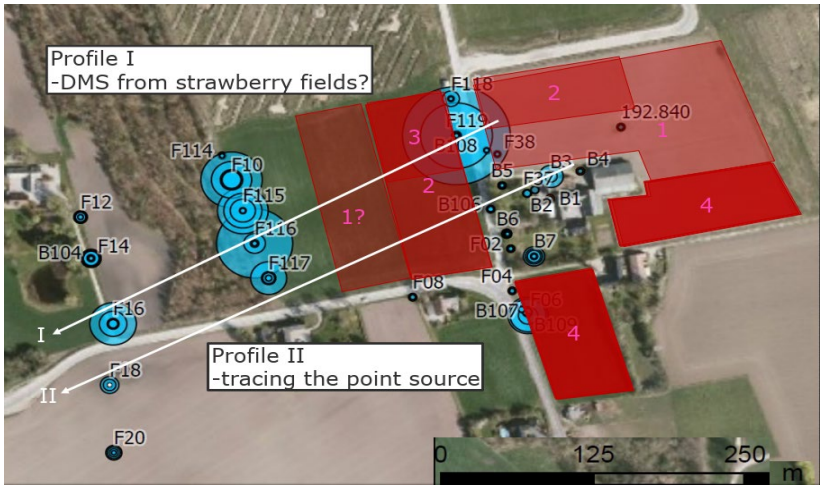
Grundvandmodellering

Novafos har i forbindelse med fundene af DMS udført forsøg med forskellige pumpestrategier på Marbæk Kildeplads' seks boringer med samtidige målinger af DMS-koncentrationer i indvindingsboringerne. Med baggrund i data om pumpestrategi og DMS-koncentrationer har Rambøll for Novafos, med den eksisterende FEAR grundvandsmodel for området, beregnet forskellige scenarier for grundvandsstrømningen i området mhp. at finde mulige afværgestrategier for Novafos. Det indledende arbejde med grundvandsmodeller har desuden ført til, at Novafos har vurderet et område, hvorfra den største påvirkning med DMS vurderes at stamme.





Figuren udarbejdet af Majken Frederiksen, Rambøll/DTU Miljø



Figuren udarbejdet af Majken Frederiksen, Rambøll/DTU Miljø

I forbindelse med en erhvervs-ph.d. hos Rambøll og DTU Miljø i samarbejde med Region Hovedstaden er der udført flere undersøgelser på den potentielle kildeejendom. Hertil er der lavet flere boringstransekter, der viser en meget forskellig pesticidsammensætning, alt afhængigt om man er ved jordbærplantagen eller nedstrøms den tidl. maskinstation. Derfor er det mistænkt, at der er tale om både en punkt- og fladepåvirkning af kildepladserne fra ejendommen. Dette blev midlertidigt verificeret ved to transekter i nedstrømsretningen fra hhv. jordbærmarkerne og den tidligere maskinstation. Ved jordbærmarkerne blev der næsten kun påvist koncentrationer af DMS op til 49 µg/L DMS, hvor der ved den tidligere maskinstation blev påvist en lang række enkeltpesticider, herunder dichlorprop, hexazinon og benazolin.

12.2 Vurdering i forhold til indikatorerne

Den horisontale variation i indhold af DMS mellem indvindingsboringerne betragtes som relativ stor, da indvindingsboringerne er filtersatte over store stræk i grundvandsmagasiner med stor mægtighed. Indikator 5 peger således på en punktkilde, eller en fladekilde med et forholdsvis lille areal (som en jordbærmark)

5	Nærliggende indvindingsboringer med sammenlignelige pumpeydelser og indvindingsdybde er påvirket med meget forskellige (>0,5 størrelsesorden) koncentrationsniveauer

Der ved undersøgelser udført af Region Hovedstaden fundet én lokalitet, hvorpå der er dyrket jordbær samt været en maskinstation. Flere faktorer til vurdering af DMS fund i landbrugsområder (se afsnit 3.11) i hovedrapporten gør sig gældende her. Når der konstateres fund af DMS i en indvindingsboring i et område, hvor der har været dyrket afgrøder med anvendelse af tolylfluanid, kan det være vanskeligt at vurdere, hvorvidt det skyldes en fladekilde og/eller en punktkilde.

Den regelrette anvendelse af tolylfluanid, f.eks. kan være i forbindelse med dyrkning af bær og frugt, kan forårsage højere input koncentrationer end mere traditionelle fladekilder. Ofte er arealet af en jordbærmark mindre end arealer, hvor der f.eks. dyrkes kornafgrøder. Dyrkning af jordbærmarker sker samme sted i 3 år, hvor efter dyrkningen flyttes til andre arealer, mens der ikke er omdrift ved frugtplantager, som derved er placeret samme sted i en årrække. Ved jordbærmarken påvist høje koncentrationer af DMS, som kan give en forureningsflux, som der kan forklare indholdet af DMS i de nærtliggende indvindingsboringer.

Faktorer til vurdering af fund af DMS i landbrugsområder

Referencer

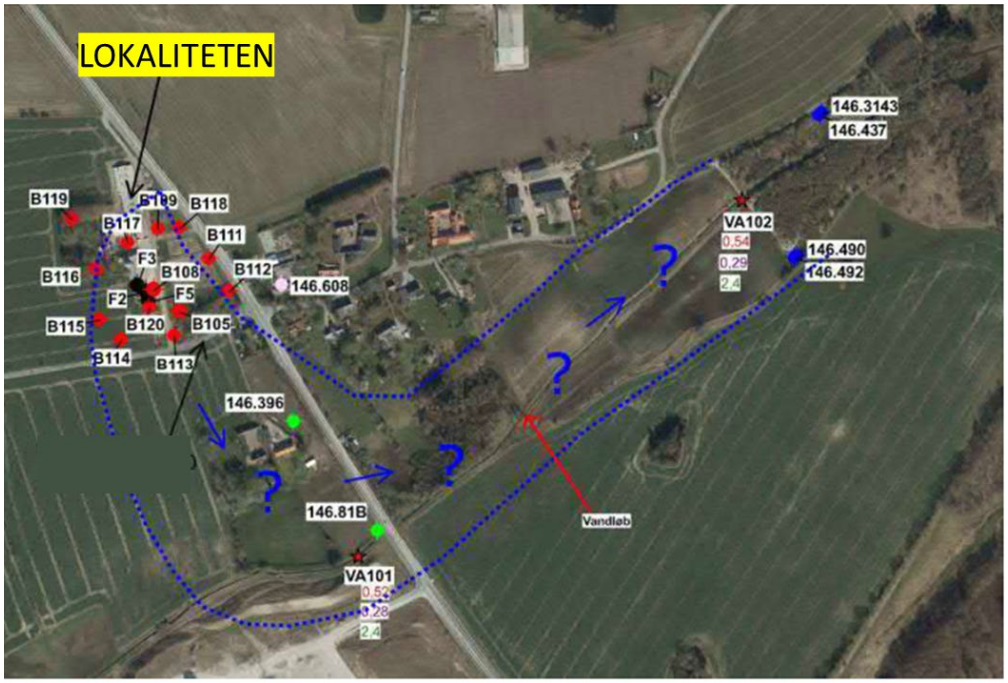
Materiale udleveret af HOFOR og Region Hovedstaden i forbindelse med projektet

13 Lindved Kildeplads

13.1 Beskrivelse af case-study

Nedenstående beskrivelser og figurer er et uddrag af undersøgelsens rapport ” Videregående undersøgelser, xxx, 5260 ODENSE S, LOKALITETSNR. 461-81545”, Udarbejdet af NIRAS for Region Syddanmark.

To boringer indvindingsboringer til Lindvedværket er midlertidigt ude af drift pga. forurening med desphenyl chloridazon. Der er derfor udført forureningsundersøgelser på en række lokaliteter i samarbejde mellem Region Syddanmark og Vandcenter Syd. Ved undersøgelserne er der påvist omfattende forurening med pesticider og nedbrydningsprodukter primært desphenyl-chloridazon (DPC).



FIGUR 13.1 Mulig spredningsvej (blå markering) fra punktkilde ved lokaliteten til kildeplads

Indvinding fra vandværk samt tilhørende indvindingsboringer
Lindvedværket indvinder i dag fra 5 boringer filtersat i KS2 og KS3. Tidligere har vandværket indvundet fra yderligere tre boringer som er taget ud af drift pga. meget høje indhold af DPC, som det fremgår af nedenstående tabel. Vandværket indvinder vand fra forskellige dybder mellem 63 og 120 m u.t. Samlet set indvinder vandværket ca. 1,5 mio. m3/år. I nedenstående tabel ses indhold af DPC og MDP i boringer tilknyttet vandværket i 2017. Som resultat af disse fund blev indvindingen justeret, idet boring 146-492, 146.2103 og 146.490 blev taget ud af drift.

I boring DGU 146.437 er der desuden i 2020 påvist indhold af bentazon på 0,44-0,45 µg/l samt mindre indhold af desisopropyl-atrazin, DMS og BAM på under grundvandskvalitetskriteriet. Prøverne er udtaget i forbindelse med prøvepumpning af 146.492. Endvidere blev der i boring 146.492 i perioden 2012-2014 påvist lave indhold (0,01-0,03 µg/l) af nedbrydningsproduktet DEIA (nedbrydningsprodukt af atrazin) og TFA. Senere prøvetagning af boringen har ikke påvist indhold af DEIA /2/. I 2020 er der i samme boring påvist indhold af DMS på 0,02-0,03 µg/l.

I boring DGU 146.2103 er der i april 2021 påvist et indhold af DPC på 1,2 µg/l, og altså højere end de påviste indhold i 2017.

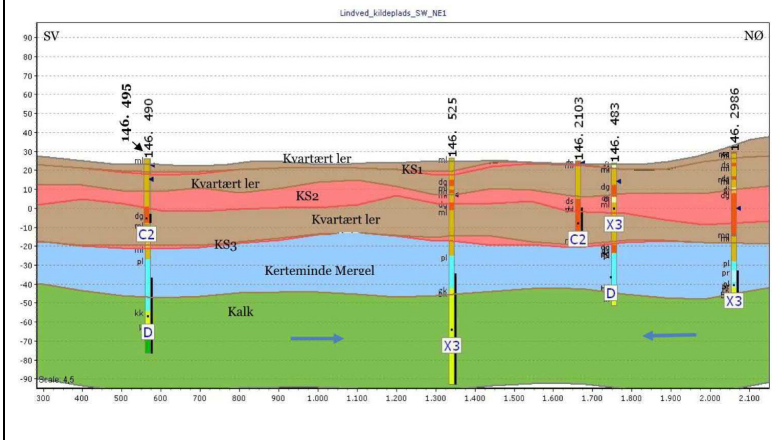
DGU nr.	Driftstatus	Desphenyl-chloridazon	Methyl-desphenyl-chloridazon	Modellag
146.437	Overvågning	**0,73 µg/l**	**0,2 µg/l**	KS1
146.3307	Overvågning	**0,58 µg/l**	0,09 µg/l	KS1
146.3144	Indvinding lav	**0,30/0,33 µg/l**	0,01 µg/l	KS1 eller KS2
146.2574	Overvågning	**0,33 µg/l**	<0,010 µg/l	KS1 eller KS2
146.3303	Overvågning	0,05 µg/l	<0,010 µg/l	KS1 eller KS2
146.492	Indvinding stoppet	**2,0/1,04 µg/l**	0,094/0,02 µg/l	KS2
146.2103	Indvinding stoppet	**0,66/0,37 µg/l**	0,01 µg/l	KS2
146.2571	Overvågning	0,02 µg/l	<0,010 µg/l	KS2
146.483	Indvinding	<0,025 µg/l	<0,010 µg/l	KS3
146.490	Indvinding stoppet	0,01 µg/l	<0,010 µg/l	KS3
146.525	Indvinding	0,04 µg/l	<0,010 µg/l	KS3
146.2986	Indvinding	<0,025 µg/l	<0,010 µg/l	KS3
146.3143	Indvinding	<0,025 µg/l	<0,010 µg/l	KS3

Tabel 5.3: Indhold af DPC, Me-DPC og driftforhold for boringer aug.-nov. 2017 /2/, /3/.

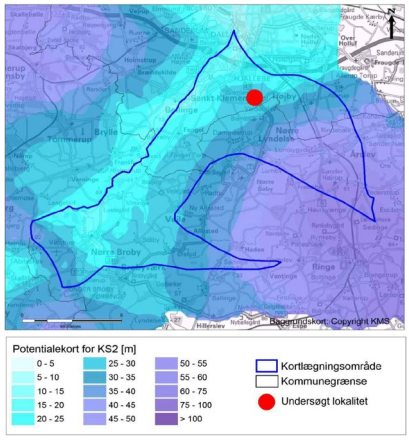
Fed: *overskridelser af grundvandskvalitetskriteriet*

Geologi og hydrogeologi

Lokaliteten ligger i Odense S i et morænelandskab fra sidste istid med smeltevandsdale syd-øst for lokaliteten. Lokaliteten ligger i kote ca. +32 m DVR90. Den ligger inden for områder med særlige drikkevandsinteresser og inden for indvindingsoplandene til Dalumværket og Lindvedværket (Vandcenter Syd). Den terrænnære afstrømning på ejendommen vurderes på baggrund af højdekurverne at være mod syd-sydøst.



FIGUR 13.2 Tværsnit af jordlagene ved kildepladsen for Lindvedværket. Der bliver indvundet vand fra sandlag KS2 og Kerteminde Mergel KS3 ved både Lindvedværket og Dalumværket. Den sorte linje viser hvor profilet er tegnet og den røde plet angiver lokaliteten. Kilde: Redegørelse for Odense Syd, December 2013, Naturstyrelsen



FIGUR 13.3 Potentialekort for KS2 hvorfra der indvindes vand fra Lindvedværket og Dalumværket. Kilde: Redegørelse for Odense Syd, December 2013, Naturstyrelsen

Strømningsretningen for det primære grundvand (KS2) vurderes ud fra potentialekurverne på overordnet potentialekort at være nord-nordvestlig. Denne strømningsretning vurderes at være usikker ved lokaliteten. Strømningsretningen for det terrænnære grundvand (KS1) kan ikke bestemmes entydigt på baggrund af de udførte boringer ved lokaliteten. Det vurderes på baggrund af potentialebilleder og observeret forureningsudbredelse, at strømningsretningen i KS1 har varieret gennem tiden mellem sydvest, øst og nord/nordøst.

Hvad viser undersøgelserne?

Forureningen med pesticider, primært DPC, er udbredt i grundvandsmagasinet (KS1) under det terrænnære lerdække under lokaliteten. Grundvandsspejlet på lokaliteten er registreret i ca. kote +25,1 - +26,3 m DVR90. Grundvandsspejlet i primært magasin KS2 ligger ved lokaliteten i kote ca. +20- +25 m DVR90. Der er således en nedadrettet gradient og potentiale for spredning og transport af forureningskomponenter fra terrænnært magasin KS1 til primært magasin KS2. Ved gennemgang af fund af DPC i oplandet ved Lindvedværket vurderes det, at forureningen ved vaskepladsen på lokaliteten kan have et omfang, som kan have medført forurening i indvindingsboringerne til Lindvedværket. Denne vurdering bestyrkes af tidligere påviste lave indhold af et nedbrydningsprodukt (DEIA) fra atrazin i en af vandværkets boringer sammenkædet med påvisning af atrazin og nedbrydningsprodukter ved vaskepladsen. Dette bekræftes endvidere af de stigende koncentrationer af DPC, påvist i pumpeboringen i forbindelse med pumpeforsøget. Dog viser pumpeforsøget også, at der ikke ses hydraulisk påvirkning af det øvre grundvandsmagasin (KS1), men dette kan skyldes at det ikke var muligt at pumpe med den ønskede pumpeydelse. En mulig spredningsvej kan være fra vaskepladsen på lokaliteten mod syd mod vandløbet, hvor forurening kan spredes videre mod nordøst via grundvandsmagasinet (KS1) i dalstrukturen langs vandløbet mod kildepladsen.

13.2 Vurdering i forhold til indikatorerne

Følgende indikatorer tyder på punktkilde påvirkning:

I boring 146.437 (overvågningsboring) er der påvist indhold af flere forskellige stoffer (bentazon, DMS, BAM, DEIA, DPC og MDPC) hvilke peger på en punktkilde (indikator 1). I boring 146.492 er der også påvist flere stoffer er der påvist DPC, DMS, DPC og MDPC (samt TFA), dog kun 4, da TFA ikke indgår i indikator 1 (midlertidig lukket indvindingsboring).

1	Tilstedeværelse af mange stoffer (mindst 5 stoffer over detektionsgrænsen og/eller mindst tre stoffer over Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie)

Desuden er indhold af DPC i boringen ret høj op til 2 µg/l. Dette peger mod indikator 2, selvom (Indikator 2), selvom indikatoren anbefaler 3 µg/l).

2	Fund i høje koncentrationer (mindst et stof > 1 µg/l) i en indvindingsboring, dog > 3 µg/l for DMS og DPC

Referencer

Videregående undersøgelser, xxx, 5260 ODENSE S, LOKALITETSNR. 461-81545", Udarbejdet af NIRAS for Region Syddanmark.

Skelnen mellem pesticidkilder

Pesticidfund i grundvandet kan enten stamme fra punkt- eller fladekilder, hvilket har stor betydning for hvilke handlemuligheder, der kan være relevante samt hvilke myndigheder der skal handle. Der blev i 2013 gennemført et projekt, hvor formålet var at udvikle/identificere metoder, som kan gøre det muligt at skelne mellem pesticidkilder (Miljøprojekt 1502, 2013). Siden 2013 har der været væsentlige ændringer i omfanget af analysepakkerne og der er således nu resultater for en række pesticider og nedbrydningsprodukter (metabolitter), som ikke indgik i det tidligere arbejde med udvikling af indikatorerne. Formålet med projektet har således været en opdatering af metoden til skelnen mellem pesticidkilder, så metoden fremadrettet også vil kunne anvendes på de pesticider, som er dominerende i grundvandet i dag.

Det har resulteret i alt 10 indikatorer, som kan anvendes til vurdering af, hvorvidt et fund kan henføres til en punktkilde og/eller en fladekilde. Situationen omkring nogle af de hyppigst fundne pesticidstoffer i bl.a. grundvandsovervågningen, DMS og DPC, viser, at der kan være særlig komplicerende faktorer, der bør overvejes, når fund med disse stoffer skal vurderes i forhold til, om de kan henføres til en punktkilde og/eller en fladekilde

Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk