



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Biocid eller pesticid som kilde til grundvands- forurening med DMS og 1,2,4-triazol? **FungiSource**

Bekæmpelsesmiddel-
forskning nr. 216

August 2023

Udgiver: Miljøstyrelsen

Forfattere: Christian Nyrop Albers (GEUS),
Ulla E. Bollmann (GEUS),
Anders Risbjerg Johnsen (GEUS),
Liselotte Clausen (HOFOR),
Gustav Skak Schøller (HOFOR),
Kristian Bitsch (HOFOR),
Helle Ugilt Sørensen (HOFOR),
Sachin Karan (GEUS),
Merete Binderup (GEUS)

Fotos:

Christian Nyrop Albers/GEUS
Merete Binderup/GEUS
Lasse Gudmundsson/GEUS
Ulla E. Bollmann/GEUS

ISBN: 978-87-7038-533-6

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

1.	Forord	6
1.1	Forkortelser anvendt i rapporten	7
2.	Sammenfatning	8
3.	English summary	11
4.	Introduktion og baggrund for projektet	14
4.1	<i>N,N</i> -dimethylsulfamid (DMS)	14
4.2	1,2,4-triazol	16
4.3	Hypoteser, som undersøges i projektet	16
5.	Forsøgslokaliteter	18
5.1	Bylokaliteter	18
5.1.1	Kolonihaver ved Ballerup	18
5.1.2	Hvidovre by	20
5.2	Jordbrugslokaliteter	23
5.2.1	Marker ved Havdrup kildeplads	23
5.2.2	Marker ved Marbæk/St. Rørbæk	28
6.	Metode	30
6.1	Opmålinger af træareal i forskellige bebyggelser	30
6.2	Prøvetagning og homogenisering, jord	31
6.2.1	Prøvetagning af jord og facadevand i kolonihaveområdet	31
6.2.2	Prøvetagning af jord på jordbrugslokaliteter	33
6.3	Prøvetagning, vandprøver	36
6.3.1	Prøvetagning af drænvand	36
6.3.2	Prøvetagning af grundvand fra eksisterende filtersatte boringer	36
6.3.3	Prøvetagning af grundvand fra rammeboringer	37
6.4	Analyse af pesticider i jordprøver	37
6.4.1	Ekstraktion af jordprøver fra kolonihaveområdet	38
6.4.2	Ekstraktion af jordprøver fra jordbrugsområder	38
6.4.3	QC/QA - jordprøver	39
6.5	Analyse af pesticider i vandprøver	40
6.5.1	Analyse af vandprøver – direkte injektion	40
6.5.2	Ekstraktion af vand (fastfaseekstraktion, SPE)	40
6.5.3	QC/QA – vandanalyser	40
6.6	UPLC-MS/MS analyse	41
6.7	Øvrige analyser af jord og vand	42
6.8	Udtagning af intakte kerner til laboratorieinkubationer	43
6.9	Nedbrydningsforsøg	45
6.9.1	Nedbrydning af DMS og 1,2,4-triazol i to dybdeprofiler	45
6.9.2	Nedbrydning af DMS og dets moderstoffer samt af 1,2,4-triazol i forskellige overjorde	46
6.9.3	Nedbrydningskinetik	47
6.9.4	Mineralisering	47
6.9.5	Søjleforsøg til vurdering af dannelse af DMS fra cyazofamid	48

6.10	Sorptionsforsøg	49
6.11	Simulering af DMS-nedbrydning i overjord	50
6.12	Kilder til DMS og 1,2,4-triazol	52
6.12.1	Salgsstatistikker for aktivstoffer.	52
6.12.2	Produkter, anvendelser og koncentrationer.	53
6.12.3	Estimering af kildestyrker for DMS i frugt/bær	53
6.13	Model til simulering af varigheden af DMS i grundvandet	53
6.13.1	DMS-kildestyrker til varighedsberegninger	53
6.13.2	Opstilling af hydrologiske modeller i MIKE-SHE	56
6.13.3	Kilde XI - modelopsætning	57
6.13.4	Havdrup Kildeplads - modelopsætning	63
Resultater og deldiskussioner		71
7.	Kilder til DMS og 1,2,4-triazol	72
7.1	Ukonventionelle, diffuse kilder til DMS og 1,2,4-triazol i grundvandet	72
7.1.1	Dichlofluanid og tolylfluanid i Bekæmpelsesmiddelstatistikken, Bekæmpelsesmiddeldatabasen og Middeldatabasen.	72
7.1.2	Biocider og biocidholdige produkter, herunder film-preservering (beskyttelse af udendørs maling)	81
7.2	Opmåling af bemalede træflader til beregning af DMS-kildestyrker fra bebyggede områder	87
7.2.1	Opmålingsresultat for de enkelte bebyggelser	88
7.2.2	Middelværdier for forskellige typer ejendomme	91
8.	Feltundersøgelser	92
8.1	Forekomst af DMS og 1,2,4-triazol i byområder	92
8.1.1	DMS og 1,2,4-triazol i et kolonihaveområde	92
8.1.1.1	Jordprøver og facadevand fra kolonihaveområdet	92
8.1.1.2	Vandprøver fra dræn og grundvand i kolonihaveområdet	95
8.1.2	DMS og 1,2,4-triazol i grundvandet under Hvidovre By	100
8.1.3	Delkonklusion, DMS og 1,2,4-triazol i byområder	103
8.2	Forekomst af DMS og 1,2,4-triazol i forhenværende jordbærmarker	103
8.2.1	Jordprøver fra tidligere jordbærmarker	103
8.2.2	Vandprøver fra umættet zone (dræn og sugeceller)	108
8.2.3	Grundvandsprøver	112
8.2.4	Delkonklusion, tidligere jordbærmarker som kilde til DMS i grundvand	113
9.	Laboratorieforsøg til afklaring af fungicidernes skæbne i jorden	115
9.1	Nedbrydning af DMS og dets moderstoffer i jord	115
9.1.1	Nedbrydning af DMS i overjord og dybdeprofiler	115
9.1.2	Nedbrydning af DMS' moderstoffer i overjord	118
9.1.3	Delkonklusion, nedbrydning af DMS og dets moderstoffer	120
9.2	Nedbrydning af 1,2,4-triazol	121
9.2.1	Nedbrydning med ilt	121
9.2.2	Nedbrydning uden ilt	124
9.2.3	Delkonklusion, nedbrydning af 1,2,4-triazol	126
9.3	Alternative moderstoffer til DMS – nedbrydning af cyazofamid	127
9.3.1	Delkonklusion, Cyazofamid som moderstof til DMS	129
9.4	Sorption af DMS, DMSA, DMST og 1,2,4-triazol	129
9.4.1	Sorptionskinetik	130
9.4.2	Sorption til forskellige jorde	130
9.4.3	Delkonklusion, sorptionsforsøg	134

10.	Modellering af nuværende og fremtidig status for DMS	135
10.1	Simulering af nedbrydning af DMS i overjord	135
10.2	Modellering af varighed på Kilde XI	138
10.2.1	Beregnete kildestyrker ved kilde XI	139
10.2.2	Diskussion af antagelser	141
10.2.3	Resultat – varighed af DMS på Kilde XI	143
10.3	Modellering af varighed på Havdrup Kildeplads	148
10.3.1	Etablering af kulturer og sædskifte i frugt- og bærproduktion samt Euparen-sprøjtning fordelt på kulturer	148
10.3.2	Beregnete kildestyrker ved Havdrup Kildeplads	150
10.3.3	Diskussion af antagelser for mark-kildestyrker	155
10.3.4	Resultat – varighed af DMS på Havdrup Kildeplads	157
10.3.5	Delkonklusion på simuleringerne ved Havdrup	165
11.	Varighedsperspektivering - grundvandets alder og indhold af DMS og 1,2,4-triazol i GRUMO-boringer	166
11.1	Delkonklusion – alder og forekomst af DMS og 1,2,4-triazol i GRUMO-boringer	169
12.	Samlet diskussion og perspektivering	171
12.1	Byområder som kilde til grundvandsforurening med DMS	171
12.2	Jordbrugsområder som kilde til grundvandsforurening med DMS	171
12.3	Byområder som kilde til grundvandsforurening med 1,2,4-triazol	172
12.4	Biocid versus pesticid som kilde til grundvandsforurening med DMS og 1,2,4-triazol	172
12.5	Uafklarede aspekter	173
13.	Referencer	175
	Bilag 1.Euparen Multi etikette	179
	Bilag 2.Produkter med aktivstoffet tolylfluamid i Middeldatabasen	180
	Bilag 3.Tysk salgsstatistik for dichlofluamid og tolylfluamid i plantebeskyttelsesmidler	181
	Bilag 4.Eksempler på off-label anvendelse af propiconazol i buskfrugt og jordbær	182
	Bilag 5.Jordekstraktion af dichlofluamid og tolylfluamid	184
	Bilag 6.QC/QA ved hjælp af duplikatanalyse på jordanalyser fra marker mellem Havdrup og Solrød	186
	Bilag 7.Jordparametre og laboratorieforsøg	192
	Bilag 8.Kemiske data fra grundvandsprøver udtaget under byer	194
	Bilag 9.Indvindings- og monitoringsboringer i Hvidovre	196
	Bilag 10.Boreprøvebeskrivelser v. den tidligere jordbærmark v. Havdrup/Solrød	197
	Bilag 11.Eksempler på beregnede kildestyrker for forskellige afgrøder	198
	Bilag 12.Modelleret forurenings-udbredelse for DMS ved Havdrup Kildeplads	200

1. Forord

Projektet "Biocid eller pesticid som kilde til grundvands-forurening med DMS og 1,2,4-triazol? (FungiSource)" er finansieret af Miljøstyrelsens program for Bekæmpelsesmiddelforskning (J.nr. 667-00239). Projektet er gennemført dels ved De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS), Geokemisk Afdeling, dels ved Hovedstadsområdets Forsyningsselskab (HOFOR). I denne rapport er alle data fra projektet samlet. Visse af konklusionerne angående byområder som kilde til DMS er desuden at finde i publikationen "Grundvand under byområder er forurennet med DMS" (Vand og Jord nr. 1, maj 2022).

Vi ønsker at takke diverse samarbejdspartnere, vi har haft undervejs i projektet:
Region Sjælland v. Nanette Schouw Christiansen og Stella Dalby Agger for samarbejde og udveksling af data omkring forsøgslokaliteten ved den tidligere jordbærmark ved Havdrup/Solrød.
Region Hovedstaden v. Nina Tuxen og Henriette Kern-Jespersen samt Niras v. Gry Janniche m.fl. for samarbejde og udveksling af data omkring forsøgslokaliteten ved den tidligere jordbærmark ved Marbæk/St. Rørbæk.
Majken Frederiksen fra Rambøll/DTU for samarbejde omkring marken ved Marbæk/St. Rørbæk og for generelt at udveksle data og diskutere DMS-problematikken.

Også en stor tak til planteavlskonsulenterne Maren Korsgaard (Københavns Universitet, Institut for Plante- og Miljøvidenskab) og Dan Haunstrup (HortiAdvice) for at lade sig interviewe omkring anvendelsen af Euparen indenfor avl af frugt og bær tilbage i tiden.

Tak til Ib Storm og Sommerbyen Brøndgården, for stor imødekommenhed ift. at bore og foretage diverse undersøgelser i deres kolonihaveforening og tak til de beboere, som lod os udtage jordprøver i deres haver og interviewe om, hvilke produkter de har anvendt på deres facader. Ligeledes tak til Henning Madsen, ejer af den tidligere jordbærmark v. Havdrup/Solrød for diverse oplysninger om marken og for tilladelse til at udtage jordprøver.

Projektet har været fulgt og kommenteret af en følgegruppe under Miljøstyrelsen. Følgende medlemmer af følgegruppen har kommenteret første udkast af rapporten: Bjarne Strobel (Københavns Universitet), Signe Bonde Rasmussen (MST), Nanna Linn Jensen (MST) og Helle Rüz Hansen (MST)

Christian N. Albers

1.1 Forkortelser anvendt i rapporten

1,2,4-trz	1,2,4-triazol, 1 <i>H</i> -1,2,4-triazol (CAS-nr. 288-88-0)
AcN	Acetonitril
BBR	Det danske Bygnings og Bolig Register
CFC	Chlorofluorocarbon, miljøfremmede stoffer anvendt til grundvandsdatering
DFOP	Double first-order in parallel, nedbrydningskinetik med to parallelle rater
DMS	<i>N,N</i> -dimethylsulfamid (CAS-Nr. 3984-14-3)
DMSA	<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N'</i> -phenylsulfamide (CAS-nr. 4710-17-2)
DMST	<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N'</i> -p-tolylsulfamide (CAS-nr. 66840-71-9)
DT ₅₀	Dissipation time 50, Tiden til 50% fjernelse af f.eks. et pesticid i jord
ECHA	European Chemicals Agency, kemikalieagenturet i EU
EFSA	European Food Safety Agency, Den Europæiske Fødevarerikkerhedsautoritet
GRUMO	Den landsdækkende grundvandsovervågning
HF	Haveforening
LOD	Detektionsgrænse
LOQ	Kvantifikationsgrænse
ME	Mean error - mål for middelfvigelsen i modellen
MeOH	Methanol
MQ-vand	Milli-Q-vand, Ultrarent vand
M.u.t.	Meter under terræn (dybdeangivelse for prøvetagning)
NOVANA	Det Nationale Overvågningsprogram for Vandmiljø og Natur
PE	Polyethylen
PPDB	Pesticide Properties Database (http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/)
PPZ	Propiconazol (CAS-nr. 60207-90-1)
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon
QC/QA	Kvalitetskontrol/kvalitetssikring
RMS	Root Mean Square - mål for spredningen på afvigelserne i modellen
RPM	Rounds per minute, omdrejninger pr. minut
SFO	Single first-order, første-ordens kinetik
SPE	Fastfaseekstraktion
SPIN	Substances in Preparations in Nordic Countries, fællesnordisk database
TBZ	Tebuconazol (CAS-nr. 107534-96-3)
TLC	Tyndtlagskromatografi
UPLC-MS/MS	Ultra performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry

2. Sammenfatning

I de senere år er der konstateret udbredt forurening med flere pesticidnedbrydningsprodukter i det danske grundvand. To af de stoffer, som er særligt hyppigt forekommende er *N,N*-dimethylsulfamid (DMS) og 1,2,4-triazol. Begge stoffer er nedbrydningsprodukter af fungicider, som udover at have været brugt i jordbruget, sandsynligvis også har haft en betydelig biocid-anvendelse i f.eks. maling og træbeskyttelse. For at vurdere betydningen af de to overordnede anvendelser og for specifikt at undersøge, om anvendelse af svampemidler i maling og træbeskyttelse er tilstrækkeligt til at forårsage udbredt grundvandsforurening, igangsatte GEUS og HOFOR derfor i 2019 forskningsprojektet FungiSource, finansieret under Miljøstyrelsens program for Bekæmpelsesmiddelforskning. I projektet fokuseres på at afklare kilder til DMS-forurening, men vi har også undersøgt et andet fungicidnedbrydningsprodukt, 1,2,4-triazol, som har tilsvarende kilder i både jordbrug og maling/træbeskyttelse.

Undersøgelserne bestod af fire hovedaktiviteter: 1. Kildestyrkeberegninger for to typer areal-anvendelse, hhv. beboelseskvarterer/kolonihaveområder og jordbærmarker/frugtplantager ved detaljerede opgørelser af forbrug, opmålinger af træarealer, etc. 2. Feltundersøgelser i form af niveauspecifikke vand- og jordprøver fra overflade til grundvand i byområder og på tidligere jordbærmarker. 3. Nedbrydnings- og sorptionsforsøg med jord udtaget fra overflade til øverste grundvand. 4. Modellering af nuværende og fremtidig status for DMS i to kildefelter med oplande domineret af hhv. bebyggelse og jordbrug.

Den viden, vi har kunnet fremskaffe omkring forbrug og anvendelse af moderstoffer til DMS og 1,2,4-triazol, viser, at det er meget vanskeligt at skabe sig et overblik tilbage i tiden, især for biocidforbruget. I princippet burde man fra år 2000 kunne få et sammenhængende overblik over mængderne i anvendelser med relevans for udvaskning til grundvandet ved at sammenholde data i Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddelstatistik og data trukket fra SPIN databasen. Virkeligheden er desværre en anden: 1. For det første er der store uoverensstemmelser mellem jordbrugspesticider i SPIN og tilsvarende tal i Miljøstyrelsens salgsstatistik. 2. For det andet var mange træbeskyttelsesanvendelser ikke godkendelsespligtige i Danmark før biociddirektivets ikrafttræden (2012), hvilket betyder, at der er forskel på salgsperioder og solgte mængder mellem Bekæmpelsesmiddelstatistikken og SPIN databasen. 3. For det tredje er der store begrænsninger i data, som er indrapporteret til SPIN pga. svingende datakvalitet. Den overordnede konklusion er dog, at biocidforbruget sandsynligvis langt overgår pesticidforbruget, når vi taler moderstoffer til DMS, mens det modsatte er tilfældet for 1,2,4-triazol.

Feltundersøgelserne blev foretaget i to forskellige bylokaliteter (et kolonihaveområde ved Ballerup og et bykvarter med blandet bebyggelse i Hvidovre) og to forskellige jordbrugslokaliteter (Havdrup og Marbæk), som begge er forhenværende jordbærmarker. De to bylokaliteter formodes at repræsentere hhv. et "Worst-case"-byområde med mange træhuse (kolonihaveområde i Agerup vest for Ballerup) og et typisk dansk byområde, præget af parcelhuse og med indslag af rækkehuse og etageboliger (Hvidovre By).

Undersøgelserne viser meget tydeligt, at byområder er en betydelig kilde til grundvandsforurening. Koncentrationen i grundvandet ligger typisk omkring 0,2 µg/L under Hvidovre By og 2-4 gange højere under det undersøgte kolonihaveområde. I begge områder er den eneste større sandsynlige DMS-kilde anvendelse af tolylfluanid og dichlofluanid i træbeskyttelse og maling til udendørs træværk. Forskellen i koncentration mellem de to områder stemte overens med opmålinger af træareal i områder domineret af hhv. parcelhuse (0,1-0,2 m² behandlet træ pr. m² grundareal) og af kolonihavehuse (0,32 m² behandlet træ pr. m² grundareal). Der må altså for-

ventes lignende DMS-koncentrationer (0,1-1 µg/L) under danske byområder generelt, medmindre der ikke dannes grundvand i området eller grundvandet er dannet før anvendelsen af tolylfluamid og dichlofluamid blev udbredt. På trods af udfasningen af tolylfluamid frem mod år 2015 var der i år 2021 fortsat afvaskning af DMST og DMSA fra huse og fortsat nedsivning af DMS over 0,1 µg/L fra de øverste jordlag. Selvom anvendelsen af moderstoffer er stoppet, må der altså forventes en fortsat påvirkning fra biocidbrug i byområder i forhold til DMS-forurening. Hvor lang tid denne påvirkning vil fortsætte, er vanskeligt at vurdere, da den kan skyldes flere forhold.

1,2,4-triazol findes også i såvel drænvand som grundvand under byområder. Koncentrationen er noget lavere end for DMS, til trods for fortsat brug og højere koncentrationer af moderstoffer i jordprøver fra kolonihaveområdet. Der er altså utvivlsomt et bidrag af 1,2,4-triazol til det øverste grundvand fra biocidanvendelse, men bidraget ser ud til at være væsentligt mindre end for DMS og vil næppe i sig selv skabe større udfordringer i forhold til den nuværende grænseværdi på 0,1 µg/L. Der er dog flere forskellige kilder til 1,2,4-triazol i grundvandet, og et bidrag fra biocider må altså indregnes i det samlede bidrag.

På to lokaliteter, hvor der tidligere har været dyrket jordbær, kan anvendelse af tolylfluamid/dichlofluamid bekræftes enten på baggrund af fortsatte spor af moderstoffer i overjorden (begge lokaliteter) eller på baggrund af interviews med tidligere jordbæravlere (Havdrup-lokaliteten). En fortsat mindre nedsivning af DMS omkring eller lidt over grænseværdien i drikkevand kan på begge lokaliteter observeres mindst 14 år efter stop for anvendelse af tolylfluamid. I forbindelse med anvendelsen af tolylfluamid har koncentrationen af DMS i det nedsivende vand sandsynligvis været mange gange større, hvilket passer med de observerede koncentrationer i grundvand nedstrøms tidligere jordbærmarker på lokaliteten ved Marbæk (op til 5-10 µg/L i områder, som ikke ser ud til at være påvirket af punktkilder). Koncentrationer i den størrelsesorden er også særdeles realistisk i forhold til udsprøjtede mængder af tolylfluamid på jordbærmarker, som vi vurderer, vil kunne forårsage realistiske kildestyrker af DMS omkring 0,25 kg/ha/år svarende til ca. 80 µg/L DMS i det nedsivende vand.

Det kan således konkluderes, at grundvandskoncentrationer på over 1 µg/L DMS næppe kan skyldes biocidpåvirkning fra huse, men må indikere en pesticidkilde, enten i form af regelret anvendelse i frugt/bær eller i form af punktkilder. Hvorvidt 1,2,4-triazol udgør en trussel for grundvandet under landbrugsjord kan ikke konkluderes på baggrund af projektets undersøgelser, som ikke har fokuseret på at besvare dette spørgsmål.

Vores nedbrydningsforsøg har bekræftet, at både tolylfluamid og dichlofluamid er potentielle kilder til DMS via deres hydrolyseprodukter DMST og DMSA. Mens nedbrydningen fra moderstof til hydrolyseprodukt er meget hurtig og uafhængig af biologisk aktivitet, er den videre nedbrydning af DMST og DMSA i overjord til DMS ligeledes hurtig, men sandsynligvis betinget af mikrobiel aktivitet, da steriliserede prøver ikke dannede DMS. Omdannelsesprocenten til DMS er større for tolylfluamid/DMST (ca. 50%) end for dichlofluamid/DMSA (ca. 10%) om end dichlofluamid/DMSA kun blev testet i en enkelt jord.

DMS er betydeligt mere stabilt, men nedbrydes forholdsvis hurtigt i overjord (DT_{50} fra 63-494 dage v. 10°C). DT_{50} -værdierne fra vores studie stemmer nogenlunde overens med værdierne fra Dalkmann m.fl. (2012) og ECHA (2009), men ikke med studiet i ECHA (2016), som er den værdi (1325 dage v. 12°C), der ofte fremhæves. Nedbrydningen af DMS ser ud til at være mikrobielt betinget, da steriliserede prøver ikke nedbrød DMS. Så længe der er ilt til stede, ser DMS også ud til at nedbrydes i jord udtaget fra umættet zone under A-horisonten, om end hastigheden er ca. 10 gange langsommere end i overjorden (DT_{50} fra 653-2990 dage). Usikkerheden på disse værdier er stor. I underjord og grundvandssediment uden ilt kunne der ikke detekteres nedbrydning af DMS. Stor variation i datapunkter gør det dog umuligt at detektere en

mindre nedbrydning på f.eks. 10% pr. år, om end en sådan nedbrydning ville have stor betydning for varigheden af DMS-forureninger.

Udover tolylfluamid og dichlofluamid, har vi via laboratorieforsøg vist, at svampemidlet cyazofamid kan nedbrydes til DMS. Selvom omdannelsesprocenten af cyazofamid til DMS ser ud til at være langt lavere end for tolylfluamid og dichlofluamid, så bør pesticid-anvendelsen af cyazofamid (anvendt siden 2004, fortrinsvist på kartoffelmarker) tages i betragtning som mulig kilde til DMS i grundvandet.

1,2,4-triazol nedbrydes generelt hurtigere end DMS, særligt i jord udtaget under A-horisonten. 1,2,4-triazol nedbrydes hurtigst i overjorden, men nedbrydningen kan også gå ret hurtigt i underjord og kan endda foregå under iltfrie forhold i grundvandssediment, hvor stoffet tilsyneladende kun nedbrydes og ikke mineraliseres. På den baggrund er det sandsynligt, at nedbrydning er medvirkende årsag til, at den nedsivende 1,2,4-triazol ikke detekteres i iltfrit grundvand under de undersøgte by- og landbrugslokaliteter. 1,2,4-triazol sorberede dog også i mange forskellige jorde, sandsynligvis hovedsageligt styret af lerindhold, hvorimod DMS ikke sorberede i de undersøgte jordtyper. Både nedbrydning og sorption kan altså have en betydning for 1,2,4-triazols skæbne i underjord og grundvandssediment.

Vi har opstillet et koncept, som ser ud til at kunne forudsige DMS-koncentrationer i grundvandet under byområder. Modellering af DMS-forekomst i grundvandet under et byområde (HOFOR Kildeområde XI) viste således god overensstemmelse med observerede koncentrationer, og en forventet varighed af DMS over den nuværende kravværdi i det indvundne vand frem til et sted mellem midten af 2040'erne og starten af 2070'erne på den pågældende kildeplads afhængigt af model-scenarie. Modellering af DMS-forekomst i grundvandet under et jordbrugsområde (oplandet til Havdrup Kildeplads) viste ligeledes god overensstemmelse med formodede bidrag fra nærliggende småbyer, men ramte til gengæld langt fra observerede koncentrationer, når det gælder påvirkning fra frugt- og bæravl. Dette afspejler sandsynligvis stor variation i frugt-/bær-avlernes anvendelse af tolylfluamid-holdige svampemidler. Eksemplet fra Havdrup Kildeplads viser en vigtig pointe, nemlig at der også i jordbrugsområder i nogle tilfælde kan være målbar DMS, som stammer fra mindre byer i oplandet.

3. English summary

Since 2018, Danish water utilities have had to acknowledge a widespread contamination of abstracted groundwater with *N,N*-dimethylsulfamide (DMS), a degradation product from certain fungicides, which have been used in agriculture (pesticidal use) as well as in paint and wood protection products (biocidal use). To clarify the importance of pesticide vs biocide and specifically if the biocidal use of fungicides is sufficient to cause a widespread pollution of groundwater, in 2019 GEUS and HOFOR initiated the FungiSource research project funded under the Danish Environmental Protection Agency's program for Pesticide Research. The focus of the project is to clarify sources of DMS pollution, but we have also investigated another compound, 1,2,4-triazole, which has similar sources in both agriculture and paint/wood protection products.

The investigations consisted of four main activities; 1. Calculations of source strengths for two types of land use, urban areas/allotments and strawberry fields/orchards, respectively by detailed inventories of use areas and consumption, measurements of wood areas, etc. 2. Field surveys consisting of level specific water and soil samples from surface to groundwater in urban areas and in former strawberry fields. 3. Degradation and sorption experiments with soil extracted from surface to the upper groundwater. 4. Modelling of the present and future status of DMS in two abstraction areas with catchment areas dominated by houses and agriculture, respectively.

The knowledge we have been able to acquire about the consumption and use of parent substances for DMS and 1,2,4-triazole shows that it is very difficult to create an overview back in time, especially for biocide consumption. In principle, from the year 2000 it should be possible to get a coherent overview of the quantities in applications with relevance for leaching into the groundwater by comparing data in the Danish Environmental Protection Agency's pesticide statistics and data drawn from the SPIN database. Unfortunately, the reality is different. Firstly, there are large discrepancies between agricultural pesticides in SPIN and corresponding figures in the sales statistics. Secondly, many wood protection applications were not subject to approval in Denmark before the biocide directive came into force (2012), which means that there is a difference in sales periods and quantities sold between the pesticide statistics and the SPIN database. Thirdly, there are major limitations in the data reported to SPIN due to fluctuating data quality. However, the general conclusion is that the biocide consumption probably far exceeds the pesticide consumption when we talk about parent substances for DMS, while the opposite is the case for 1,2,4-triazole.

The field studies show very clearly that urban areas are a significant source of groundwater pollution. The concentration in the groundwater is typically around 0.2 µg/L below Hvidovre By and 2-4 times higher below the studied allotment area. In both areas, the only major probable source of DMS is the use of tolylfluanid and dichlofluanid in wood protection products and paint for outdoor wood, and the difference in concentration was reasonably consistent with measurements of wood area in areas dominated by detached and terraced houses and allotment houses. Similar DMS concentrations (0.1-1 µg/L) must therefore be expected below Danish urban areas in general unless the groundwater was formed before the use of tolylfluanid and dichlofluanid became widespread. Despite the phasing out of tolylfluanid up to the year 2015, houses still gave off DMST and DMSA and DMS still leached from the upper soil layers in concentrations above 0.1 µg/L in year 2021. Although the use of parent substances has stopped, a continued impact from biocide use in urban areas in relation to DMS pollution must therefore be expected. How long this impact will continue is difficult to assess, as it may be due to several factors.

1,2,4-triazole is also found in both drainage water and groundwater below urban areas. The concentration is, however, somewhat lower than for DMS, despite continued use and higher concentrations of parent substances in soil samples from the allotment area. There is thus undoubtedly a contribution of 1,2,4-triazole to the upper groundwater from biocidal use, but the contribution appears to be significantly smaller than for DMS and will hardly in itself create major challenges in relation to the current guideline value of 0.1 µg/L. However, there are several different sources of 1,2,4-triazole in the groundwater, and a contribution from biocides must be included in the total contribution.

At two former strawberries fields, the use of tolylfluanid/dichlofluanid was confirmed either on the basis of continued traces of parent substances in the topsoil (both sites) or on the basis of interviews with former strawberry growers (the Havdrup site). A continued minor leaching of DMS around or slightly above the guideline value for drinking water can be observed at both locations at least 14 years after the use of tolylfluanid has stopped. However, in connection with the use of tolylfluanid, the concentration of DMS in the seeping water has probably been many times greater, which fits with the observed concentrations in groundwater downstream of former strawberry fields at the site at Marbæk (up to 5-10 µg/L in areas that do not appear to be influenced by point sources). Concentrations in that order of magnitude are also very realistic in relation to sprayed amounts of tolylfluanid on strawberry fields, which we estimate could cause realistic source strengths of DMS around 0.25 kg/ha/year, corresponding to approx. 80 µg/L DMS in the seeping water.

Thus, it can be concluded that groundwater concentrations above 1 µg/L DMS can hardly be due to biocidal use on houses, but must indicate a pesticide source, either in the form of regular use in fruit/berries or in the form of point sources. Whether 1,2,4-triazole poses a threat to the groundwater under agricultural land cannot be concluded on the basis of the project's investigations, which have not focused on answering this question.

Our degradation experiments have confirmed that both tolylfluanid and dichlofluanid are potential sources of DMS via their hydrolysis products DMST and DMSA. While the breakdown from parent substance to hydrolysis product is very fast and independent of biological activity, the further breakdown of DMST and DMSA in topsoil to DMS is also fast, but probably due to microbial activity, as sterilized samples did not form DMS. The percental conversion to DMS seems to be greater for tolylfluanid/DMST (about 50%) than for dichlofluanid/DMSA (about 10%).

DMS is considerably more stable but breaks down relatively quickly in the topsoil (DT₅₀ from 63-494 days). The DT₅₀ values from our study agree reasonably with the values from Dalkmann et al. (2012) and ECHA (2009), but not with the study in ECHA (2016) (1325 days at 12°C). The degradation of DMS appears to be microbially dependent, as sterilized samples did not degrade DMS. If oxygen is present, DMS also appears to degrade in soil sampled from the unsaturated zone below the A-horizon, although the rate is approximately 10 times slower than in the topsoil (DT₅₀ from 653-2990 days). However, the uncertainty of these values is large. In subsoil and groundwater sediment without oxygen, no degradation of DMS could be detected. Large variation in data points, however, makes it impossible to detect a smaller breakdown of e.g. 10% per year, although such degradation would have a major impact on the duration of DMS contamination.

In addition to tolylfluanid and dichlofluanid, we have shown via laboratory experiments that the fungicide cyazofamid can be broken down to DMS. Although the conversion rate of cyazofamid to DMS appears to be much lower than that of tolylfluanid and dichlofluanid, the pesticide use of cyazofamid should be considered a possible source of DMS in groundwater. 1,2,4-triazole generally breaks down faster than DMS, especially in soil sampled below the A-horizon. 1,2,4-triazole does break down fastest in the surface, but the breakdown can also

take place quite quickly in the subsoil and can even take place under anaerobic conditions in groundwater sediment, where the compound apparently only breaks down and is not mineralized. On that basis, it is likely that decomposition is a contributing factor to the fact that the leaching 1,2,4-triazole is not detected in oxygen-free groundwater under the investigated urban and agricultural locations. However, 1,2,4-triazole also adsorbed in many different soils, probably mainly controlled by clay content, whereas DMS did not adsorb to the studied soil types. Both decomposition and sorption can therefore have an impact on the fate of 1,2,4-triazole in subsoil and groundwater sediment.

We have set up a concept which seems to be able to predict DMS concentrations in groundwater below residential areas. Modeling of DMS occurrence in the groundwater below an urban area (HOFOR Source area XI) thus showed good agreement with observed concentrations, and an expected duration of DMS above the current guideline value in the extracted water until somewhere between the mid-2040s and the beginning of 2070s at the modeled source area depending on the model scenario. Modeling of DMS occurrence in the groundwater below an agricultural area (catchment to Havdrup Source area) also showed good agreement with presumed contributions from nearby small towns, but on the other hand fell far short of observed concentrations when it comes to influence from fruit and berry growing. This probably reflects great variation in fruit/berry growers' use of fungicides containing tolylfluand. The example from the Havdrup Source area shows an important point, namely that even in agricultural areas there can in some cases be measurable DMS, which originates from smaller towns in the catchment area.

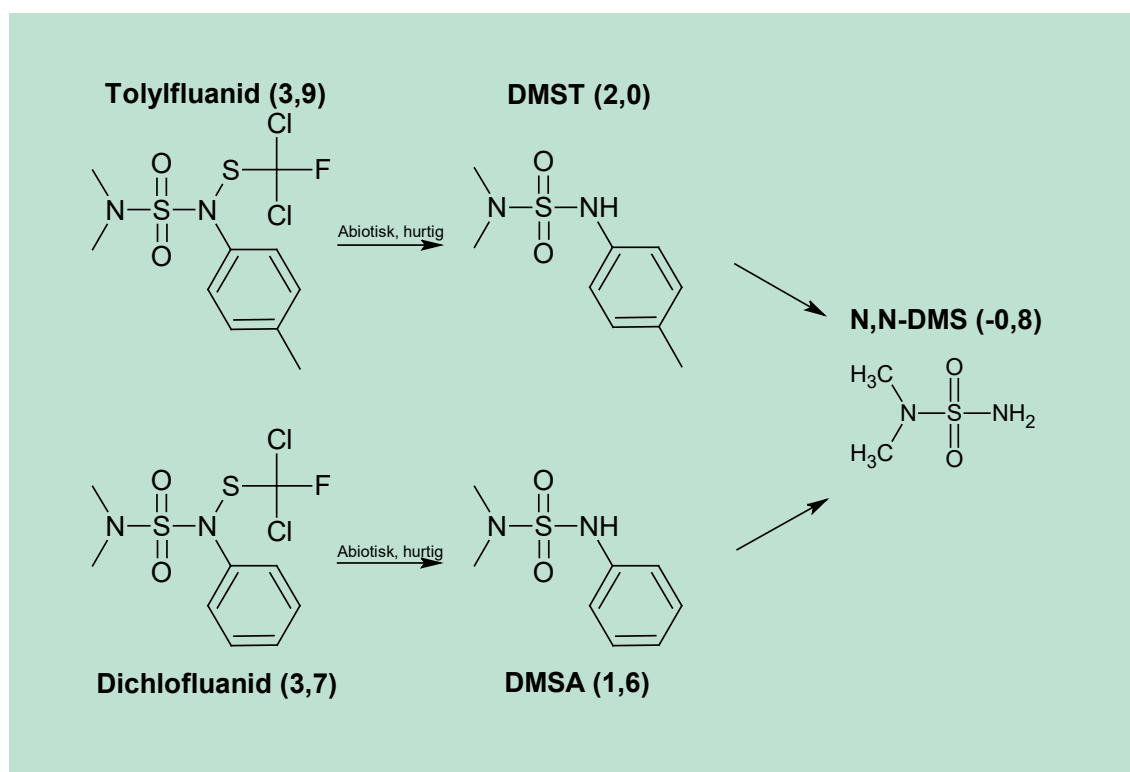
4. Introduktion og baggrund for projektet

En række bekæmpelsesmidler har udover anvendelse som pesticid i jordbruget også en biocidanvendelse, f.eks. i maling og træbeskyttelsesmidler. Biocidanvendelse har hidtil i høj grad været ignoreret som potentiel kilde til udbredt forurening af grundvandet. De senere års fund af nedbrydningsproduktet DMS har imidlertid sat spørgsmålstegn ved dette og dannet udgangspunkt for FungiSource-projektet, hvor vi udreder kilder til forurening med DMS og 1,2,4-triazol og forsøger at estimere varigheden af grundvandsforurening med DMS.

I de senere år er der konstateret udbredt forurening med flere pesticidnedbrydningsprodukter i det danske grundvand (Thorling m.fl., 2021). To af de stoffer, som er særligt hyppigt forekommende er *N,N*-dimethylsulfamid (DMS) og 1,2,4-triazol. Begge stoffer er nedbrydningsprodukter af fungicider, som udover at have været brugt i jordbruget, sandsynligvis også har haft en betydelig biocidanvendelse i f.eks. maling og træbeskyttelse. Udgangspunktet for projektet var derfor at undersøge de forskellige kilder til de to stoffer og om muligt kvantificere, hvilke kilder der har haft størst betydning ift. grundvandsforurening.

4.1 *N,N*-dimethylsulfamid (DMS)

DMS er et kendt nedbrydningsprodukt fra de to fungicider tolylfluanid og dichlofluanid (Figur 1), som blev introduceret på verdensmarkedet omkring hhv. år 1971 og 1965. Præcis, hvornår brugen i Danmark startede er svært at sige, men de blev solgt til jordbrugsanvendelse indtil år 2007 og til biocidanvendelse på træværk indtil omkring år 2015 (for detaljeret gennemgang af anvendelse, se kapitel 7.1). Begge fungicider er hydrofobe stoffer, som må forventes at bindes stærkt i overjorde. De er dog også meget ustabile i vandige miljøer, f.eks. har tolylfluanid en halveringstid på blot 29 timer i rent vand ved pH 7 (EFSA, 2005) og både tolylfluanid og dichlofluanid har halveringstider i jord på omkring eller under ét døgn (Scholz, 1988; ECHA 2006). Tolylfluanid og dichlofluanid nedbrydes derfor begge meget hurtigt i jorden til hhv. DMST og DMSA, som er kemisk og hydrolytisk stabile, men via mikrobiologisk nedbrydning omdannes videre til DMS (Figur 1). DMST og DMSA er noget mindre hydrofobe end moderstofferne, men må stadig forventes at sorbere til jorden. Scholz (1988) fandt, at en del af radioaktiviteten i ¹⁴C-mærket tolylfluanid, tilsat til jord, efterfølgende var stærkt bundet til organisk stof. En del af det stærkt bundne ¹⁴C kunne frigives i form af DMST ved ekstra kraftig ekstraktion med stærk syre og acetone. Hvorvidt stærkt bundet DMST efterfølgende vil kunne frigive DMS blev ikke undersøgt, men det virker ikke usandsynligt enten i forbindelse med en langsom desorption af DMST og efterfølgende omdannelse eller i forbindelse med exo-enzymatisk aktivitet, særligt hvis det er den aromatiske gruppe i DMST, som er bundet til jorden, da denne ikke behøver at blive frigivet, for at der kan frigives DMS.



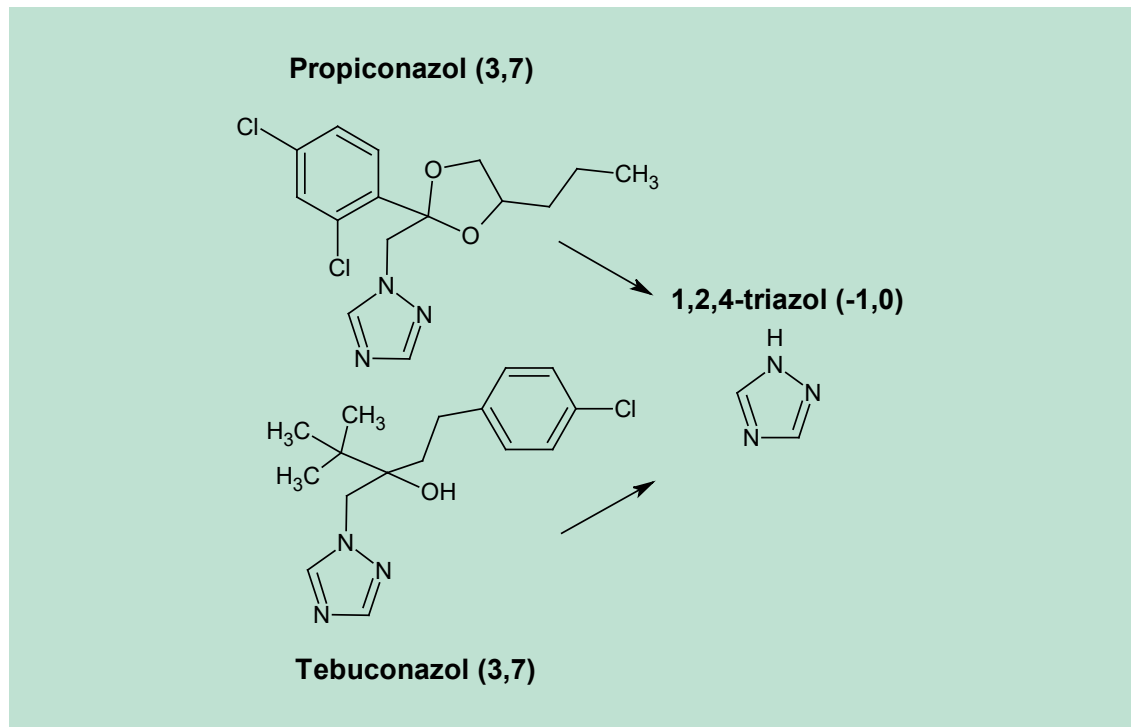
FIGUR 1. Kemisk struktur af DMS og dets to kendte moderstoffer og overordnet nedbrydningsvej til DMS. Begge moderstoffer er særdeles ustabile i vandige miljøer og omdannes hurtigt til intermediate DMST og DMSA. Hydrofobicitet, i form af log P (log K_{ow} ved pH 7) er angivet i parentes.

DMS blev første gang fundet udbredt i grundvand og overfladevand i Tyskland i 2006 og det blev samtidig konstateret, at stoffet kunne omdannes til det kræftfremkaldende stof n-nitrosodimethylamin (NDMA) i forbindelse med oxidativ vandbehandling (Schmidt og Brauch, 2008). I Danmark begyndte man først at undersøge grundvandet for indhold af DMS i 2018, og det stod hurtigt klart, at stoffet er særdeles udbredt i både terrænnære monitoringsboringer og i vandværkernes dybere indtag. Seneste opgørelse af vandværkernes boringskontrol viser fund i 33% af vandforsyningsindtagene og overskridelse i 9%, hvilket gør stoffet til det hyppigst fundne (Thorling m.fl., 2021). Geografisk er der fund over hele landet, men overskridelser ses især i Hovedstadsområdet og på Fyn. De mange overskridelser i Hovedstadsområdet kunne tyde på en bykilde (biocidkilde), mens den store geografiske spredning af fund og de mange overskridelser på Fyn i højere grad tyder på en jordbrugskilde (pesticidkilde). Udenlandske studier har vist, at svampebekæmpelse med tolyfluanid i frugt- og bæravl kan føre til koncentrationer af DMS i grundvand, som langt overstiger det danske drikkevandskriterium på 0,1 µg/L (Farlin og Gallé, 2020; Herrmann og Sur, 2021). Der er til gengæld ikke nogen studier, som har undersøgt, om DMS fra biocidanvendelse kan føre til grundvandsforurening. Modelberegninger i forbindelse med godkendelse af tolyfluanid som biocid indikerede dog, at DMS kunne nedsive i koncentrationer større end 0,1 µg/L i 8 ud af 9 model-scenarier (ECHA, 2016).

DMS er et særdeles polært stof, som ifølge godkendelsesdokumenter ikke sorberer detekterbart til jord (ECHA, 2016). DMS er dermed også vanskeligt at fjerne med aktiv kul i forbindelse med eventuel vandrensning (Schmidt og Brauch, 2008, Konradt m.fl., 2021). Nedbrydningsforsøg i overjord har i ét studie indikeret, at DMS er meget persistent, med DT_{50} -værdi på flere år (ECHA, 2016), mens et andet studie fandt en noget mindre persistens med DT_{50} -værdier på 41-140 dage (Dalkmann m.fl., 2012). Hvorvidt DMS nedbrydes i underjord eller grundvands sediment og afhængigheden af redox-forhold er ikke undersøgt.

4.2 1,2,4-triazol

1,2,4-triazol er et kendt nedbrydningsprodukt fra en række fungicider, som anvendes til både sprøjtning og frøbejdsning i jordbruget. To af disse (propiconazol og tebuconazol, se Figur 2), er også i anvendelse som biocid i f.eks. maling og træbeskyttelse. Både propiconazol og tebuconazol er hydrofobe, kemisk stabile i jordmiljøet og kan genfindes i jord mange år efter sprøjtning (Johnsen m.fl., 2022).



FIGUR 2. . Kemisk struktur af 1,2,4-triazol og to af dets kendte moderstoffer, som begge har haft anvendelse i jordbrug og som biocid. Hydrofobicitet, i form af log P (log K_{ow} ved pH 7) er angivet i parentes.

1,2,4-triazol er særdeles udbredt i de danske grundvandsmoniteringsboringer under NOVANA-programmet med fund i ca. 20% af indtagene og overskridelse i ca. 6% (Thorling m.fl., 2021). Stoffet er dog langt mindre udbredt i de almene vandforsynings drikkevandsboringer, med fund i kun ca. 1% og ingen overskridelser. Årsagen til denne store forskel mellem de to typer grundvandsboringer er pt. ikke kendt (Thorling m.fl., 2021).

1,2,4-triazol er et særdeles polært stof, som dog er fundet at have en målbar sorption til overjord med fordelingskoefficienter på 0,7-0,8 (EFSA, 2014; EFSA, 2017). Nedbrydning af 1,2,4-triazol i jord er ikke velundersøgt, men i forbindelse med godkendelsen af moderstoffer til 1,2,4-triazol, er stoffet fundet at være forholdsvis letnedbrydeligt med DT_{50} -værdier i overjord på 1-2 uger (EFSA, 2014; EFSA, 2017). Hvorvidt 1,2,4-triazol nedbrydes i underjord eller grundvandssediment og afhængigheden af redox-forhold er ikke undersøgt.

4.3 Hypoteser, som undersøges i projektet

For at vurdere størrelsen af udfordringen med grundvandsforurening med DMS og 1,2,4-triazol er det for det første vigtigt at kende de potentielle kilder til grundvandsforurening og ikke mindst de individuelle kilders relative størrelse. Derudover er skæbnen af stofferne, når først de har nået grundvandet, helt central for at vurdere varigheden af forureningen, hvilket igen er centralt for vandforsyninger, der skal tage stilling til f.eks. vandrensning eller etablering af nye vandforsyningsboringer. På baggrund af den ret begrænsede viden om DMS og 1,2,4-triazol, både hvad angår kilder og skæbne (se ovenfor), opstillede vi ved igangsætning af projektet en

række arbejdshypoteser, som har dannet grundlag for de mange forskelligartede undersøgelser, vi har foretaget:

- i. Den udbredte grundvandsforurening med DMS og 1,2,4-triazol skyldes to meget forskellige kilder; pesticidanvendelse i jordbrug og biocidanvendelse i produkter til beskyttelse og maling af træ. I bebyggede områder med høj tæthed af træfacader kan derfor forventes problematiske koncentrationer af de to stoffer alene på baggrund af biocidanvendelse af deres moderstoffer.
- ii. DMS og 1,2,4-triazol nedsiver hurtigt efter dannelse pga. lille tendens til at adsorbere til jordpartikler, mens moderstoffer kan akkumuleres i overjord og forårsage fortsat nedsivning af DMS og 1,2,4-triazol over lang tid. Der vil derfor fortsat kunne ses nedsivning af DMS på marker, selvom dets moderstoffer ikke har været anvendt i mere end 10 år.
- iii. Nedbrydning af DMS og 1,2,4-triazol vil være langsom eller fraværende i underjord og grundvandssediment, især under anoxiske forhold. Dette forhold, kombineret med lav sorption og kontinuert dannelse, kan resultere i, at den nuværende udbredte grundvandsforurening med især DMS vil være langvarig.

For at be- eller afkræfte ovenstående hypoteser igangsatte vi en række forskellige aktiviteter, som overordnet kunne opdeles i fire hovedaktiviteter, som dog langt hen af vejen var integrerede og afhængige af hinanden:

1. Beregning af kildestyrker for to typer arealanvendelse, hhv. beboelseskvarterer/kolonihave-områder og jordbærmarker/frugtplantager ved detaljerede opgørelser af forbrug, interviews, opmålinger af træarealer, etc.
2. Feltundersøgelser i form af niveauspecifikke vand- og jordprøver fra overflade til grundvand i byområder og på tidligere jordbærmarker.
3. Nedbrydnings- og sorptionsforsøg med jord udtaget fra overflade til øverste grundvand.
4. Modellering af nuværende og fremtidig status for DMS i to kildefelter med oplande domineret af hhv. bebyggelse og jordbrug.

Alle hovedaktiviteter har fokuseret på udvalgte feltlokaliteter, som igen blev udvalgt på baggrund af forekomst af DMS i indvundet grundvand omkring eller over de gældende kravværdier. Hovedaktivitet 1 har dog også haft et mere generelt fokus på danske forhold, særligt hvad angår anvendelsesområder og -mængder for moderstoffer til DMS og 1,2,4-triazol, ligesom vi generelt har forsøgt at sætte undersøgelsesresultaterne i relief til de typiske forhold i Danmark.

5. Forsøgslokaliteter

Vi har undersøgt to overordnede lokalitetstyper: Bylokaliteter og jordbrugslokaliteter. Vi har undersøgt to forskellig bylokaliteter (et kolonihaveområde ved Ballerup og et bykvarter med blandet bebyggelse i Hvidovre). Vi har ligeledes undersøgt to forskellige jordbrugslokaliteter, som begge er forhenværende jordbærmarker.

5.1 Bylokaliteter

De to by-lokaliteter formodes at repræsentere hhv. et "Worst-case"-byområde med mange træhuse (kolonihaveområdet ved Ballerup) og et typisk dansk byområde, præget af parcelhuse og med indslag af rækkehuse og etageboliger (Hvidovre By).

5.1.1 Kolonihaver ved Ballerup

Vest for Ballerup ligger Danmarks største kolonihaveområde med flere tusinde kolonihavehuse. Vi valgte området som et potentielt "worst-case"-byområde på grund af de mange maledede træhuse. Det meste af området overgik fra jordbrug til kolonihaver i løbet af få år omkring år 1970. Risikoen for at tolylfluamid eller dichlofluamid har været anvendt som svampemiddel i frugt, bær eller gartneri i området er derfor meget lille. Geologien i området er moræneler oven på et sandlag efterfulgt af endnu et lag moræneler og dernæst fra ca. 15 meters dybde et kalkmagasin, hvorfra grundvandet indvindes. Områdets vandspejl ligger i ca. 5 meters dybde. I den nordlige del af kolonihaveområdet har Hovedstadsområdets Forsyningsselskab (HOFOR) fire drikkevandsboringer (Kilde XI), som er forurenede med DMS, se Figur 3.



FIGUR 3. Kolonihaveområdet vest for Ballerup med angivelse af de forskellige kolonihaveforeninger og omtrentligt tidspunkt for etablering af kolonihavehuse. Den stiplede hvide linje angiver kolonihaveområdets udbredelse. HOFORs fire indvindingsboringer med koncentration af DMS (i år 2018) er angivet. Efterfølgende prøvetagninger viser samme koncentrationsniveau i indvindingsboringerne frem til år 2022.

I kolonihaveområdet har vi taget en række prøver, som kan inddeles i fem hovedtyper:

- Vandprøver fra facader/plankeværk (afskylning - kvalitativ analyse) (24 haver)
- Jordprøver langs facader/plankeværk (24 haver)
- Vandprøver fra gamle markdræn (5 prøvetaget – kun 2 viste sig rent faktisk at være lokale dræn)
- Vandprøver fra eksisterende grundvandsboringer (tre terrænnære samt fire indvindingsboringer)
- Vandprøver fra en række dybder i rammeboringer (3 boringer)

Placering af de forskellige prøvetyper i området ses af Figur 4.



FIGUR 4. Prøvetagningssteder i kolonihaveområdet vest for Ballerup. Sorte cirkler markerer områder med prøvetagning af jord. Røde krydser angiver prøvetagningssted for gamle markdræn (retning af dræn som identificeret ved TV-inspektion af de første ca. 25 m, er angivet med stiplede linje, men ukendt, hvor langt de går ud i terrænet). Prøver af vand fra selve åerne blev taget opstrøms (-O) og nedstrøms (-N) hver af de to vandløb (blå krydser). Gule krydser angiver grundvandsboringer i sekundært sandmagasin. Ved B3 og B4 er der både prøvetaget fra filtersatte boringer og niveau-specifikke rammeboringer, ved Brøndgården kun rammeboring. Hvide krydser angiver boringer i underliggende kalkmagasin. For de fire indvindingsboringer er DMS-koncentrationen i $\mu\text{g/L}$ i 2018 angivet. Den stiplede hvide linje angiver kolonihaveområdets udbredelse.

5.1.2 Hvidovre by

Den østlige del af Hvidovre kommune blev udvalgt som modelområde. Området er domineret af villakvarterer med indslag af områder med rækkehuse og etagebyggerier. Området gik fra jordbrugsområde til byområde i løbet af især i 1940'erne og 1950'erne, hvilket befolkningsudviklingen i området vidner om (fra knap 1000 i 1920 til ca. 12.000 i 1940 og til ca. 40.000 i 1960, ifølge folketællinger gengivet i Wikipedia). Det betyder også, at der ikke har været egentligt jordbrug i området siden 1960'erne. Der har været en del gartnerier indenfor undersøgelsesområdet, ca. 25 styks, som dog alle var lukket og bebygget i år 2000 og de ser generelt ud til at være lukket senest i 1970'erne (Hvidovre Kommune, 2000). Risikoen for at der har været anvendt tolylfluorid eller dichlofluorid som svampemiddel i frugt/bær/gartneri i området må altså anses som meget lille. Vest for området ligger Avedøre, som har haft aktive gartnerier og egentlig jordbrugsdrift noget senere, og hér vil der være en større risiko for, at der har været anvendelse af de to svampemidler i frugt/bær/gartneri.

Geologien i området er moræneler oven på kalk. Tykkelsen af moræneleret varierer fra 3 til 11 meter. Vandspejlet i området ligger typisk mellem 2-7 m.u.t. HOFOR har siden 2020 analyseret en række indvindings- og monitoringsboringer i området, som stort set alle viser indhold af DMS (typisk fra 0,05 til 0,2 $\mu\text{g/L}$).

Udvælgelse af boringer til undersøgelse for DMS: Der findes en række terrænnære boringer i Hvidovre. De fleste er etableret som pejleboringer af vandforsyningen i Hvidovre (nu del af

HOFOR). Nogle anvendes fortsat som pejleboringer og nogen har ikke længere en anvendelse og står til sløjfning. Vi udvalgte 8 boringer til prøvetagning efter følgende to hovedkriterier:

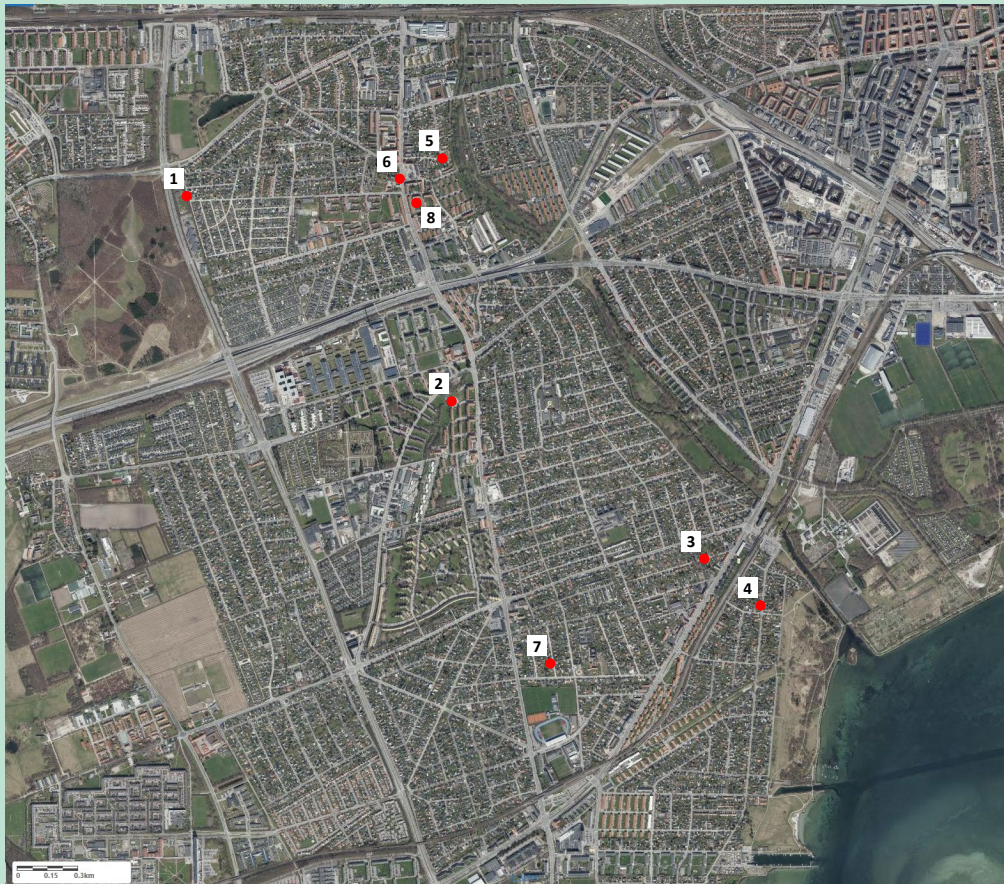
- Filterlængde er maksimalt 5 meter og filter er placeret i øverste del af kalkmagasinet
- Der er større villa- og/eller rækkehuskvarterer i nærområdet (dvs. indenfor et par hundrede meter)
- Der er mindst 1000 m til områder med nylig anvendelse til jordbrug/gartneri

På den baggrund blev otte boringer identificeret, lokaliseret og prøvetaget i marts 2022, Tabel 1.

Tabel 1. Terrænnære boringer i Hvidovre prøvetaget marts 2022. Placering ses på kortet nedenfor.

Nr.	DGU-nr.	Terrænkote (m)	Filtertop (m.u.t.)	Filterbund (m.u.t.)	Vandspejl (m.u.t.)	Nærområde*
1	207.4123	12,2	10	12	6,38	Parcelhuse, skov
2	208.4344	4,3	8,8	10,8	2,89	Etageej., parcelhuse
3	208.1973	5	8,5	13,5	3,83	Parcelhuse, etageej.
4	208.1974	1,7	11	16	1,95	Parcelhuse, strandeng
5	208.3677	3,7	3,5	8,5	2,83	Parcelhuse, rækkehuse, park
6	208.3676	7,4	5,7	10,7	5,76	Kirkegård, etageej., parcelhuse
7	208.1975	8,18	10	15	6,11	Parcelhuse, idrætsanl.
8	208.4356	5,6	5,5	7,5	4,3	Etageej., rækkehuse, parcelhuse

* Nærmeste omgivelser eller mest dominerende bebyggelse i nærområdet er angivet først.



FIGUR 5. Placering af de 8 terrænnære boringer i Hvidovre, som blev undersøgt for indhold af DMS og 1,2,4-triazol

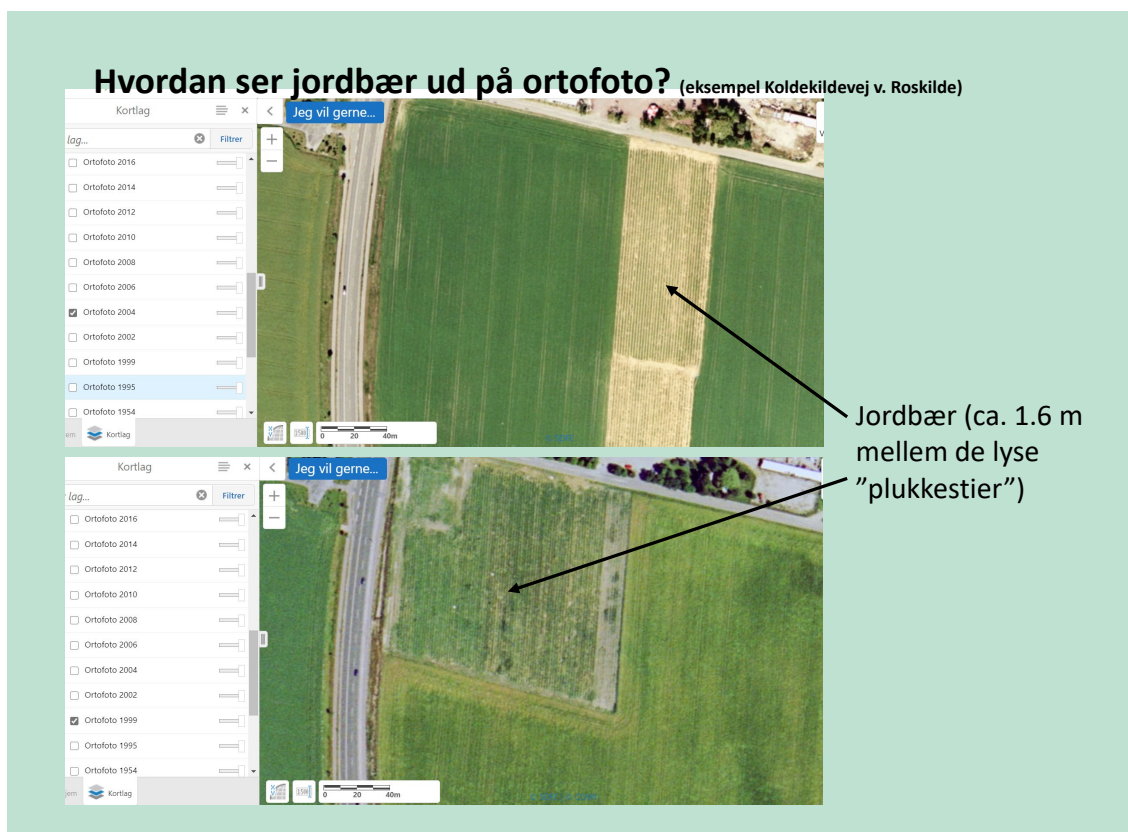
5.2 Jordbrugslokaliteter

5.2.1 Marker ved Havdrup kildeplads

Produkter med tolylfluamid har i Danmark været i anvendelse i forbindelse med dyrkning af frugt og bær indtil år 2007 (se afsnit 7.1.1). Udover interviews med lodsejere er der to muligheder for at indhente oplysninger om bæravl i et område:

- Dataudtræk på jordbrugsstøtte for markblokke (tilgængelig med afgrødeangivelse tilbage til ca. år 2000).
- Gennemgang af luftfotos (f.eks. ortofotos, offentligt tilgængelige gennem arealinformation.miljøportal.dk med skarpe fotos, der muliggør identifikation af f.eks. jordbærmarker for årene 1999, 2002, 2004, 2006, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018, 2020, 2021).

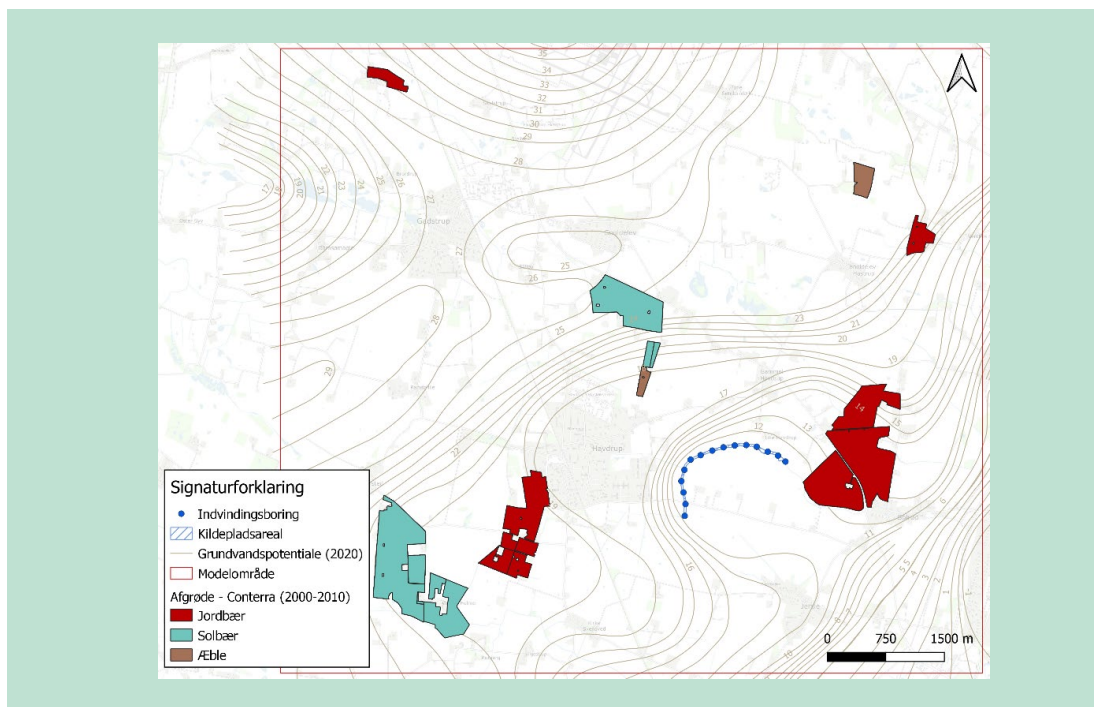
Ulempen ved begge metoder er, at der kun er data tilbage til ca. år 2000. Områder, hvor der har været avl af frugt/bær før årtusindskiftet, er dermed særdeles vanskeligt at identificere. Identifikation ved gennemgang af flyfotos er endvidere et stort arbejde, som i projektet kun var realistisk for mindre områder. Til gengæld mener vi, at det med stor sikkerhed faktisk er muligt at identificere f.eks. jordbærmarker ud fra flyfotos, da jordbær typisk dyrkes ved et par tætte rækker jordbærplanter adskilt af plukkestier, som ligger med ca. 1½ meters afstand. Dette mønster er tydeligt at se, når der zoomes ind på luftfotos med høj opløsning, se Figur 6. Det er endvidere karakteristisk for jordbær dyrkning, at jordbærområderne flytter rundt med få års mellemrum, mens f.eks. bærbuske og frugttræer typisk står på det samme sted i mange år.



FIGUR 6. Eksempel på identifikation af jordbær dyrkning ud fra flyfotos, på et sted, hvor vi véd, at der har været jordbær på pågældende tidspunkter. Det kan, som det ses, se lidt forskelligt ud efter årstid og tid siden etablering, men de lyse "plukkestier" med ca. 1½ m imellem er som regel let genkendelige.

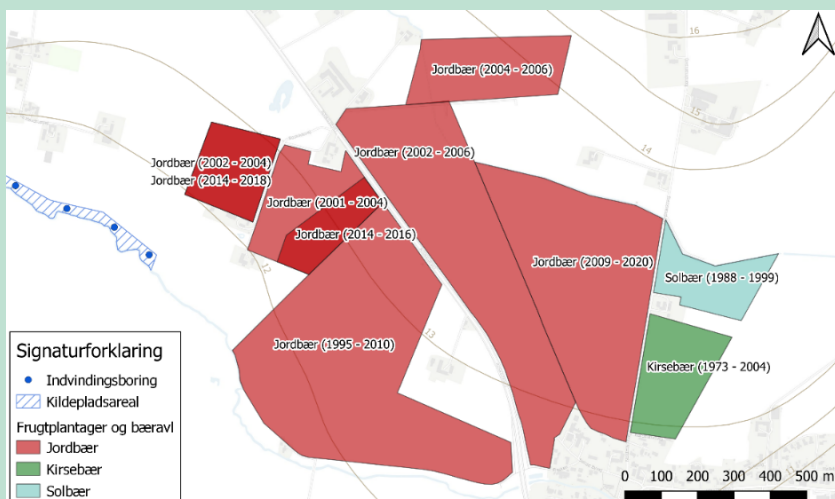
Som en første indikation fik vi firmaet ConTerra Aps til at udtrække, indenfor hvilke arealer ved oplandsområdet for Havdrup kildeplads, der har været ansøgt om hektarstøtte til dyrkning af

forskellige typer frugt/bær i perioden 2000-2010. Som det ses af Figur 7, har der i perioden været anmeldt jordbær dyrkning særligt lige øst for Havdrup kildeplads, men også i et område sydvest for Havdrup By. Endvidere har der været en del dyrkning af solbær og ribs i området.



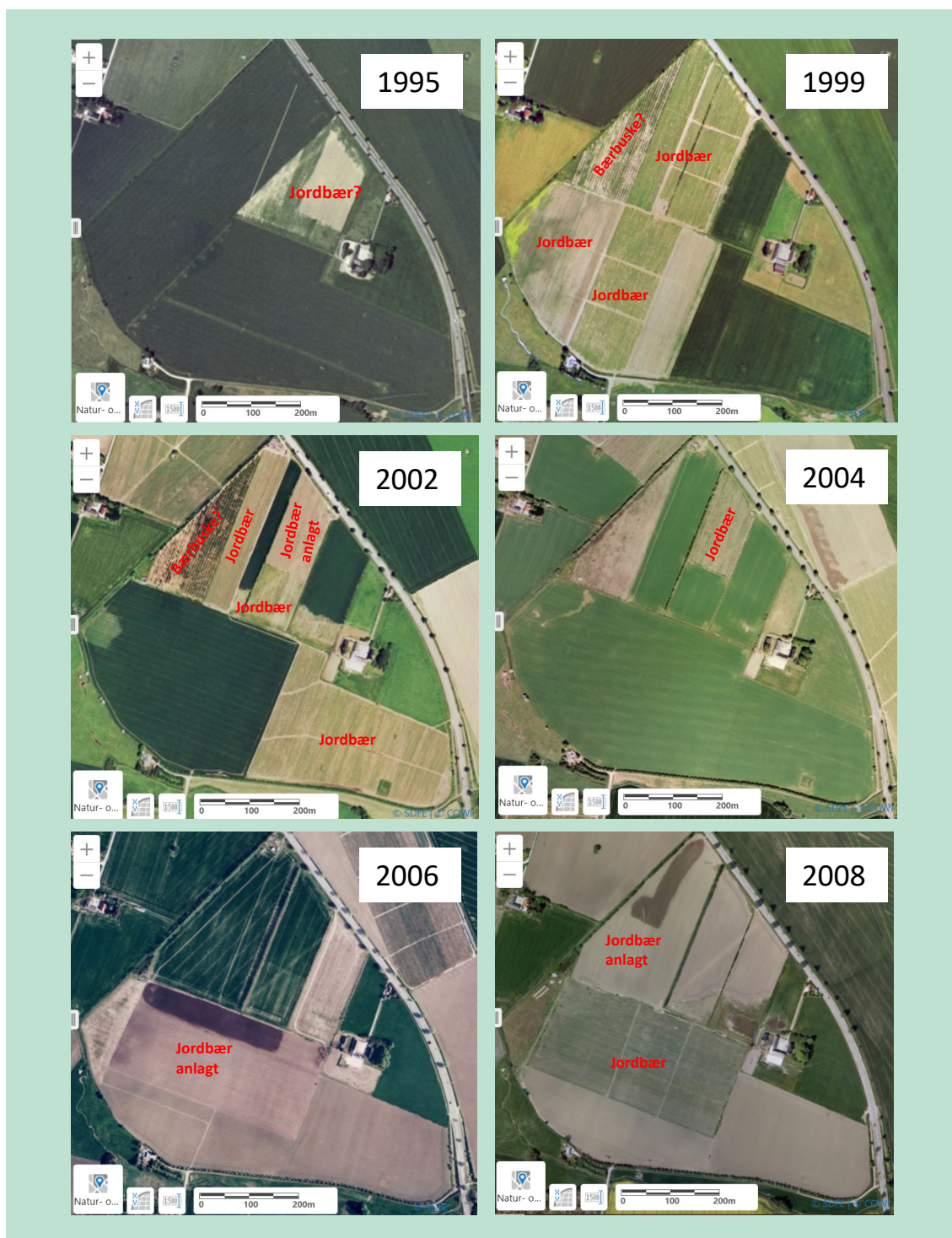
FIGUR 7. Områder omkring HOFORs kildeplads ved Havdrup, hvor der ifølge ConTerra Aps har været ansøgt hektarstøtte til enten jordbær (rød), solbær/ribs (blågrøn) eller æble (brun) indenfor perioden 2000-2008. Før år 2010 er hektarstøtten kun opgjort på blokniveau og det behøver derfor ikke være hele området, som har haft den pågældende afgrøde.

På baggrund af afgrøde-udtrækkene gennemsnå vi flyfotos, fokuseret på de områder, som var markeret med mulig jordbær dyrkning i perioden (ortofotos fra arealinformation, historiske flyfotos fra Roskilde Amt (via Region Sjællands JAR-database) for årene 1973, 1977, 1988 og 1992 samt billeder fra "Danmark set fra luften – før Google", fra Det Kgl. Bibliotek. På den baggrund etableredes et kort over dyrkningsperioder for jordbær øst for kildepladsen (Figur 8).



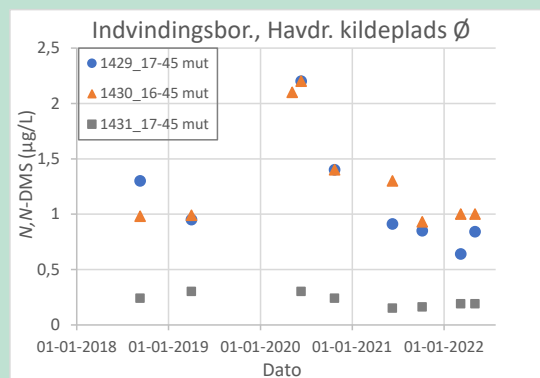
FIGUR 8. . Oversigt over frugt-/jordbæraavl øst for Havdrup kildeplads, baseret på gennemgang af flyfotos. Mørkere rød angiver flere adskilte dyrkningsperioder med jordbær, som også angivet med årstal. Ved fortsat produktion efter år 2007 er produktionen næppe relevant som DMS-kilde (se afsnit 7.1.1) og disse arealer indgår derfor ikke i kildestyrkemodellerne i kapitel 10.3.

Øst for HOFORs kildeplads ligger en stor mark (ca. 28 ha), hvor der ud fra flyfotos ser ud til at have været dyrket jordbær på forskellige dele af arealet, i hvert fald i perioden 1995-2010. Dette er en betydeligt længere periode med mulighed for anvendelse af tolylfluand end andre kendte jordbærarealer i området. Interviews af lodsejere, udført af WSP Danmark A/S for Region Sjælland i forbindelse med forureningsundersøgelser i området, bekræfter, at der har været dyrket jordbær på marken fra ca. år 1994 (Stella Agger og Nanette Christiansen, Region Sjælland, personlig kommunikation). Det blev endvidere oplyst, at der var anvendt tolylfluandholdige produkter i forbindelse med dyrkningen. Vi udvalgte på den baggrund denne mark som forsøgslokalitet i området. På Figur 9 ses flyfotos, der demonstrerer, hvorledes jordbærarealerne har flyttet sig rundt på marken i perioden 1995-2008.



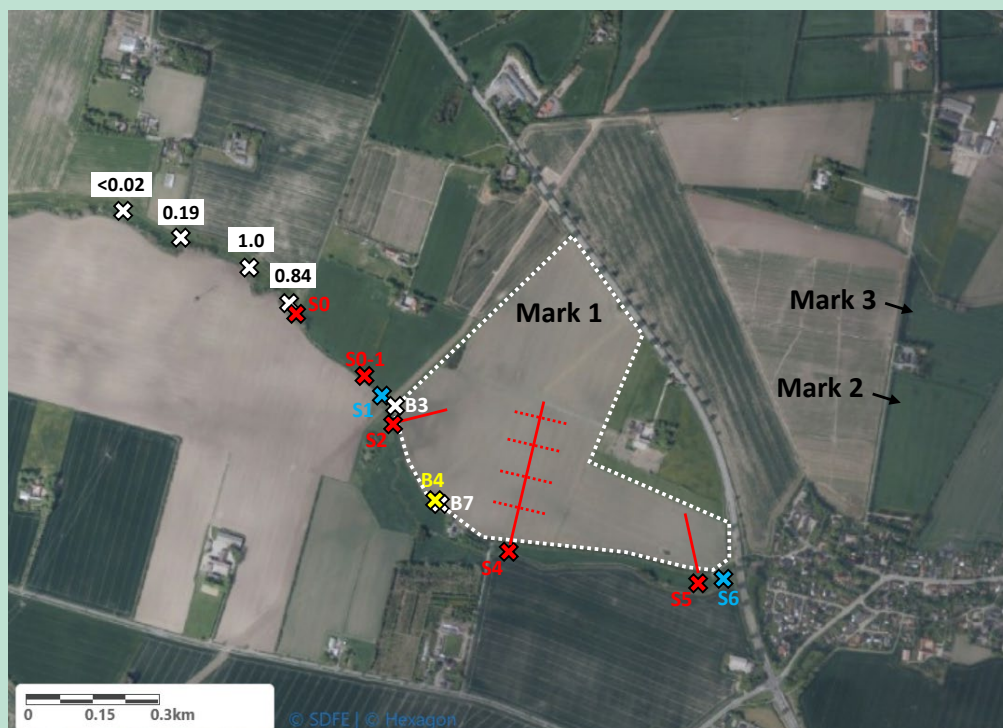
FIGUR 9. Marken "Mark 1" øst for Havdrup kildeplads med skiftende områder med jordbær dyrkning i perioden 1995-2008.

Koncentrationen af DMS på Havdrup kildeplads er størst i de to østligste boringer, dvs. de to boringer, som ligger nærmest "Mark 1" og de øvrige tidligere jordbærområder. Koncentrationen af DMS og udviklingen over tid ses af Figur 10.



FIGUR 10. Koncentration af DMS i de tre østligste boringer på HOFORs Kildeplads v. Havdrup. På kortet i Figur 11 er Boring DGU nr. 206.1429 er den østligste af de fire indvindingsboringer, 206.1430 den næst-østligste. Boringerne er de eneste på kildepladsen med DMS-koncentrationer over grænseværdien på 0,1 µg/L.

Prøvetagningssteder for diverse vandprøver ved Mark 1 ses af Figur 11.



FIGUR 11. Prøvetagningssteder for vandprøver udtaget omkring den tidligere jordbærmark (Mark 1). Dræn er markeret med røde krydser, to dræn opstrøms marken med udløb på nordlige side af åen men med ukendt opland (S0 og S0-1) og tre dræn, som afvander den tidligere jordbærmark (S2, S4 og S5). Drænenes udbredelse under marken, som opgivet af lodsejer, er vist med røde streger. Det vides ikke, præcis hvor sidedræn på S4 er placeret, og de er derfor vist med stiplede linjer. Der kan også være sidedræn på S2 og S5. Prøver af vand fra selve bækken blev taget opstrøms (S1) og nedstrøms (S6) den tidligere jordbærmark (blå krydser). Grundvandsprøver blev udtaget i kanten af marken fra sekundært sandmagasin / sandslire (B4, 5-7 m.u.t., gult kryds) og fra toppen af det primære kalkmagasin (B3, 11-13 m.u.t. og B7, 10-12 m.u.t., hvide krydser). Østlige del af HOFORs kildefelt er angivet med hvide krydser sammen med seneste analyse af DMS fra år 2022 i µg/L (de fire borer er filtersat ca. 16-45 m.u.t.). Baggrundsfoto er ortofoto fra 2018 (Danmarks Miljøportal). Prøvetagningssteder for jordprøver ses i Figur 13

Udover den tidligere jordbærlokalitet lige øst for kildepladsen, udtog vi jordprøver på to marker ("Mark 2" og "Mark 3", se Figur 11), hvor der har været dyrket hhv. kirsebær (<1987-2004) og solbær (<1987-1999). På disse to lokaliteter var det ikke muligt at få oplyst, om der havde været anvendt tolyfluorid-holdige produkter i dyrkningen.

5.2.2 Marker ved Marbæk/St. Rørbæk

Region Hovedstaden har i 2021 via rådgiverfirmaet NIRAS fået udført en række omfattende undersøgelser af DMS-forekomst og -kilder på en tidligere maskinstation/gård og omkringliggende marker, hvor der igennem 1980'erne og 1990'erne blev dyrket jordbær, se Figur 12. Efter henvendelse fra Region Hovedstaden inddrog vi denne lokalitet i projektet, dels for at få en lokalitet nr. 2 til at bekræfte resultater fra marken øst for Havdrup kildeplads, dels for at udnytte en gensidig synergi med de mange undersøgelser, som blev forestået af Region Hovedstaden / NIRAS.



FIGUR 12. Placering af de tidligere jordbærmarker på lokaliteten Marbæk/St. Rørbæk sydøst for Frederikssund. Nedstrøms området ligger nogle vandforsyningsboringer tilhørende vandselskabet NOVAFOS, som indeholder DMS langt over kravværdien for drikkevand. De tre sugecellefelter, hvorfra der blev udtaget vandprøver, er angivet med røde krydser og det gule kryds angiver boring B110, hvorfra der ligeledes blev udtaget vandprøver (se evt. Figur 59). Prøvetagningssteder for jordprøver ses i Figur 14.

6. Metode

Alle metoder er samlet i dette afsnit, dvs. de forskellige typer dataindsamling, prøveindsamling, laboratorieforsøg og modelopsætninger.

6.1 Opmålinger af træareal i forskellige bebyggelser

Udvælgelse af ejendomme til opmåling af bemalede træflader.

Som udgangspunkt var vi interesserede i størrelsen af bemalede træflader i forskellige typer bebyggelser såsom kolonihaver, parcelhuse og rækkehuse. Da der er forskelle i byggestil for huse opført i forskellige perioder, ville vi desuden gerne have repræsenteret huse fra 1960'erne/70'erne og fra 1990-/00erne. Potentielle opmålings-adresser blev fundet indenfor de to oplande i Kilde XI Ballerup og ved Havdrup, via KRAK-kortene, fordi det her var muligt at identificere de forskellige bebyggelsestyper. Når et område var fundet med en given bebyggelsestype, brugte vi BBR-registeret (www.bbr.dk) til at finde oplysninger om ejendommenes byggeår. Når et areal var indkredset, hvor bebyggelsestype og -periode matchede det ønskede, lavede vi en liste med 20-25 adresser til at tage med i felten. Således en del flere end de fem, der skulle opmåles, i tilfælde af at der var langt mellem adresser, hvor folk var hjemme. Opmålingerne foregik på hverdage i dagtimerne i december 2019 og januar 2020. På de samme lister angives grundenes størrelse, til senere brug. BBR-registret indeholder ikke oplysninger om grundarealerne, disse er derfor fundet på www.ois.dk, eller opmålt i Krak med den indbyggede målefunktion.

Haveforeningen Brøndgården har ikke BBR-data for enkelthusene, fordi alle kolonihavehuse er opført efter bygningsnummer og ikke adresse. Grundenes arealer fremgår derfor ikke af BBR, formentlig fordi det er én stor grund, som er opdelt i mange små lodder. Grundarealerne blev derfor fundet ved at måle med Kraks arealfunktionen. Grundene blev målt til midt i hækken. Arealerne blev omhyggeligt opmålt 2-3 gange, hvorefter et gennemsnit blev beregnet. Det er forholdsvis enkelt og sikkert, fordi alle hække mellem parcellerne er ens og retvinklede.

Opmåling af bemalede træflader.

Der blev kun opmålt på adresser, hvor der var nogen hjemme, som kunne give adgangstilladelse. Beboerne blev mundtligt orienteret om projektet og blev tilbudt en skriftlig beskrivelse af projektets formål. Der er ingen steder fotograferet/målt op, uden at der var nogen hjemme. Opmålingen af de bemalede træarealer foregik ved at fotografere samtlige træflader på grunden. Som målestok er anvendt en 1,6 meter lang landmålerstok med 20 cm's inddeling. Landmålerstokken blev placeret så tæt på den væg/flade, der skulle fotograferes, som muligt. Der blev fotograferet systematisk rundt på grundene og hvis nødvendigt blev der taget notater i en målebog, f.eks. når en stor husgavl eller terrasse er lavet af 'kunstigt træ', som ikke var bemalt, og derfor ikke skulle tælles med.

Tilbage på kontoret blev samtlige fotos printet ud. Opmålingen blev foretaget på de printede fotos, hvorefter bemalede arealer blev beregnet for de forskellige del-elementer såsom vinduer, gavl, plankeværk, skur, osv. I beregningerne var der opmærksomhed på, hvor repræsentativt målestokken var placeret i forhold til den opmålte flade. Nogle steder var det ikke muligt at placere målestokken optimalt, f.eks. ved opmåling af vindskeders bredde/længde. Hvis målestokken var for tæt på/langt fra det opmålte objekt, blev målestoksforholdet upræcist. Det samme var tilfældet, hvis/når fotografen ikke stod vinkelret ud fra den flade, der blev fotograferet. Dette var et tilbagevendende problem, fordi der ofte ikke var plads nok til at fotografere i en optimal afstand, f.eks. ved for lidt plads mellem husvæggen og hækken til naboen. Derfor

var det ofte nødvendigt at tage Kraks opmålingsfunktioner til hjælp. I beregningerne er der ofte et 'tillæg for byggestil'. Det er gjort i de tilfælde, hvor brædderne ikke bare sidder helt tæt, 'bræt ved bræt', men forskudt udenpå hinanden eller som på et klinkbygget skib. I disse tilfælde bliver arealet af den bemalede flade større (pga. bræddernes bemalede sider), end når brædderne sidder 'fladt og helt tæt'. Nogle bemalede arealer er ikke eksponeret for regn f.eks. undersiden af taget ved gavle og under udhæng. Udvaskningen af biocider fra disse arealer må anses for minimal og arealerne indgik derfor ikke i opmålingen.

6.2 Prøvetagning og homogenisering, jord

6.2.1 Prøvetagning af jord og facadevand i kolonihaveområdet

Prøverne blev udtaget i tre nærliggende kolonihaveforeninger (7 prøver fra huse i den sydøstlige del af Haveforeningen Brøndgården og 8 prøver fra huse i den vestlige del af HF Tjørnebjerg, samt 9 prøver i den centrale del af Sommerbyen Hestholm, se evt. Figur 3). Derudover en baggrundsprøve i Tjørnebjerg (lige ved boring B171). Der blev kun indsamlet prøver på adresser, hvor der var nogen hjemme, som kunne give adgangstilladelse. Beboerne blev mundtligt orienteret om projektet og blev tilbudt en skriftlig beskrivelse af projektets formål. Prøvetagning foregik med jordspyd: 5 stik af de øverste 20 cm blev indsamlet så tæt som muligt (<30 cm) fra facade/plankeværk/terrasse og blandet i en Rilsanpose. Prøverne blev sat på frys indtil ekstraktion. Ved prøvetagning blev retning ift. verdenshjørnerne og belægning på jorden (græs, bed, grus etc.) noteret. Beboerne blev interviewet så vidt muligt om hvornår huset blev opført, tidspunktet for sidste maling og malingstype.

Ved hvert sted, blev vand sprøjtet på facaden (~50 mL, 10x10 cm), opsamlet i en æske og direkte overført til en glasflaske. Vandprøverne blev analyseret vha. UPLC-MS/MS for moderstoffer/intermediater indenfor to dage efter prøvetagning (uden ekstraktion, kun kvalitativ analyse efter filtrering gennem 0,22 µm PTFE-filter, (Titan Filtration Systems; Sun SRI, Wilmington, NC, USA) og tilsætning af intern standard (5 ng af hver af TBZ-D9, PPZ-D5, DMST-D7).



Billeder fra prøvetagning i kolonihave.

Tabel 2. Beskrivelse af de enkelte boliger, hvor der blev indsamlet jord- og afvaskningsprøver.

Nr.	Prøvetype	Område	Information
1	Hus	Brøndgården	Kolonihavehus 1970, sidst malet 4-5 år siden, V-side, græs
2	Hus	Brøndgården	Kolonihavehus 1977, S-side, sten og skovjordbær
3	Hus	Brøndgården	Kolonihavehus 1972, V-side, græs
4	Hus	Brøndgården	Kolonihavehus ~1975, sidst malet 2 år siden med Jotun Demi Dækk ultimate, Ø-side, bede med små buske
5	Plankeværk	Brøndgården	Plankeværk, trykimprægneret, ikke behandlet efterfølgende, Ø-side, bede med små buske
6	Hus	Brøndgården	Kolonihavehus 1970'erne, sidst malet 2 år siden, vandbaseret maling med olie før, S&V-side, græs
7	Hus	Brøndgården	Kolonihavehus 1960, V-side, græs
8	Hus	Tjørnebjerg	Kolonihavehus 2020, nymalet, V-side, græs/planter
9	Hus	Tjørnebjerg	Kolonihavehus 1958, sidst malet nok >10 år siden, S-side, bede (omkring 10 cm højere end græsplænen)
10	Hus	Tjørnebjerg	Kolonihavehus 1960, ældre maling, V-side, jord/græs
11	Hus	Tjørnebjerg	Kolonihavehus 2018, nymalet (Jotun svanemærket og grunder med svampemiddel, Ø-side, 50x50 cm stenplader omkring huset (Prøven blev taget i græskanten lige ved siden af sten)
12	Baggrund	Tjørnebjerg	Baggrund Kolonihave ved DGU-boring ID 200.171
13	Hus	Tjørnebjerg	Kolonihavehus opført 1968, ombygget 2003, sidst malet for et par år siden, Gori Extreme Murmaling, overmalingsfrekvens ~10 år, N-side, grus
14	Hus	Tjørnebjerg	Kolonihavehus opført 1960'erne, sidst malet 2020/2021 Gori 88 Dækkende Træbeskyttelse, tidligere malet ~2011, V-side, bed
15	Hus	Tjørnebjerg	Kolonihavehus opført 1961, sidst malet >5 år siden, S-side, græs
16	Terrasse	Tjørnebjerg	Terrasse, sidst malet 2020, Gori terrasseolie, S/V-side, græs
17	Hus	Hestholm	Kolonihavehus 1970'erne, sidst malet 2019, Gori Professional advance, SV-side, bed
18	Hus	Hestholm	Kolonihavehus 1970, sidst malet 2020, Flügger Træmaling vandbaseret (tidligere Gori), overmalingsfrekvens 2-3 år (pletmaling), Ø-side, grus
19	Hus	Hestholm	Kolonihavehus 1970'erne, sidst malet 2018-2019, billig træmaling, NV-side, græs
20	Plankeværk	Hestholm	Plankeværk ved terrasse, trykimprægneret, NV-side, bed
21	Hus	Hestholm	Kolonihavehus 1971, sidst malet 2019, Nordsjö Tinova V, tidligere malet ~2010, SØ-side, bed
22	Hus	Hestholm	Kolonihavehus 1971, sidst malet 2021, Flügger Wood Tex, tidligere malet ~2014, NV-side, græs
23	Hus	Hestholm	Kolonihavehus 1977, sidst malet ukendt (>2 år), S-side, bed/buske
24	Hus	Hestholm	Kolonihavehus 2019, nymalet 2020, Gori Træbeskyttelse, V-side, græs
25	Plankeværk	Hestholm	Malet plankeværk (Gori Træbeskyttelse) ved terrasse (trykimprægneret), 2020, V-side, græs

6.2.2 Prøvetagning af jord på jordbrugslokaliteter

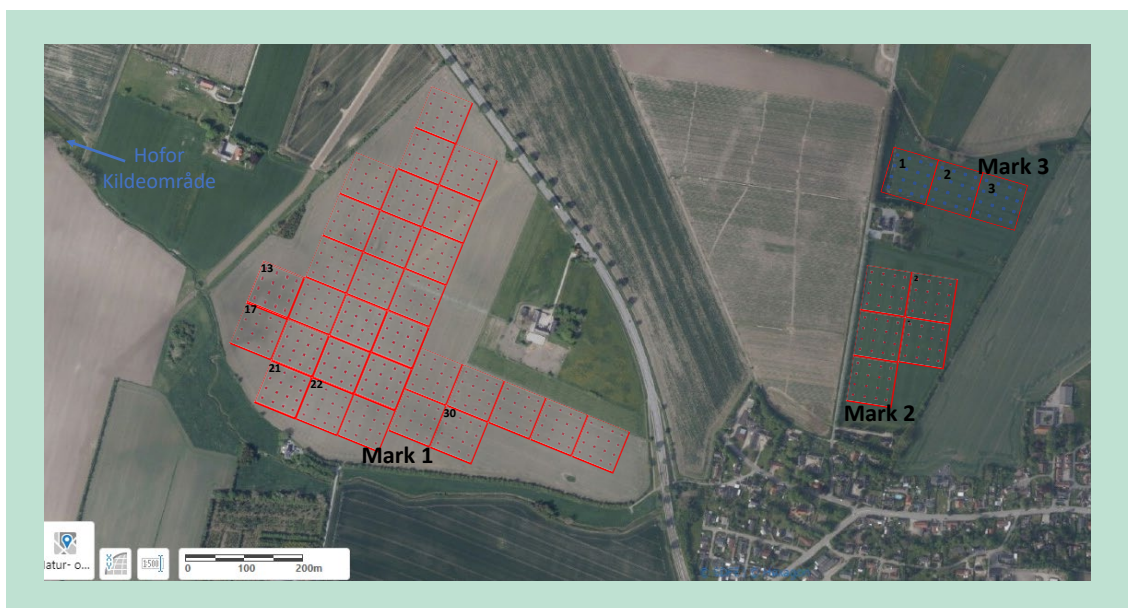
Jordprøver til analyse for fungicider/nedbrydningsprodukter blev i alle tilfælde udtaget som blandprøver af delprøver udtaget fra 0-20 cm dybde med et jordspyd (se foto). Jordprøverne blev udtaget direkte i en rilsanpose (PB Miljø) og nedfrosset i denne senest dagen efter (-18°C).



Jordspyd med delprøve til jordprøve fra den tidligere jordbærmark v. Havdrup.

Der blev anvendt lidt forskellige strategier for antal delprøver pr. blandprøve og for afstand mellem delprøver:

1. Marker mellem Havdrup og Solrød. 16 delprøver pr. prøve. 20 m mellem delprøver, dvs. markerne inddelt i 80x80 m felter (se Figur 13). 30 prøver fra Mark 1 (tidligere jordbærmark), fem prøver fra Mark 2 (tidligere kirsebærplantage) og tre prøver fra mark 3 (tidligere solbærplantage). Ti prøver på Mark 1 (nr. 1, 4, 9, 11, 13, 16, 19, 21, 26, 28) og alle på Mark 2 og 3 blev udtaget i duplikat for at se variation, de øvrige prøver blev delt op efter sigtning til dobbeltbestemmelse (se Bilag 6).

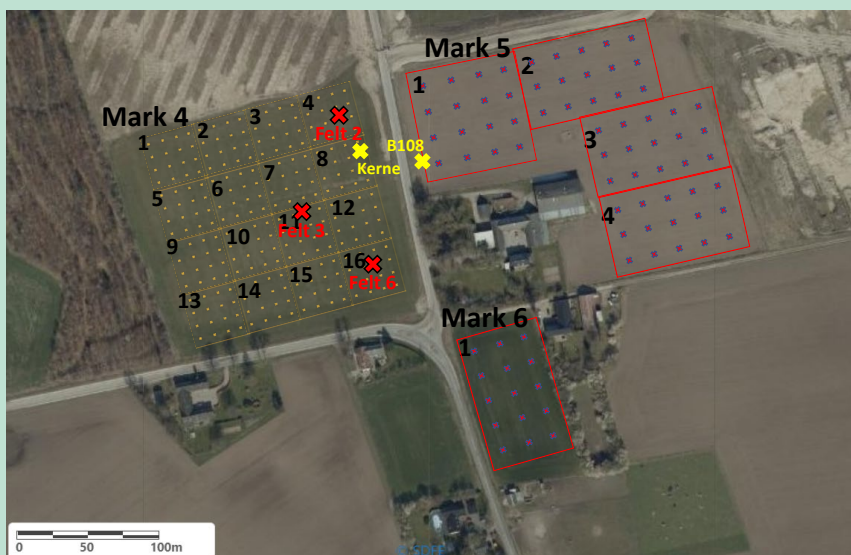


FIGUR 13. Jordprøver udtaget fra marker mellem Havdrup og Solrød. Mark 1 er tidligere jordbærmark. Mark 2 er tidligere kirsebærplantage. Mark 3 er tidligere solbærplantage. Hver ramme med tal er en jordprøve, bestående af 16 delprøver udtaget ved de viste punkter indenfor rammen. Baggrundsfoto er ortofoto fra 2018 (Danmarks Miljøportal).



Mark 1 i forbindelse med prøvetagning af jord i oktober 2020.

2. Marker ved Marbæk/St. Rørbæk. Enten 16 delprøver pr. prøve med 10 m mellem delprøver (Mark 4) eller 15-16 delprøver pr. prøve med 20 m mellem delprøver (mark 5 og 6), se Figur 14. 16 prøver fra Mark 4, fire fra Mark 5 og 1 prøve fra Mark 6. Derudover udtaget ni prøver i dybden 40-60 cm (nr. 4-1, 4-4, 4-9, 4-12, 5-1, 5-2, 5-3, 5-4 og 6-1).



FIGUR 14. Jordprøver udtaget fra marker ved Marbæk/St. Rørbæk sydøst for Frederikssund. Alle marker er tidligere jordbærmarker med formodet mest intensiv jordbærproduktion på den østlige $\frac{3}{4}$ af Mark 4. Hver ramme med tal er en jordprøve, bestående af delp prøver udtaget ved de viste punkter indenfor rammen. De to gule krydser angiver borer, hvor vi analyserede jordprøver ned igennem profilet. De tre røde krydser angiver felter for sugecelleinstallationer, hvorfra der også blev udtaget jordprøver i tre dybder. Baggrundsfoto er ortofoto fra 2020 (Danmarks Miljøportal).



Mark 4 (øverst tv), 5 (øverst th) og 6 (nederst) ifm. prøvetagning af jord i marts 2021

6.3 Prøvetagning, vandprøver

6.3.1 Prøvetagning af drænvand

For at identificere eventuelle aktive dræn i kolonihaveområdet vadede vi op gennem de to åer i området; Råmose Å der løber fra nord til syd tværs igennem kolonihaveområdet (lige øst for HF Højvænge, se Figur 3) og Harrestrup Å, der løber fra sydvest mod nordøst i det sydøstligste hjørne af kolonihaveområdet (sydvest for Sommerbyen Brøndgården). Der blev fundet ét aktivt drænudløb i hver af de to åer, som vurderedes at afdræne inde i kolonihaveområderne (R2-3 og H2, se Figur 4). Det var ikke muligt at skaffe gamle drænkort fra området, hverken ved forespørgsel hos kolonihaveforeningerne eller hos Ballerup Kommune. Vi fik udført en TV-inspektion af de to dræn og i begge tilfælde kunne drænene følges til ind i den bebyggede del af kolonihaveområdet, hvor det også kunne ses at vandet i drænene kom fra. Af tekniske grunde kunne drænene dog ikke følges til ende og det vides derfor ikke præcist, hvor stort et område af kolonihaveforeningerne drænene dækker. Da der sandsynligvis er tale om gamle markdræn, som ikke vedligeholdes, er det heller ikke sikkert, at de dækker hele det oprindelige område, da de kan være kollapsede. Det gælder særligt H2, som gav en meget begrænset mængde vand. Vand fra drænene blev prøvetaget jævnlige når de løb i vinterhalvåret ved at holde en prøvetagningsflaske ind under udløbet. Selve åerne blev også prøvetaget opstrøms og nedstrøms kolonihaveområdet ved at åbne en prøvetagningsflaske mens den holdtes under vandoverfladen.

6.3.2 Prøvetagning af grundvand fra eksisterende filtersatte boringer

I kolonihaveområdet er der et sekundært sandmagasin af varierende mægtighed. I området langs HOFORs kildeplads mellem haveforeningerne Højvænge og Tjørnebjerg findes sandmagasinet lige under grundvandsspejlet, fra ca. 5 til 10 meters dybde. Sandmagasinet kan derfor betragtes som det allerøverste grundvand og kan næppe stamme fra arealer uden for kolonihaveområdet, så længe det prøvetages centralt i området. I forbindelse med mikrobiologiske undersøgelser til vurdering af behov for kloakering i området, installerede Rambøll fire boringer i sandmagasinet i 1990'erne (50 mm diameter). Vi genfandt tre af disse og to af dem (B3 og B4) er filtersat i hele sandmagasinet (5 meter filter), hvilket muliggjorde en niveauspecifik prøvetagning, således at eventuelle forskelle i vandkemi mellem top og bund af sandmagasin kunne identificeres. Denne prøvetagning udførte vi d. 15. april 2021. Der blev anvendt to pumper til prøvetagningen, en MP1-pumpe (Grundfos) og en mindre 12V-dykpumpe (Whale). Først placeredes MP1-pumpen midt i filteret og der pumpedes i en ca. halv time med ca. 10 L/min med løbende registrering af diverse feltparametre (pH, iltindhold, temperatur, redoxpotential). Efter prøvetagning af hele filterlængden til diverse vandkemiske parametre, inklusive indhold af DMS og 1,2,4-triazol samt grundvandsdatering med tritium-helium-metoden placeres Whale-pumpen øverst i filteret med et lavt vandflow (ca. 1,5 L/min) mens der bibeholdtes et stort flow i MP1-pumpen. Efter stabilisering af feltparametre prøvetoges fra toppen af filteret. Begge pumper sænkedes derefter, så MP1 var placeret i bunden af filteret og Whale-pumpen midt i. Bunden af filteret prøvetoges nu med lavt flow på MP1-pumpen og højt flow på Whale-pumpen.



Niveauspecifik prøvetagning til grundvandsdatering i filtersat boring vha. to pumper

6.3.3 Prøvetagning af grundvand fra rammeboringer

Niveauspecifik prøvetagning med meget smalle intervaller (0,5 m mellem prøver) blev udført nær de eksisterende boringer B3 og B4 (ca. 15-20 m fra disse inde på HOFORs arealer, dvs. i retning af Råmose Å med græsareal mellem de filtersatte boringer og rammeboringerne). Prøverne blev udtaget ved at hamre et 1½-tomme vandrør ned gennem jorden. Nederst var vandrøret monteret en 10 cm lang spids efterfulgt af et 20 cm langt filter af rustfrit stål, konstrueret i GEUS' værksted. Røret blev hamret ned vha. af GEUS borerig (se evt. foto nedenfor). Vandprøverne blev oppumpet gennem en PE-slange via en peristaltisk pumpe (Ole Dich). Der blev pumpet til vandet var klart og feltparametre var stabiliseret. Dog kunne der i enkelte tilfælde ikke pumpes kontinuert, og vand til kemiske analyser blev udtaget efter bundfældning i en syrevasket glasflaske. I disse tilfælde kunne feltparametre ikke måles. Det var ikke muligt at udtage prøver til grundvandsdatering med tritium-helium-metoden fra rammeboringerne, da dette kræver stabil og kontinuert oppumpning med en dykpumpe.



Niveauspecifik prøvetagning ved hjælp af nedramning af vandrør påsat en sugespids (spids med filter)

6.4 Analyse af pesticider i jordprøver

I analyserne af jordprøver har vi udover DMS og 1,2,4-triazol selv fokuseret på de vigtigste moderstoffer til disse, hhv. tolylfluand/DMST + dichlofluand/DMSA (se Bilag 5 for udfordringer med at skelne moderstof og intermediat) og propiconazol (PPZ) + tebuconazol (TBZ). Derudover har vi analyseret for en række yderligere potentielle moderstoffer til 1,2,4-triazol, som kun

anvendes i landbrugsmæssig sammenhæng, men som alligevel var inkluderet i den analytiske metode. Disse afrapporteres dog kun i begrænset omfang.

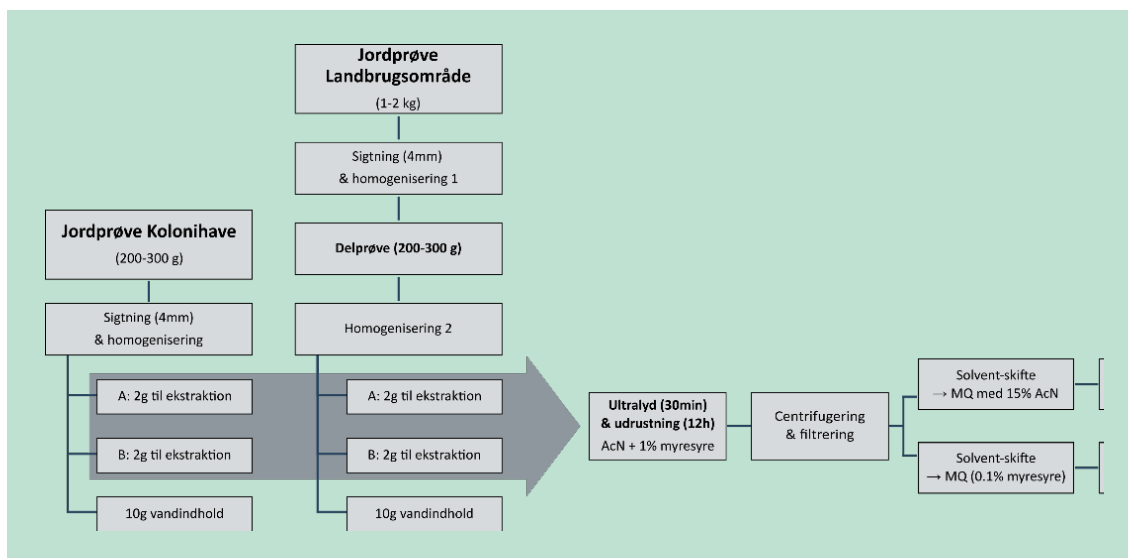
6.4.1 Ekstraktion af jordprøver fra kolonihaveområdet

Prøverne blev optøet i køleskab i én dag før sigtning, sigtet (4 mm) og homogeniseret direkte ved bed-blending: Minimum 15 lag blev lagt ud i en metal-rende (80 cm). Derefter blev der udtaget to delprøver til ekstraktion, samt en prøve til vandindholdsbestemmelse – alle tre prøver blev taget fra samme udlægning. De to repræsentative delprøver til ekstraktion (2 g) blev udtaget ved minimum 10 tværgående stik og samlet i syrevaskede Pyrex-centrifugerør. En repræsentativ delprøve (10 g) blev afvejet i en aluminiums-bakke til bestemmelse af vandindholdet. Delprøver af 2 g blev ekstraheret i sæt à 15 prøver inklusive en kontrolprøve (K) og en blindprøve (B) (mht. fremstilling, se QC/QA). Til alle prøver (P+K+B) tilsattes intern standard (5 ng af hver af TBZ-D9, PPZ-D5, DMST-D7, DMS-D6, 1,2,4-Trz-¹³C2). Derefter tilsattes 4 mL AcN (1% myresyre). Efter 15 min ultralyd, blev prøverne rystet natten over. Dagen efter blev prøverne centrifugeret (1500 rpm, 1495 rcf, 20 min) og filtreret (PTFE-filter, 0,22 µm (Titan Filtration Systems; Sun SRi, Wilmington, NC, USA)).

Til analyse af moderstoffer og intermediater, blev nøjagtig 1000 µL af prøven inddampet (N₂, 30°C) til tørhed, reopløst i 150 µL AcN og derefter blev 850 µL MQ tilsat. Parallelt blev nøjagtig 2000 µL af prøven inddampet til tørhed (N₂, 30°C) og reopløst i 1000 µL MQ (med 0,2% myresyre) til analyse af nedbrydningsprodukter. Prøverne blev overført til UPLC-vial og analyseret ved UPLC-MS/MS. Kalibreringsrækken blev fremstillet i jordmatrix og ekstraheret parallelt til prøverne (se detaljerne i QC/QA). Alle angivne resultater for jordprøverne er middelværdier fra duplikatekstraktion og dobbeltinjektion.

6.4.2 Ekstraktion af jordprøver fra jordbrugsområder

Jordprøver fra jordbrugsområderne blev ekstraheret og analyseret på samme måde som jord fra kolonihaverne, dog med enkelte ændringer i protokollen (Figur 15). Pga. den større prøvemængde (1-2 kg) blev prøverne optøet i køleskab to dage før sigtning. Et ekstra homogeniseringsstrin og udtag af en mindre delprøve (200-300g) blev indført for at udtage repræsentative 2g-prøver til ekstraktion (se også Bilag 6). Parallelt til prøverne til ekstraktion blev en repræsentativ delprøve (10 g) afvejet direkte i alu-bakke til bestemmelse af vandindholdet. Ved Havdrup blev der taget 21 prøver i duplikat (se Bilag 6). Disse prøver blev kun ekstraheret enkeltvis. De angivne resultater for disse jordprøver er middelværdier fra de to prøver analyseret ved dobbeltinjektion.



FIGUR 15. Generel procedure for ekstraktion af jordprøver til moderstoffer/intermediater (øverst til højre) eller nedbrydningsprodukter (nederst til højre).

6.4.3 QC/QA - jordprøver

Kontrolprøver, blindprøver og kalibreringsstandarder blev fremstillet i jord fra Svanholm Gods (økologisk jord, ingen fund af triazoler eller sulfamider). Jorden blev sigtet (4 mm) med ren sigte og homogeniseret ved bed-blending: minimum 15 linjer blev lagt ud i en rende (80 cm). Derefter blev der udtaget 15x 2g-delprøver til kontrolprøver, 15x 2g-delprøver til blindprøver, og 16x 2g-delprøver til kalibreringsrækken.

Kontrolprøver

15x 2g delprøver blev udtaget ved 10 tværgående prøvetagninger, prøverne blev samlet direkte i syrevaskede Pyrex-centrifugerør. Prøven blev spiket med 50 µL SpikeMix (200 µg/L i MQ (20% AcN); jord-koncentration 5 µg/kg af hver af PPZ, EPZ, TBZ, FLM, MTZ, DFZ, PTZ-S, DMST, DMSA, 1,2,4-TRZ, 1,2,3-TRZ, DMS, TA, TAA, TSA (se Tabel 4 for fulde navne)). Alle prøver blev gemt i fryseren indtil ekstraktion: 1x Kontrolprøve til hvert prøvesæt à 15 prøver.

Blindprøver

15x 2g delprøve blev udtaget ved 10 tværgående prøvetagninger, prøverne blev samlet direkte i syrevaskede Pyrex-centrifugerør. Alle prøver blev gemt i fryseren indtil ekstraktion: 1x blindprøve til hvert prøvesæt à 15 prøver.

Kalibreringsrække

To replikater (A og B) af kalibreringsrækken blev ekstraheret og gemt i fryseren indtil analyse af prøverne. Standarder til en 7-punkts kalibreringsrække (0,2-200 µg/L) i AcN blev fremstillet: Til hver 2g-jordprøve blev der tilsat 600 µL kalibreringsstandard (jordkoncentration: 0,06-60 µg/kg) og derefter 3,4 mL AcN (1% myresyre) som ekstraktionsmiddel. Prøverne blev ekstraheret ligesom prøverne, bortset fra at 3 mL af hver prøve blev inddampet og reopløst i 450 µL AcN + 2550 µL MQ. Prøverne blev overført til 3 UPLC-vials og gemt i fryseren til analyse. Ved hver analyse blev der analyseret både et kalibreringsrækkesæt A og B.

Tabel 3. Typisk detektionsgrænse (LOD) og kvantifikationsgrænse (LOQ) i jordprøver. Følsomheden på instrumentet kan variere over tid og tilsvarende kan LOD og LOQ variere lidt, hvorfor der kan forekomme andre værdier i visse figurer/tabeller. Stofnavn til de her anvendte forkortelser ses i Tabel 4.

[µg/kg]	DMST	DMSA	DMS	TBZ	PPZ	MTZ	FLM	EPZ	DFZ	PTZ-S	124-Trz
LOD	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,4	0,1	2,0	0,1	0,9
LOQ	0,7	0,5	1,1	0,4	0,4	0,8	1,5	0,4	6,0	0,4	3,0

6.5 Analyse af pesticider i vandprøver

6.5.1 Analyse af vandprøver – direkte injektion

Til 1 mL filtreret vandprøve (PTFE-filtrer, 0,22 µm) blev internt standard tilsat (hhv. ¹³C₂-TRZ og DMS-D6 ved analyse af nedbrydningsprodukterne eller TBZ-D9, PPZ-D5, DFZ-D6 og DMST-D7 ved analyse af moderstoffer eller både og; 5 ng af hvert stof). Ved analyse for nedbrydningsprodukter blev prøven tilsat 0,1% myresyre. Efterfølgende blev prøven analyseret på UPLC-MS/MS (se afsnit 6.6). En kalibreringsrække i et vandigt jordekstrakt blev brugt til at fremstille kalibreringsstandarder (0,03-30 µg/L).

6.5.2 Ekstraktion af vand (fastfaseekstraktion, SPE)

5 ng intern standard (¹³C₂-TRZ, DMS-D6) blev tilsat prøven (op til 100 mL). Prøven blev ekstraheret ved fastfase-ekstraktion på en Supelclean EnviCarb-Plus kolonne (Supelco, 1 mL, 400 mg, reversible tube). Kolonnen blev konditioneret med 2x 3mL metanol og efterfølgende 2x 5 mL MQ-vand. Prøven blev sat på med let vakuum. Efterfølgende blev kolonnen skyllet med 2x 5mL MQ-vand og vendt om efter tørring med let vakuum. Stofferne blev elueret med 1x 3 mL metanol og 1x 3mL acetonitril med 5% (v/v) myresyre. Til sidst blev prøven inddampet til tørhed (30°C, N₂) og reopløst med 1000 µL MQ-vand med 0,2% (v/v) myresyre. Efterfølgende blev prøven analyseret på UPLC-MS/MS (se afsnit 6.6). Den absolute genfindning varierede mellem 26% og 104% - metoden blev optimeret for 1,2,4-triazol og DMS, dvs. var ikke optimalt for nogle af de andre triazol-metabolitter. Med en matrix-matched kalibrering, som blev ekstraheret sammen med prøverne, kunne metoden dog bruges til en korrekt kvantificering af stofferne, som ikke blev repræsenteret tilfredsstillende med de inkluderede interne standarder.

6.5.3 QC/QA – vandanalyser

Til kalibreringsstandarder, blindprøver og kontrolprøver blev der fremstillet en vandig jordekstrakt: 250 g jord (fra Svanholm Gods) og 250 mL MQ blev rystet i 10min, efterfølgende blev partiklerne centrifugeret ned (4500 rpm, 10 min) og 200 mL supernatant blandet ad 2L MQ. Ved alle analyser blev der analyseret blind og kontrolprøver (hhv. 1,5 mL eller 100 mL vandig jordekstrakt blev spiket med de relevante stoffer til en koncentration på hhv. 0.3 µg/L eller 0,01 µg/L). Blind og kontrolprøverne blev behandlet som prøverne, dvs. hhv. filtreret eller ekstraheret med SPE.

Tabel 4 Typisk detektionsgrænse (LOD) og kvantifikationsgrænse (LOQ) i vandprøver. Følsomheden på instrumentet kan variere over tid og tilsvarende kan LOD og LOQ variere lidt, hvorfor der kan forekomme andre værdier i visse figurer/tabeller.

Stof	Vandprøve (direkte)		Vandprøve (ekstrakt)	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
4-Dimethylaminosulfotoluidid (DMST)	0,03 µg/L	0,2 µg/L	-	-
<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N'</i> -phenylsulfamid (DMSA)	0,03 µg/L	0,2 µg/L	-	-
<i>N,N</i> -Dimethylsulfonamid (DMS)	0,02 µg/L	0,04 µg/L	0,001 µg/L	0,003 µg/L
Tebuconazol (TBZ)	0,02 µg/L	0,06 µg/L	-	-
Propiconazol (PPZ)	0,03 µg/L	0,11 µg/L	-	-
Epoxiconazol (EPZ)	0,08 µg/L	0,26 µg/L	-	-
Metconazol (MTZ)	0,01 µg/L	0,03 µg/L	-	-
Difenoconazol (DFZ)	0,10 µg/L	0,34 µg/L	-	-
Prothioconazol-desthio (PTZ-S)	0,02 µg/L	0,06 µg/L	-	-
Florasulam (FLM)	0,04 µg/L	0,04 µg/L	-	-
1,2,4-Triazol (124-TRZ)	0,02 µg/L	0,07 µg/L	0,003 µg/L	0,011 µg/L
1,2,3-Triazol (123-TRZ)	0,13 µg/L	0,42 µg/L	0,004 µg/L	0,013 µg/L
Triazol alanin (TA)*	0,04 µg/L	0,13 µg/L	0,004 µg/L	0,012 µg/L
Triazol eddikesyre (TAA)*	1,0 µg/L	3,0 µg/L	>0,3 µg/L	>0,3 µg/L
Triazol sulfonamid (TSA)	0,003 µg/L	0,01 µg/L	0,008 µg/L	0,026 µg/L

* Ved metodevalidering til vandprøverne havde vi meget god sensitivitet for triazol alanin, mens sensitiviteten for triazol eddikesyre var relativt dårlig. Med indkøb af en ny Hypercarb kolonne blev det omvendt. LOD/LOQ ved jord ekstraktion med ny Hypercarb-kolonne.

6.6 UPLC-MS/MS analyse

Prøverne blev analyseret for moderstoffer og intermediater vha. UPLC-MS/MS (Waters Acquity UPLC – Xevo TQS micro MS/MS) ved brug af en Waters ACQUITY UPLC BEH C18 kolonne (50 mm x 2,1 mm, 1,7 µm partikler) ved 50°C. Følgende gradient bestående af AcN (A) og MQ/0,1% Myresyre (B) med flow rate på 0,6 mL/min blev anvendt: 0-1,5 min 15%→40% A; 1,5-1,6 min 40%→55% A; 1,6-2,2 min 55%→57% A; 2,2-2,3 min 57%→98% A; 2,3-3,0 min 98% A; 3,0-3,1 min 98%→15% A; 3,1-4,0 min 15% A. Massespektrometret blev opereret i ESI(+)-modus (desolvation temperatur 500°C; desolvation gas 30 L/t; capillary 1 V; source temperatur 150°C). Alle triazoler og desthio-protioconazol samt DMST og DMSA blev kvantificeret (MS-parametre se Tabel 5).

Analysen for nedbrydningsprodukterne foregik ved brug af en Hypercarb^{HT} kolonne (100 mm x 2,1 mm, 3 µm partikler, Thermo). Kolonneovnen blev sat på 40°C. Mobilfasen var (A) acetonitril og (B) vand (MQ) begge med 0,1% myresyre. En multi-step gradient ved 0,25 mL/min blev brugt til at separere adskille stofferne: 0-4 min 1%→15% A; 4-5 min 15%→95% A; 5-6 min 95% A; 6-6,1 min 95%→1% A; 6,1-14 min 1% A. Massespektrometret kørte med følgende parametre: Ionization: ESI+, Desolvation temperatur: 500°C, Desolvation gas: 1000 L/t, Cone Gas: 30 L/t, Capillary: 0,5 V, Source temperatur: 150°C. Stofferne bliver analyseret med en kvantificerings-ion og minimum én kvalificerings-ion (MS-parametre se Tabel 6).

Til analysen af jordekstrakter fra nedbrydningsforsøget i overjord, blev der optimeret en kombinationsmetode til både moderstoffer/intermediater og DMS. Metoden blev ikke anvendt til feltprøver, da detektionsgrænsen for DMS er relativt høj (> 3 µg/kg). Analysen foregik på en Waters ACQUITY UPLC HSS C18 kolonne (150 mm x 2,1 mm, 1,8 µm partikler) ved 30°C. Følgende gradient bestående af AcN (A) og MQ/0,1% Myresyre (B) med flow rate af 0,25 mL/min

blev anvendt: 0-1 min 10% A, 1-4 min 10%→99% A; 4-4,5 min 99% A; 4,5-4,6 min 99%→10% A; 4,5-6 min 10% A. Massespektrometret blev opereret i ESI(+)-modus (desolvation temperatur 500°C; desolvation gas 30 L/t; capillary 1 V; source temperatur 150°C). MS-parametre findes i Tabel 5 og Tabel 6.

Tabel 5 Massespektrometriske indstillinger til moderstoffer og intermediater samt interne standarder til disse.

Stof	Cone voltage	Kvantificerings-ion (kollisionsenergi)	Kvalificerings-ion(er) (kollisionsenergi)
4-Dimethylaminosulfotoluidide (DMST)	20V	215 → 79 (CE 32V)	215 → 106 (CE 14V)
<i>N,N</i> -dimethyl- <i>N'</i> -phenylsulfamid (DMSA)	28V	201 → 137 (CE 8V)	201 → 92 (CE 18V)
4-Dimethylaminosulfotoluidid-D7 (DMST-D7)	20V	222 → 113 (CE 12V)	222 → 158 (CE 8V)
Propiconazol (PPZ)	40V	342 → 69 (CE 19V)	342 → 159 (CE 25V)
Tebuconazol (TBZ)	45V	308 → 70 (CE 18V)	310 → 70 (CE 32V)
Epoxiconazol (EPZ)	40V	330 → 121 (CE 19V)	330 → 70 (CE 18V)
Florasulam (FLM)	40V	360 → 129 (CE 20V)	360 → 109 (CE 58V)
Metconazol (MTZ)	40V	320 → 70 (CE 20V)	320 → 125 (CE 30V)
Difenoconazol (DFZ)	40V	406 → 251 (CE 24V)	406 → 118 (CE 54V)
Prothioconazole-desthio (PTZ-S)	32V	312 → 70 (CE 22V)	312 → 125 (CE 34V)
Tebuconazol-(tert-butyl-D9) (TBZ-D9)	45V	312 → 70 (CE 22V)	312 → 125 (CE 34)
Propiconazol-(2,2,3,3,3-propyl-D5) (PPZ-D5)	38V	347 → 74 (CE 19V)	347 → 159 (CE 25V)
Difenoconazol-(1,1,2,3,3,3-propyl D6) (DFZ-D6)	40V	412 → 251 (CE 27V)	312 → 343 (CE 18V)
Cyazofamid (CyFa)*	35V	325 → 108 (CE 12V)	327 → 108 (CE 13V)

* Cyazofamid blev kun analyseret i nedbrydningsforsøgene.

Tabel 6. Massespektrometriske indstillinger til nedbrydningsprodukter samt interne standarder til disse.

Stof	Cone voltage	Kvantificerings-ion (kollisionsenergi)	Kvalificerings-ion(er) (kollisionsenergi)
<i>N,N</i> -Dimethylsulfamid (DMS)	20V	125 → 108 (CE 10V)	125 → 44 (CE 14V)
<i>N,N</i> -Dimethylsulfamid-D6 (DMS-D6)	20V	131 → 114 (CE 8V)	131 → 50 (CE 10V)
1,2,4-Triazol (124-TRZ)	40V	70 → 43 (CE 13V)	70 → 70 (CE 2V)
Triazol alanine (TA)	30V	157 → 88 (CE 15V)	157 → 70 (CE 10V)
Triazol acetic acid (TAA)	20V	128 → 70 (CE 16V)	128 → 59 (CE 20V)
Triazol sulfonamid (TSA)	36V	149 → 132 (CE 14V)	149 → 70 (CE 18V)
1,2,3-Triazol (123-TRZ)	40V	70 → 43 (CE 13V)	70 → 70 (CE 2V)
1,2,4-Triazol- ¹³ C2 (TRZ- ¹³ C2)	28V	72 → 44 (CE 12V)	72 → 72 (CE 4V)

6.7 Øvrige analyser af jord og vand

Kornstørrelsesfordeling (jordtekstur) blev målt på de jorde, som blev anvendt til nedbrydnings- og sorptionsforsøg. Sigtning blev udført efter DS 405.9, med sigtning af ca. 100 g tørret jord igennem 16 sigter i størrelsesintervallet 16 mm til 63 µm og efterfølgende afvejning af tilbageholdt fraktion. Størrelsesfraktionerne blev herefter inddelt i kategorierne grus (>2 mm), groft sand (0,6-2 mm), mellemsand (0,2-0,6 mm), finsand (0,063-0,2 mm) og ler+silt (<63 µm). Lerfraktionen (< 2 µm) bestemtes ved hydrometeranalyse af ovntørret og vådsigtet (63 µm) prøve efter standardmetode (ISO/TS 17892-4:2004). Siltfraktionen (2-63 µm) beregnedes som totalvægt fratrasket grus, sand og ler.

Jordenes vandindhold blev bestemt ved afvejning før og efter tørring i ovn (105°C, 24 timer). Jordenes indhold af organisk stof blev estimeret som glødetab ved afvejning før og efter afbrænding af ovntørret prøve (550°C, 2 timer). Glødetab blev bestemt for alle jorde, men data anvendes kun for A- og B-horisonter, da usikkerheden ved glødetab er stor for jordprøver som indeholder mindre end ca. 1% organisk stof.

Jordenes pH-værdi blev bestemt i rent vand (MQ) såvel som i 0,01 M CaCl₂: 10 g jord blev rystet med 25 mL væske i 1 min. Herefter sedimenterede opslæmningen i 10 min og pH-elektroden blev placeret i væsken. Efter 2 min stabilisering blev pH-værdien aflæst.

Ved udtagning af **vandprøver** blev følgende **feltparametre** aflæst på et WTW Multi 3630 IDS: Ilt (WTW FDO 925), ledningsevne (WTW tetracon 925), pH (WTW Sentix 940) og redoxpotential (WTW Sentix ORP-T 900). Feltfiltrerede prøver (0,45 µm Q-max PES-filter) blev i laboratoriet analyseret for anioner (F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) ved hjælp af en ionkromatograf (Metrohm 819 IC med en Metrosep A 150/4.0-kolonne).

Datering af grundvandet blev udført med tritium-helium-metoden: Delprøver til helium-isotoper (³He og ⁴He) og neon blev indsamlet i to kobberør under et kontinuert flow på minimum 1 L/min via en dykpumpe. I tilfælde af afgasning under oppumpning blev der påsat modtryk på udløbssiden af kobberøret, indtil der ikke længere kunne observeres bobler i det oppumpede vand. Kobberøret blev lukket ved at koldsvejs (sammenklemme) røret først på udløbssiden, dernæst på indløbssiden. Delprøve til tritium (³H) blev indsamlet i 1L polyethylen-flaske. Analyser for ædelgasser og tritium og beregninger af vandets alder blev udført på Bremen Universitet, Institut for Miljøfysik, Oceanografisk sektion (Sültenfuss m.fl., 2009). Grundvandets alder ("t" i år) blev estimeret som standard for tritium-helium-datering via formlen $t = 12,43 / \ln 2 * \ln(1 + ^3\text{He}^*/^3\text{H})$, hvor ³He* er den helium, som stammer fra henfald af tritium (såkaldt tritigen ³He, beregnet ud fra analyser af ³He, ⁴He og Neon). På baggrund af neon-indhold blev prøverne korrigeret for ekstra atmosfærisk luft ("excess air") før beregning af alder. Erfaringsmæssigt er der stor usikkerhed på metoden for aldre yngre end 5 år, som derfor angives <5 år (nedre detektionsgrænse for metoden). Det samme gælder for dateringer før ca. 1960, således at alderen af en prøve udtaget i 2020 og dateret til ældre end 1960 betegnes som >60 år (øvre detektionsgrænse for metoden). Tritium-helium-dateringen angiver en alder for dét grundvand, som har passeret grundvandsspejlet efter ca. 1960. Man kan altså forestille sig en situation med grundvand blandet af vand dannet før og efter 1960, i hvilket tilfælde den angivne alder vil være en form for midling over alderen af den fraktion, som er dannet efter 1960. Indholdet af ⁴He kan i nogle tilfælde indikere, om der er tale om en sådan form for "blandingsvand".

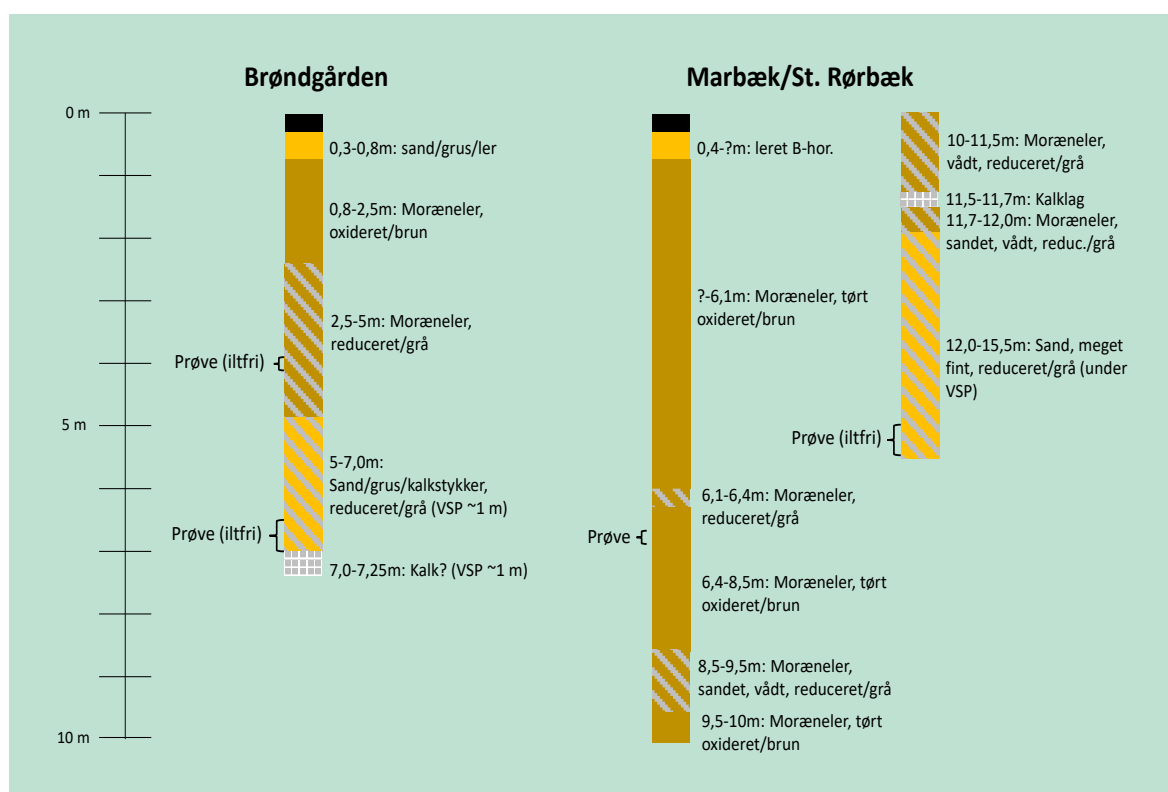
6.8 Udtagning af intakte kerner til laboratorieinkubationer

Jord fra A- og B-horisonter blev udtaget ved at grave et ca. 60 cm dybt hul med en spade. Sidernes overflade blev skrabet af med en ren graveske og der blev derefter udtaget ca. 2 kg jord i en plastikpose fra siderne af hullet fra hhv. 10-20 cm dybde (A-horisont) og 50-60 cm dybde (B-horisont). Jorden blev opbevaret v. 5°C indtil opsætning af forsøg (maksimalt 4 uger til nedbrydningsforsøg).



Kerneudtagning ved Brøndgården (venstre) og Marbæk/St. Rørbæk (højre)

Jord fra C-horisonter blev udtaget som uforstyrrede kerner på to lokaliteter; på et græsareal mellem kolonihavehuse v. Lærketræet 13A i haveforeningen Brøndgården i kolonihaveområdet v. Ballerup og på en tidligere jordbærmærk (Mark 4) i Marbæk/St. Rørbæk. Der blev anvendt to forskellige kernetagere på de to lokaliteter: I Brøndgården anvendtes et DRB 60 Direct Push system fra Nordmeyer Geotools (indre diameter på PVC-liner ca. 40 mm). I Marbæk/St. Rørbæk anvendtes et Direct Push system fra Geoprobe (indre diameter på PVC-liner ca. 32 mm). Profilbeskrivelser ses af Figur 16.



FIGUR 16. Profilbeskrivelser for de to kerner udtaget til brug i laboratorieforsøg. Dybder, hvorfra der i feltet blev udtaget delprøver til anvendelse i laboratorieforsøgene, er angivet.

Delprøver fra kernerne til brug i nedbrydnings- og sorptionsforsøg blev udtaget i felten som følger: Kerner blev holdt lodret for at undgå evt. opblanding af sediment. I en dybde, som virkede repræsentativ og hvor kernen så fuldstændig intakt ud, savedes to kernestykker af ca. 15 cm, som øjeblikkeligt blev påsat en hætte i hver ende for at evt. overskydende porevand ikke kunne løbe ud og iltindtrængning undgås. Hvis jorden i kernerne vurderedes at være iltfri pakkes kernestykkerne derefter grundigt ind i aluminiums-tape, så ilt ikke kunne trænge ind. Derefter placeres kernestykkerne i 1L-syltetøjsglas, som efter ankomst til laboratoriet senere samme dag blev blæst fri for ilt med kvælstof, hvis jorden var vurderet iltfri. Prøverne blev herefter placeret ved 5°C indtil opsætning af laboratorieforsøg. For nedbrydningsforsøg gik der maksimalt 4 uger efter prøvetagning før forsøgene blev igangsat. Oversigt over jordtyper og laboratorieforsøg ses i Bilag 7.



Prøver fra kerner opbevaret iltfrit på køl og klar til forsøg

6.9 Nedbrydningsforsøg

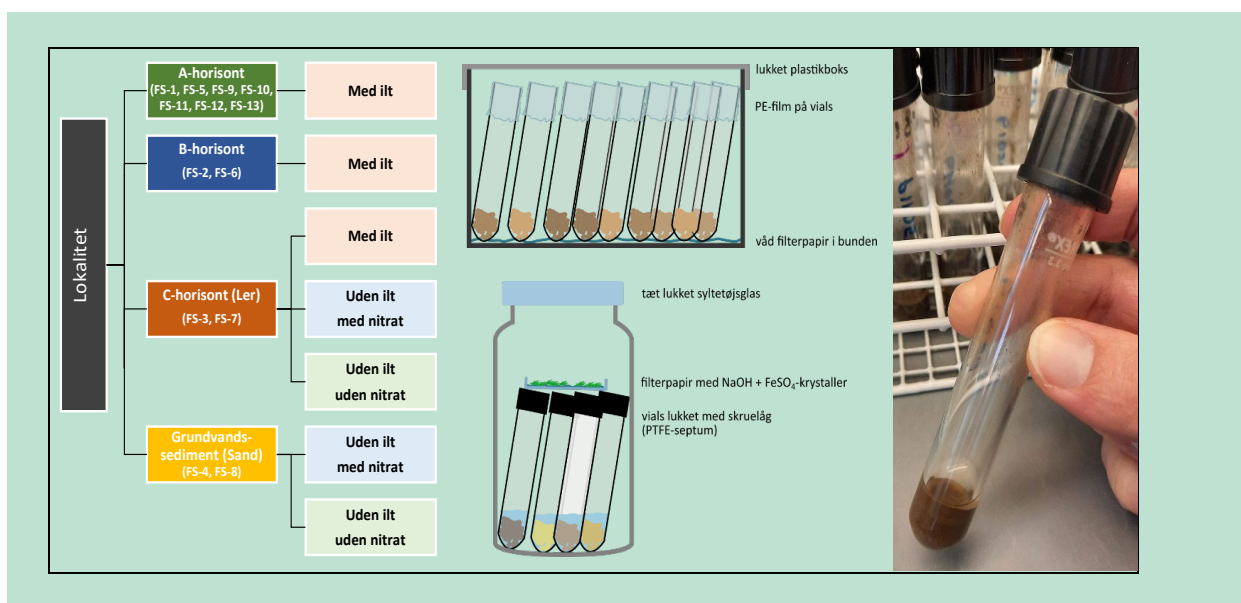
6.9.1 Nedbrydning af DMS og 1,2,4-triazol i to dybdeprofiler

Jordprøverne fra A- og B-horisont (FS-1, FS-2, FS-5, FS-6) blev sigtet til 2 mm og efterfølgende homogeniseret, mens jord fra C-horisont (FS-3, FS-7) og grundvandssediment (FS-4, FS-8) kun blev homogeniseret. Efterfølgende blev 2g jord afvejet i 12 mL-sorptionsrør. Til hvert tidspunkt blev der afvejet fem replikater – tre til nedbrydning, en baggrundskontrol uden tilsætning af stofferne samt en steriliseret kontrol med trippel-autoklaveret jord (autoklaveret med kun 1 dags mellemrum, hvilket gav tydelig vækst i de fleste testede prøver – steriliserede kontroller anvendes derfor ikke for dette forsøg). I alt 45 prøver blev afvejet til hver jordtype og redoxforhold. Jordene blev spiket til 10 µg/kg med DMS og 1,2,4-triazol:

- De aerobe prøver blev spiket med 100 µL af en vandig opløsning af DMS og 1,2,4-triazol (200 µg/L, sterilt MQ-vand); 100 µL sterilt MQ-vand blev tilsat til kontrollerne uden stof. Rørene blev lukket med PE-film, sat i en kasse med fugtigt filterpapir i bunden – kassen blev åbnet minimum en gang om måneden og filterpapiret udskiftet.
- Alle jorde fra C-horisont og grundvandssediment, blev håndteret i anaerob-boksen uanset redox-forholdet ved prøvetagning; tilsætning af DMS og 1,2,4-triazol til de iltede prøver, skete dog under aerobe forhold. De anaerobe prøver blev spiket med 1000 µL af en vandig opløsning af DMS og 1,2,4-triazol (20 µg/L, sterilt MQ-vand, iltfri (blæst med N₂ før tilsætning); hhv. med eller uden 1 mM NaNO₃); 1000 µL sterilt MQ-vand (med eller uden NaNO₃)

blev tilsat til kontrollerne uden stof. Glasrørene blev lukket med skruelåg med teflon-liner og sat i store, tætlukkende syltetøjsglas. I hvert syltetøjsglas blev der lagt en lille petriskål med filterpapir, som fugtedes med 0,5 M NaOH og der dryssedes nogle FeSO₄-krystaller ned på papiret. Hvis ilt skulle komme ind i syltetøjsglasset, så ville det blive synligt pga. en farveskift af krystallerne fra grøn til orange.

Alle prøver blev inkuberet ved 10°C over et år i mørke. Inkubationen blev stoppet ved at tilsætte 50 µL intern standard (¹³C₂-TRZ + DMS-D₆; 100 µg/L, MeOH) og nedfryse prøven ved -18°C. Sterilitet af de sterile kontroller blev undersøgt inden frysning: prøver blev udstrøget på R2A plader og inkuberet i fire uger ved 20°C, hvorefter de undersøgtes på vækst. Prøverne blev generelt ekstraheret og analyseret randomiseret for nedbrydningsprodukter ifølge metoden beskrevet i kapitel 6.4. Kun sterile prøver fra sidste udtag blev dog analyseret på UPLC-MS/MS.



FIGUR 17. Opsætning af nedbrydningsforsøg i FungiSource-projektet.

6.9.2 Nedbrydning af DMS og dets moderstoffer samt af 1,2,4-triazol i forskellige overjorde

Jordprøverne (FS-9 til FS-13) blev sigtet til 2 mm og efterfølgende homogeniseret. 2 g jord blev afvejet i 12 mL-sorptionsrør. Til hvert tidspunkt blev der afvejet fem replikater – tre til nedbrydning, en baggrundskontrol uden tilsætning af stofferne samt en steril kontrol med trippel-autoklaveret jord (autoklaveret onsdag, fredag, mandag). I alt 45 prøver blev afvejet for hver jordtype og stof (inkubation af DMS og 1,2,4-triazol sammen, ellers enkelt-stof inkubationer). Jordene blev spiket til 100 µg/kg. Prøver blev spiket med 200 µL af en vandig opløsning (1 mg/L, sterilt MQ-vand, 0,08% MeOH); 200 µL sterilt MQ-vand (0,08% MeOH) blev tilsat til kontrollerne uden stof. Rørene blev lukket med PE-film, sat i en kasse med fugtigt filterpapir i bunden og inkuberet ved 10°C over seks måneder i mørke. Kassen blev åbnet minimum en gang om måneden og filterpapiret fugtet/udskiftet. Inkubationen blev stoppet og prøverne analyseret som beskrevet i afsnit 6.4.1.

Fungicidet cyazofamid blev inkluderet i forsøget, for at undersøge, hvorvidt dette fungicid kunne være et muligt tredje moderstof til DMS, sådan som det tidligere har været foreslået (Orbicon, 2018), jf. dets kemiske struktur (Figur 70).

6.9.3 Nedbrydningskinetik

Som første præference blev modellering af nedbrydningskinetikken og beregning af halveringstiden (DT_{50}) baseret på en første-ordens kinetisk model (Eq. 1). Alternativt blev en dobbelt-første-ordens kinetik (Eq. 2) anvendt. Kurven til DMS, som intermedieært nedbrydningsprodukt, blev tilpasset en kombination af første-ordens dannelse og fjernelse (ligning Eq. 3).

$$\text{Single first-order (SFO)} \quad C_t = C_0 * e^{-kt} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{Double first-order in parallel (DFOP)} \quad \frac{C_t}{C_0} = (fraction_{fast} * e^{-k_{fast}t}) + (fraction_{slow} * e^{-k_{slow}t}) \quad (\text{Eq. 2})$$

med $fraction_{fast} + fraction_{slow} = 1$

$$\text{Intermediate} \quad C_t = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \quad (\text{Eq. 3})$$

6.9.4 Mineralisering

Mineraliseringsforsøg, som supplement til ovenstående nedbrydningsforsøg, blev alene gennemført for 1,2,4-triazol, da ^{14}C -mærket DMS, trods gentagne forsøg, ikke kunne skaffes i en høj nok renhed. Renheden af den ^{14}C -markerede 1,2,4-triazol standard (1,2,4-triazol [$5\text{-}^{14}\text{C}$], 1665 MBq/mmol specifik aktivitet, 99% radiokemisk renhed fra American Radiolabeled Chemicals) blev ved forsøgsstart bestemt til 93% med radiografisk tyndtlagskromatografi (TLC). De resterende 7% bestod af ét ukendt ^{14}C -nedbrydningsprodukt, som må være dannet under to års opbevaring i ethanol v. -18°C .

Mineralisering af 1,2,4-triazol blev undersøgt i de samme 8 jorde (FS-1 til FS-8) og under de samme redox-forhold som nedbrydning i dybdeprofil. Dvs. i alt blev mineralisering undersøgt i 14 forskellige jord/redox-kombinationer. Til hver jord/redox-kombination blev der opsat 3 flasker: 2 replikater med levende jord + 1 med trippel-autoklaveret jord (autoklaveret onsdag, fredag, mandag); dvs. i alt 42 flasker. Derudover blev der opsat én flaske med brugsopløsning men uden jord for hvert redox-forhold. Inkubationen blev gennemført ved 10°C med stille rotation.

Først blev alle kombinationer sat op i 100 mL red-cap-flasker, direkte parallelt med opsætning af dybdeprofil-nedbrydningsforsøget. Disse var dog ikke tilstrækkeligt ilttætte (diffusion gennem septum i låg) og alle de anaerobe blev derfor sat op igen 3 uger efter forsøgsstart. Denne gang i serum-flasker med særlig opsætning til udtagning af NaOH fra CO_2 -fælden. Denne opsætning så ud til effektivt ekskludere iltindtrængning, men der var kun løbende målinger af ilt via iltensorer i fem flasker ud af 26.

Dannelsen af $^{14}\text{CO}_2$ blev målt ca. 1 gang pr. uge ved at udskifte de 2 mL 0,5M NaOH i CO_2 -fælden og tælle den dannede $^{14}\text{CO}_2$ på en Tri-Carb 2810 TR (PerkinElmer) overført til LSC-vials med 10 mL LSC-væske tilsat 1 mL 0,5M NaOH for at undgå at miste CO_2 fra vial. Vials blev talt i 30 minutter eller indtil 1% usikkerhed (2S, 95% CL).



FIGUR 18. Endelig, ilttæt opsætning med lyserød iltsensor, som kan aflæses gennem glasset.

Ved forsøgsafslutning blev alle flasker ekstraheret med 10 mL acetonitril tilsat 1% myresyre til bestemmelse af resterende ^{14}C med scintillationstælling og kvantificering af resterende ^{14}C -1,2,4-triazol via radiografisk TLC (normal-fase Silica60-plade; $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$ (80:20) som eluent; retentionsfaktor for 1,2,4-triazol ca. 0,55).

6.9.5 Søjleforsøg til vurdering af dannelse af DMS fra cyazofamid

Cyazofamid indeholder DMS indlejret i molekylets struktur (Figur 70). Det kunne derfor ikke helt udelukkes, at cyazofamid nedbrydes til DMS under ekstraktionen i "standard-nedbrydningsforsøget", som ikke var optimeret for stoffet. For at undgå fejlkonklusioner omkring dannelse af DMS fra cyazofamid, blev der derfor opsat et ekstra forsøg, som fulgte udvaskning af DMS fra otte søjler (rustfrit stål, 15 cm, 29 mm Ø, udløb i bunden; se foto nedenfor). Søjlerne pakkes først med 1 cm Ottawasand (mesh 20-30, ca. 14 g, opvarmet til 100°C natten over) og dernæst med 10 cm ikke-sigtet jord (ca. 85 g) - søjlen bankedes løbende i træplade. Hver fire søjler blev pakket med henholdsvis en sandet jord fra en økologisk-dyrket jordbrugsmark i omdrift (samme jord som FS-9 i de øvrige forsøg, dog prøvetaget 8/4-2022) og jord fra en tør eng/græsmark (FS-9b, prøvetaget 8/4-2022), begge fra områder ved Svanholm Gods. Til sidst blev der, til hver af tre af søjlerne per jordtype, tilsat 10 µL cyazofamid-opløsning (600 mg/L i AcN; dvs. 6 µg pr. søjle, svarende til 1x markdosis, som er 80 g/ha uanset produkttype, som pt. er godkendt i Danmark). Efter én times afdampning, blev der blandet rundt i de øverste 1-2 cm jord. Én søjle per jordtype blev ikke tilsat pesticid. Efterfølgende blev søjlerne vædet med 5 mL MQ-vand og placeret i 20°C-inkubator.

En gang om ugen blev søjlerne vandet med 3 x 5 mL MQ-vand (= 23 mm). Vandingen blev foretaget over et par timer. Perkolatet (ca. 10 mL) blev opsamlet i 20 mL glas-LSC-vials og filtreret (Q-max, 0,22 µm, PTFE hydrophilic). Til 1 mL prøve blev der tilsat 50 µL intern standard ($^{13}\text{C}_2$ -TRZ, DMS- D_6 ; 0,1 µL, MQ-vand/myresyre). Efterfølgende blev prøverne analyseret ved direkte injektion på UPLC-MS/MS (se afsnit 6.6, analyse for nedbrydningsprodukter).



Søjleforsøg til undersøgelse af dannelse og udvaskning af DMS fra cyazofamid.

6.10 Sorptionsforsøg

Sorptionsforsøg blev udført som batch-forsøg i 12 mL glaserør med teflon-liner i låget, med inspiration i OECD guideline 106 (OECD, 2000).

Inkubationerne blev udført ved 4°C, for at mindske mikrobiel nedbrydning. Til hvert rør blev tilsat 2 g jord (2-mm-sigtet) og 2,9 mL 10 mM CaCl₂, omrystet natten over og herefter blev der tilsat 0,1 mL pesticid opløst i 10 mM CaCl₂. Der blev for hvert stof inkluderet 2 kontrolprøver uden jord men med pesticid og for hver jord én kontrolprøve med jord, men uden pesticid.

Efter inkubation (rotation v. 7 RPM) centrifugeredes rørene (15 min., 1300 g) og 1,5 mL væske blev udtaget og filtreret over i en LC-vial. Til denne vial blev tilsat intern standard og den blev analyset med det samme.

Inkubationsperioden på 24 timer blev bestemt ud fra et indledende kinetikforsøg med én af jorden (FS-1). I dette forsøg blev anvendt 2 startkoncentrationer (5 og 100 µg/L) og udtag efter 1,5, 6, 24, 48 og 96 timer (parallele inkubationer). I kinetikforsøget blev der kun analyseret på vandfasen.

På baggrund af pilotforsøget blev det besluttet at anvende 5 µg/L og en inkubationstid på 24 timer. For DMST og DMSA var der betydelig risiko for nedbrydning, og der måltes derfor både i væskefase og jordfase (ekstraheret med acetonitril efter tilsætning af intern standard, som projektets normale jordekstraktioner). Der anvendtes triplicate rør for DMSA og DMST og fire replikater for DMS og 1,2,4-triazol, da sorptionen af disse er meget mindre og betydningen af analyseusikkerhed derfor større. Hver prøve blev af samme grund analyseret to gange (dobbelinjektion). 1,2,4-triazol og DMS blev blandet i samme rør, men DMST og DMSA blev holdt adskilt af hensyn til evt. nedbrydning til DMS. Prøver med DMST og DMSA blev derfor også analyseret for DMS.

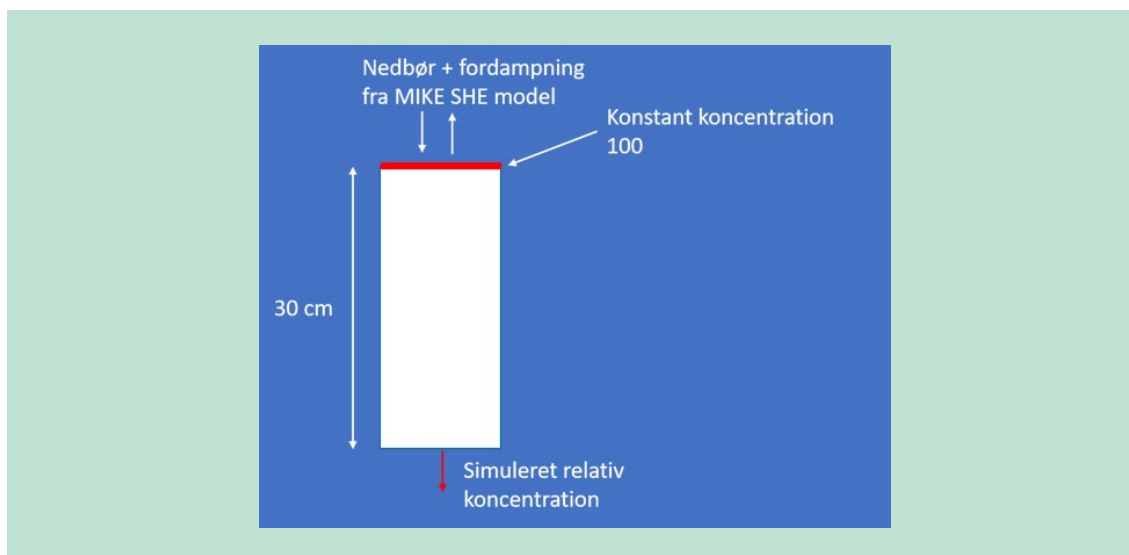
For tre jorde, som vurderedes iltfrie i felten (FS-3, FS-4 og FS-8), og derfor blev opbevaret iltfrit indtil sorptions- og nedbrydningsforsøg, blev jorden ikke sigtet, men overført fra kerne til glaserør i handskeboks. Opløsninger blev gennemboblet med nitrogen. Efter påsætning af låg blev rørene taget ud af handskeboks og sat på samme rotations-maskine v. 4°C som de øvrige rør.

For DMS og 1,2,4-triazol blev fordelingskoefficienten ($K_d = C_s/C_w$, hvor C_s er koncentration i jord i $\mu\text{g/kg}$ og C_w er koncentration i væske i $\mu\text{g/L}$) alene beregnet ud fra den vandige koncentration. Koncentrationen i jorden blev således estimeret ud fra den tilsatte stofmængde og stofmængden målt i væsken. For DMST og DMSA blev K_d beregnet ud fra målte værdier i vand og målte værdier i jorden ved afslutning af inkubationsperioden. Hvis man er sikker på, at der ikke foregår en nedbrydning af betydning af stofferne i løbet af inkubationsperioden, som i tilfældet med DMS og 1,2,4-triazol, fås den sikrest bestemte K_d typisk ved at anvende målte værdier i vandfasen. For stoffer, hvor der er risiko for nedbrydning af mere end et par procent af det tilsatte stof i løbet af inkubationsperioden, som i tilfældet med både DMST og DMSA, risikerer man at overvurdere sorptionen, hvis der alene analyseres på vandfasen.

6.11 Simulering af DMS-nedbrydning i overjord

Som beskrevet i kapitel 9.1 så vi i laboratorieforsøgene en betydelig nedbrydning af DMS i overjord (A-horisonter, prøvetagningsdybde fra ca. 0-20 cm) mens vi ikke med sikkerhed kunne detektere nedbrydning i underjord og grundvandssedimenter (B- og C-horisonter, jordprøver udtaget under 50 cm dybde). Det betyder, at noget af den DMS, der dannes i det allerøverste jordlag, vil nedbrydes under nedsivningen til de dybere jordlag. Da koncentrationen af DMS i MIKE SHE-modellen (varighedsberegningen) specificeres i toppen af den mættede zone, og altså ikke tager hensyn til processer i umættet zone, er det vigtigt at forsøge at inkludere denne nedbrydning, for at specificere hvilken koncentration der skal anvendes som input to MIKE SHE-modellen. Vi har derfor simuleret nedbrydningsprocenten for DMS i de øverste 30 cm af den umættede zone ved hjælp af HYDRUS-1D (Šimůnek m.fl., 2018). I modellerne indgår de laboratorieudledte nedbrydningsrater baseret på prøver fra kolonihave græs (FS-1 og FS-10), kolonihave bed (FS-11) og jordbærmark Havdrup (FS-12). De 30 cm med nedbrydning er udvalgt, da det er en typisk dybde af pløjelaget på en mark og ofte også passer med udbredelsen af A-horisonen i andre vegetationstyper, herunder formodentlig flere af dem, som kan findes i et kolonihaveområde.

Der er opstillet fire modeller til at simulere nedbrydningen af DMS i jordene. Den konceptuelle model er vist i Figur 19. Modellerne simuleres transient for en periode svarende til ca. 30 år (17.08.1991-01.01.2019). Modellens øvre randbetingelse i forhold til strømning udgøres af nedbørs- og fordampningsværdier simuleret med MIKE SHE-modellen, mens den nedre randbetingelse er defineret som en såkaldt "free drainage", hvilket betyder at den hydrauliske gradient er lig en. Det vil sige, at fluxen ud af bunden er lig med den hydrauliske ledningsevne. I forhold til simulering af stoftransport er der ved den øvre rand angivet en konstant koncentration svarende til 100 (C/C_0).



FIGUR 19. Konceptuel model for simulering af jordene, FS1, FS-10, FS-11 og FS-12. De hydrauliske parametre er angivet i Tabel 7.

I modellen simuleres vandets strømning i den umættede zone ved Richard's ligning:

$$\frac{\partial \theta(\psi)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K(\psi) \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} + 1 \right) \right) - S,$$

hvor θ er vandindholdet [$\text{L}^3 \text{L}^{-3}$], ψ er trykniveauet [L], t er tid [T], z er vertikal elevation [L], $K(\psi)$ er umættet hydraulisk ledningsevne funktion [L T^{-1}], og S er source/sink [T^{-1}].

Stoftransport simuleres ved advektions-diffusionsligningen:

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} + \rho \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial qc}{\partial z} - \phi,$$

hvor c er koncentration [M L^{-3}], ρ er bulk densitet [M L^{-3}], s er sorberet koncentration [M M^{-1}], D er dispersionskoefficient [$\text{L}^2 \text{T}^{-1}$], q er Darcy flux [L T^{-1}], og ϕ er en source-sink term i form af nulte eller førsteordens reaktioner [$\text{M L}^{-3} \text{T}^{-1}$]. For DMS er nedbrydningsraten defineret ved en førsteordens reaktion, mens sorption er antaget ubetydelig og derfor ikke inkluderet i modelleringen (se kapitel 9.4). Yderligere har vi ikke inkluderet diffusion, dels fordi vi ikke kender diffusionskoefficienten for DMS, og dels fordi simuleringen blot skal give et groft estimat af den forventede nedbrydning og den manglende diffusion i den sammenhæng ikke vil introducere en større fejlkilde, da vi kun simulerer de øverste 30 cm af jordprofilen.

Vi har i simuleringen anvendt et konstant input og en konstant nedbrydningsrate over året. I forhold til input kunne dette godt være en rimelig antagelse i kolonihaverne, mens dannelse af DMS sandsynligvis er størst i sommermånederne på jordbærmarker, som sprøjtes med moderstofferne i forår-sommer-månederne. Den største fejlkilde ligger dog nok i den konstante nedbrydningsrate, men dels har vi ingen information om temperaturvariationer i jordene og dels kender vi ikke sammenhængen mellem temperatur og nedbrydning af DMS i overjord idet alle nedbrydningsforsøg blev udført ved 10°C . Da nedbrydningen af DMS lader til at være mikrobielt betinget, kan vi dog godt antage at nedbrydningsraterne vil være temperaturafhængige. For at få et indtryk af betydningen af denne temperaturafhængighed (og dermed et estimat for den deraf følgende usikkerhed på den simulerede koncentration i 30 cm dybde), er der simuleret tre scenarier for hver jord:

1. Den laboratorieudledte DT_{50}
2. Den laboratorieudledte $DT_{50} \times 2$ (halv nedbrydningshastighed)
3. Den laboratorieudledte $DT_{50} \times 0,5$ (dobbelte nedbrydningshastighed)

Det vil sige, at scenarie 2 og 3 repræsenterer nedbrydningsrater ved henholdsvis lavere og højere temperatur relativt til de laboratorieudledte nedbrydningsrater. Betydningen af temperatur varierer mellem forskellige nedbrydningsmekanismer, men med en typisk Q_{10} -værdi for biologiske processer på 2,5 svarer scenarie 2 til en temperatur på ca. 3°C og scenarie 3 til en temperatur på 17-18°C, altså typiske jordtemperaturer for hhv. vinter og sommer i Danmark. De hydrauliske parametre for hver af jordene er udledt på baggrund af kornstørrelsesanalyserne (se Bilag 7) ved brug af Rosetta (Schaap m.fl., 2001) og angivet i Tabel 7.

Tabel 7. Hydrauliske jordparametre, hvor q_r , q_s , K_s , r_s , og D_L er henholdsvis residualt vandindhold, mættet vandindhold, mættet hydraulisk ledningsevne, bulk densitet, og longitudinal dispersivitet. a og n er formlerparametre til jordkarakteristika-kurven relateret til henholdsvis luftindhold og porestørrelsesfordelingen.

Jord	θ_r	θ_s	A [1/cm]	n	K_s [cm/d]	ρ_s	D_L [cm]
FS-1 Kolonihave Græs	0,034	0,394	0,022	1,424	47,062	1,605	2
FS-10 Kolonihave Græs	0,034	0,394	0,022	1,423	47,496	1,605	2
FS-11 Kolonihave Bed	0,039	0,387	0,031	1,408	43,251	1,624	2
FS-12 Jordbærmærk Havdrup	0,062	0,405	0,010	1,494	9,952	1,578	2

Skæbneparametrene (sorption og DT_{50} værdier) er baseret på analyserne beskrevet i kapitel 9.1 og 9.4 og de anvendte DT_{50} -værdier er angivet i Tabel 8. Bemærk, at der i simuleringerne anvendes en nedbrydningsrate, λ :

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}},$$

hvor $T_{1/2}$ svarer til DT_{50} . En oversigt over de anvendte nedbrydningsrater i de tre scenarier er angivet i Tabel 8.

Tabel 8. Anvendte nedbrydningsrater i scenarie 1-3. Nedbrydningsraten i scenarie 1 er baseret på de angivne DT_{50} værdier, mens nedbrydningsraterne i scenarie 2 og 3 er baseret på de angivne DT_{50} værdier multipliceret med henholdsvis 2 og 0,5.

Jord	DT_{50} [dage]	Scenarie 1, λ [1/dage]	Scenarie 2, λ [1/dage]	Scenarie 3, λ [1/dage]
FS-1	63,1 ± 6,3	0,0110	0,0055	0,0220
FS-10	78,3 ± 7,7	0,0089	0,0044	0,0177
FS-11	103 ± 17	0,0067	0,0034	0,0135
FS-12	275 ± 46	0,0025	0,0013	0,0050

6.12 Kilder til DMS og 1,2,4-triazol

6.12.1 Salgsstatistikker for aktivstoffer.

Solgte mængder er først og fremmest baseret på Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddelstatistik, dels samlede salgstal for hele perioden tilbage til 1956 (Miljøstyrelsen, 2017), dels en detaljeret salgsstatistik for perioden 2010-2020 (Miljøstyrelsen, 2022) og mindre detaljerede salgsstatistikker for enkeltårene 1991-2009 (de årlige salgsstatistikker). Produkter er identificeret ved opslag i den offentlige del af Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddeldatabase (<https://mst.dk/kemi/database-for-bekaempelsesmidler/bmd/>). Miljøstyrelsen har været behjælpelig med udtræk fra Bekæmpelsesmiddeldatabasens ikke-offentlige del med hensyn til information om aktivstoffer og deres koncentration, anvendelse og godkendelses- og ophørsdato. Informationerne fra Bekæmpelsesmiddeldatabasen er suppleret med opslag i Middeldatabasen (<https://middeldatabasen.dk>) for produkter, hvor der ikke er opgivet en anvendelse i Bekæmpelsesmiddeldatabasen.

Biocidanvendelse samt anvendelse i behandlede produkter tilbage til år 2000 er indrapporteret fra Det Danske Produktregister (Danish Working Environment Authority, Product Register, Landskronagade 33, 2100 København Ø, Denmark, e-mail: pd@at.dk) til den fællesnordiske SPIN database (Substances in Preparations in Nordic Countries, <http://spin2000.net/>), hvorfra der er søgt informationer om totale mængder anvendt aktivstof samt anvendelse opdelt på specifikke produkttyper som beskrevet i de fællesnordiske UC62 kategorier. Det Danske Produktregister blev kontaktet angående UC62-kategoriernes definition, herunder datakvalitet, og hvilke kategorier træbeskyttelsesprodukter og biocid til film-preservering hører under. Produktregistret blev også spurgt, om der findes data udover dem, som er indrapporteret til SPIN. Flügge Group A/S, PPG Industries (Dyrup og GORI) og AkzoNobel Deco A/S (Sadolin) blev kontaktet angående data for, hvor stor en andel (volumen og antal produkter) af henholdsvis træbeskyttelsesprodukter og maling er solgt i Danmark, der har indeholdt tolylfluorid eller dichlorfluorid fordelt på enkeltår i den periode, hvor stofferne har indgået i produktionen.

6.12.2 Produkter, anvendelser og koncentrationer.

Produkter med pesticid- eller biocidanvendelse samt deres koncentration er identificeret ved søgning i den offentlige del af Miljøstyrelsens bekæmpelsesmiddeldatabase. I den offentlige del af Bekæmpelsesmiddeldatabasen kan man ikke se, i hvilket tidsrum produktet har været godkendt og dermed anvendt. For tolylfluorid kontaktede vi derfor Miljøstyrelsen angående produkternes godkendelsesperiode. For mange produkter kan man heller ikke downloade etiketter og brugsanvisninger, hvorfor man ikke kan se hvilke anvendelser produkterne har været godkendt til. Vi foretog derfor en tilsvarende søgning i Middeldatabasen (middeldatabasen.dk) for at søge oplysninger om bekæmpelsesmidler anvendt i gartneri, frugt og bær. Informationerne fra Bekæmpelsesmiddeldatabasen og Middeldatabasen dækker de information, der var tilgængelige frem til januar, 2022.

6.12.3 Estimering af kildestyrker for DMS i frugt/bær

De beregnede eksempler på kildestyrker (Bilag 11) er baseret på informationerne i Euparen Multis brugsanvisning (Bilag 1), forespørgsler sendt til planteavlskonsulenterne Maren Korsgaard (Københavns Universitet, Institut for Plante og Miljøvidenskab) og Dan Haunstrup (HortiAdvice) og data fra den videnskabelige litteratur. Maren Korsgaard arbejdede som konventionel jordbærkonsulent fra 1984-1987. Dan Haunstrup er specialist i jordbær og hindbær og har suppleret med oplysninger fra pensionerede kolleger. I den videnskabelige litteratur er der fundet data fra et 14-hektar tysk forsøgsgartneri med stenfrugt, kernefrugt, buskfrugt og jordbær (Herrmann og Sur, 2021), samt data for fungicid-sprøjtninger hos seks jordbæravlere i perioden 1998-2000 (Lindhardt m.fl. 2003). Ud fra ovenstående informationer har vi estimeret sandsynlige dyrkningsscenarier for forskellige typer frugt og bær, sandsynlige sprøjtefrekvenser for scenarierne, og på den baggrund estimeret worst-case kildestyrker for nettonedbør, der forlader rodzonen.

6.13 Model til simulering af varigheden af DMS i grundvandet

6.13.1 DMS-kildestyrker til varighedsberegninger

Til modellering af varigheden af DMS-forureningen i grundvandet ved Kilde XI og Havdrup Kildeplads er der opstillet en generel kildestyrkemodel for udvaskning af DMS fra dels behandlede træarealer og dels bær- og frugtavl.

Kildestyrkemodellen fra behandlede træarealer bygger, foruden på en række antagelser og forudsætninger, se afsnit 10.2.2, på to grundlæggende elementer:

1. Geografiske data og bebyggelseskarakteristika, i form af matrikeldata, data fra BBR (*Bygnings- og boligregistret*), samt opmålte træarealer for forskellige bygningstyper jf. kapitel 7.2.

2. Fysiske/kemiske egenskaber (omdannelse og sorption) for moderstoffer og nedbrydningsprodukter jf. forsøgsdata (kapitel 9.1 til 10), samt funktion for udvaskningsrate af tolylfluorid fra træmaling (baseret på data fra Klamer og Morsing (2008), gengivet i ECHA (2016)).

Kildestyrkemodellen fra bær- og frugtavl bygger, foruden på en række antagelser og forudsætninger, se afsnit 10.3.3, på data om anvendelse af moderstofferne til DMS (angivet i kapitel 7.1) samt de beregnede kildestyrker for DMS i frugt/bær i afsnit Bilag 11. Kildestyrkemodelerne for udvaskning fra hhv. træarealer og bær- og frugtavl gennemgås i nærværende afsnit.

Beregning af behandlet træareal

BBR-data indeholder relevante oplysninger om bebyggelsens karakteristika, f.eks. byggeår og bebyggelsestype (haveforening, parcelhus, rækkehus, skur mm.). Ved sammenstilling af disse oplysninger med matrikelkort er det muligt at skabe et geografisk overblik over bebyggelsestyperne i et område og deres byggeår. Oplysninger, som ved kombination med de opmålte træarealer pr. bebyggelsestype, kan bidrage med omfanget og den geografiske udbredelse af træareal i beregningerne af en forureningsflux fra bebyggelse i et givent område.

I oplandet til Kilde XI er der udvalgt tre bebyggelsestyper; nytehaver, haveforeninger og parcelhuse, som antages at være relevante i kildestyrkeberegningerne.

I oplandet til Havdrup er der inkluderet to bygningstyper; parcelhuse og rækkehuse, som antages at være relevante i kildestyrkeberegningerne.

Med afsæt i de udvalgte bygningstyper er grundarealerne blevet koblet med de relevante opmålte opgørelser af træareal pr. grundareal for bebyggelsestypen, som opgivet i kapitel 7.2.

Det vil sige, at det samlede grundareal for f.eks. et parcelhusområde er blevet ganget med 0,15 m² pr. m², da opgørelserne har vist, at et gennemsnitligt parcelhus har behandlede træarealer svarende til 0,15 m² pr. m² grundareal. På samme måde er grundarealet for haveforeningsområderne blevet ganget med 0,32 m² pr. m², mens grundarealet for nytehaver er blevet ganget med 0,048 m² pr. m² (se afsnit 10.2.2 for kilden til tal for nytehaver).

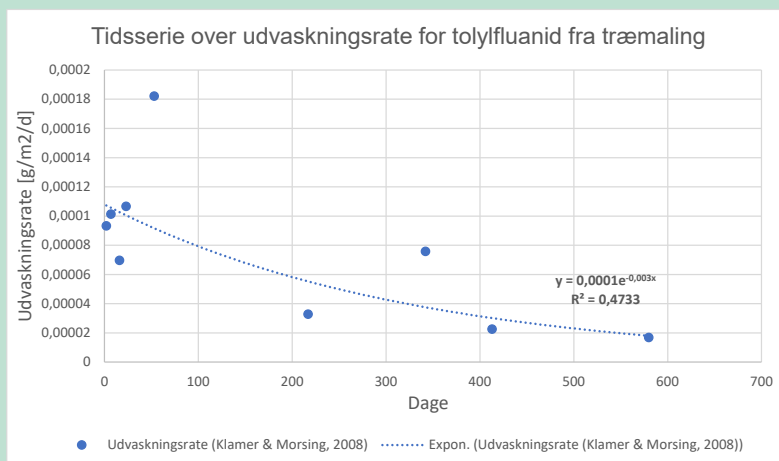
Udvaskningsrate fra træmaling

Udvaskningen af tolylfluorid fra anvendelsen som produkttype 7 (overfladefilm-beskyttelse) i træmaling er undersøgt af Klamer og Morsing (2008). På baggrund af data fra forsøget, gengivet i ECHA (2016), er der fundet en funktion for udvaskningsraten fra træmaling ved at tilpasse en eksponentiel funktion til datapunkter for udvaskningsraten fra de enkelte monitoringsperioder fra forsøget, se Figur 20. Data er omregnet fra mg/m²/dag til g/m²/dag for at matche enheden for input til den hydrologiske model. Funktionen for udvaskningsraten er givet ved formlen:

$$Flux \left[\frac{g}{m^2 * d} \right] = 0,000108 * e^{-0,00309 * x}$$

, hvor x er antal dage siden seneste behandling af træet med træmaling.

Klamer og Morsing (2008) undersøgte udvaskning fra en sydvendt træfacade (model-facade opstillet på Danmarks Teknologiske Institut i Høje Taastrup). Det er muligt at udvaskningen fra en sådan facade er mindre end for f.eks. et plankeværk eller træterrasse, som sandsynligvis udsættes for mere direkte regn. Omvendt vil en sydvendt facade i Danmark sandsynligvis udsættes for mere regn end en nordvendt pga. dominerende vindretninger. Da det ikke er muligt at korrigere rimeligt for disse forhold og forskellen sandsynligvis er mindre ift. de mange usikkerheder i udvaskningen, har vi valgt at anvende udvaskningsraten uden korrektioner for alle de opmålte træarealer.



FIGUR 20. Tidsserie over udvaskningsraten for tolylfluorid fra PT-7 anvendelsen i træmaling. Data for udvaskningsraten stammer fra Klamer og Morsing (2008), men er omregnet fra mg/m²/d til g/m²/d.

Funktion for DMS-kildestyrken fra bebyggelse

Funktionen for udvaskningsraten kan herefter tilknyttes træarealet for bebyggelsesområdet samt faktorer for omdannelse og nedbrydning.

Den samlede funktion for kildestyrken for DMS fra hvert bebyggelsesområde er således givet ved formelen:

$$Flux \left[\frac{g}{d} \right] = (0,000108 * e^{-0,00309*x}) * A * B * C * D$$

, hvor x er antal dage siden seneste behandling af træet med træmaling, A er træarealet for hvert bebyggelsesområde, B er den molære omregningsprocent fra tolylfluorid til DMS (35,8%), C er den molære andel af tolylfluorid, der omdannes til DMS i overjorden og D er andelen af DMS efter nedbrydning i overjorden (100% - nedbrydningsprocenten i overjorden).

Funktion for DMS-kildestyrken fra bær- og frugtavl

Markarealer med bær- og frugtavl er blevet identificeret med udgangspunkt i fremgangsmåden beskrevet i afsnit 5.2.1.

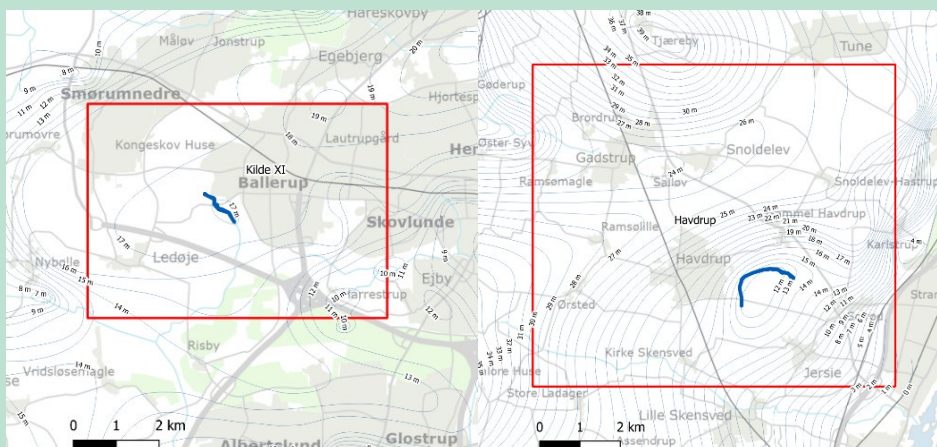
På baggrund af data, angivet i kapitel 7.1, om anvendelse af moderstofferne til DMS samt de beregnede kildestyrker for DMS i frugt/bær i Bilag 11, er der opsat en DMS-kildestyrkemodel. De enkelte markarealer har hver især fået beregnet hvilke årstal, der forventes at have været foretaget behandling (sprøjtning) af markarealet, dvs. hvilke år, der forventes at have været høstår. Behandlingsårene er udregnet på baggrund af beplantningsår, etableringsperioden for hver afgrøde og slutår for produktionen. I hvert behandlingsår er der tilskrevet en DMS-flux [g/d/mark] på baggrund af funktionen:

$$Flux \left[\frac{g}{d} \right] = A * (B * 1000) * C * D * E * F$$

Hvor A er markarealet i hektar for den pågældende mark, B er DMS-kildestyrken for den pågældende afgrøde (se Bilag 11), C er den molære omregningsprocent fra tolylfluorid til DMS (35,8%), D er andelen af tolylfluorid der omdannes til DMS i overjorden, E er andelen af DMS efter nedbrydning i overjorden og F er faktoren for den antageligvis lavere sprøjtefrekvens i perioden 1997-2002 i jordbær.

6.13.2 Opstilling af hydrologiske modeller i MIKE-SHE

Der er opstillet to hydrologiske modeller til simulering af grundvandsstrømning og stoftransport (DMS) i oplandene til de to HOFOR kildepladser hhv. Kilde XI i Ballerup Kommune og Havdrup Kildeplads i Solrød Kommune. Modelafgrænsningerne fremgår af nedenstående oversigtskort, Figur 21. De to modeller dækker områder på hhv. 7 x 5 km² og 9 x 8 km².



FIGUR 21. Oversigtskort med de to modelområder for HOFORs til kildepladser Kilde XI og Havdrup Kildeplads. De røde polygoner er modelafgrænsninger og den blå markering inden for modelafgrænsning viser beliggenheden af kildepladsarealerne for de to kildepladser. De tynde blå streger er grundvandspotentialer i det primære grundvandsmagasin, kalken.

Begge modeller er opstillet i softwarekoden MIKE SHE og anvender softwarekodens muligheder for opstilling af fuldt integrerede hydrologiske og dynamiske modeller. Dvs. en model der simulerer hele det hydrologiske kredsløb fra nedbøren falder som regn eller sne, fanges på bevoksningen og befæstede arealer, hvorfra den kan fordampe, nedsiver eller strømmer af på overfladen, strømning gennem den umættede grundvandszone og videre strømning gennem de mættede jordlag som grundvand, hvor det enten indvindes eller strømmer til dræn, vandløb eller ud i havet.

De to modelopstillinger tager udgangspunkt i GEUS DK-model for Sjælland (Stisen m.fl., 2019). Der er lavet to udklip af DK-modellen og lavet nedskalering til både 100 m og 50 m modelnet. Alle hydrologiske elementer fra DK-model Sjælland er overført til de to modelopstillinger, og der opdateret og forfinet inputdata for vandindvindingen på de to kildepladser. Herudover er modellerne udvidet tidsmæssigt, så de dækker perioderne for anvendelsen af moderstofferne til DMS og 1,2,4-triazol, men også udvidet ud i fremtiden, så modellerne er i stand til at simulere spredningen og varigheden af DMS i grundvandet, og i det indvundne grundvand på de to kildepladser. Simuleringsperioden for de to modeller er år 1968 – 2100.

Det grundlæggende input for modellerne er viden om:

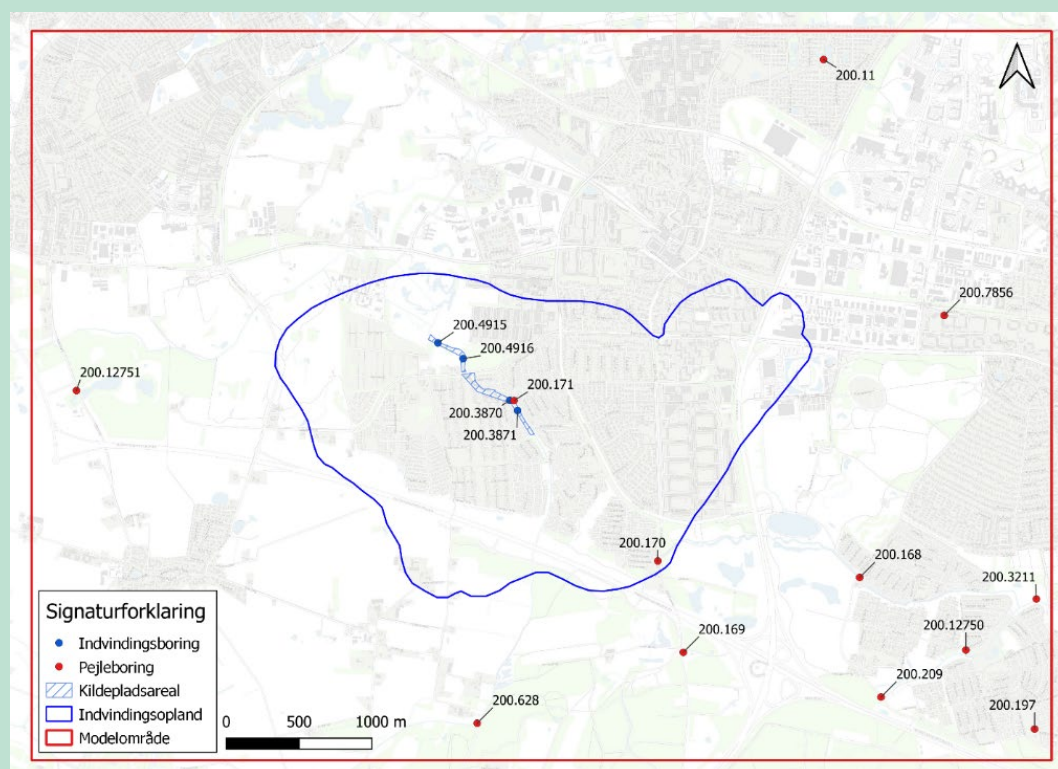
- Klimadata i form af nedbør, temperatur og potentiel fordampning
- Arealdata i form af vegetationstyper
- Arealdata i form af befæstelsesgrad
- Jordtypefordeling til beskrivelse af umættet zone
- Vandløb og dræn set-up
- Geologisk opbygning og beskrivelse af jordlag
- Indvinding (historisk og forventning om fremtiden)
- Pejle- og afstrømningsdata til verifikation af modellerne

Stoftransporten og varigheden af DMS i de to MIKE SHE-modeller simuleres kun i den mættede del af det hydrologiske modelsystem. Det betyder, at stoftransporten gennem den umættede zone ikke simuleres, og at DMS-fluxen knyttes direkte til det øverste grundvandsspejl. Transportvejen gennem den umættede zone er relativ lille i de to modelområder i forhold til transportvejen gennem den mættede zone, og derfor vurderes det, at den manglende transportvej ikke har væsentlig betydning for modelresultaterne, når det er varigheden af DMS, der betragtes.

Stoftransporten gennem den mættede del af det hydrologiske system simuleres som konvektiv transport uden nedbrydning og dispersion. Som beskrevet i kapitel 9.1 forventes DMS kun nedbrudt i det øverste pløjelag og ikke i den mættede grundvandszone, og nedbrydning er derfor ikke medtaget i simuleringerne. Dispersionen er en størrelse der håndterer alle de inhomogeniteter, vi ikke beskriver i modellen. Men desværre har vi ingen længere gennembrudskurver for DMS, som ellers kunne bruges til at belyse dispersionens størrelse.

6.13.3 Kilde XI - modelopsætning

Kilde XI har fire indvindingsboringer, hvis placering er vist på Figur 22 sammen med det administrative indvindingsopland.



FIGUR 22. Placering af indvindingsboringer på Kilde XI samt administrativt indvindingsopland.

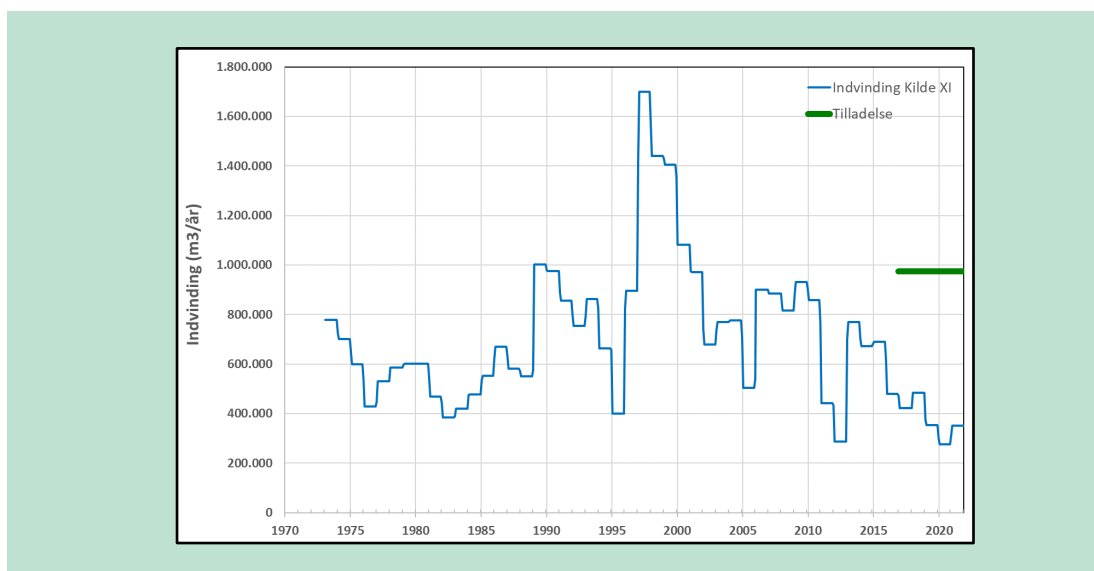
Indvindingen sker fra den øverste del af bryozokalken jf. det geologisk snit langs kildepladsen, som er vist på Figur 23. Boring 200.4915 og 200.3871, som er hhv. 120 og 76 m dybe, rammer også Skrivekridtet, men flowlog i begge boringer har vist, at indstrømningen fra Skrivekridtet er meget begrænset og langt hovedparten af vandet kommer fra toppen af bryozokalken. Som det fremgår af det geologiske snit, er lerdækket over kalkmagasinet relativt tyndt, og det betyder korte transporttider til det primære indvindingsmagasin. Den geologiske model, der er anvendt i modellen, er den Geologiske Sjællandsmodel, som GEUS har opstillet og som dækker hele Sjælland. Modellen er opstillet i forbindelse med tidligere projekter bl.a. den Nationale Grundvandskortlægning, og er derfor rimelig godt opdateret med nyeste data fra boringer og

geofysisk kortlægning. Og på grund af stor datatæthed (mange borer med velbeskrevet geologi) vurderes den geologiske model relativt sikkert bestemt.



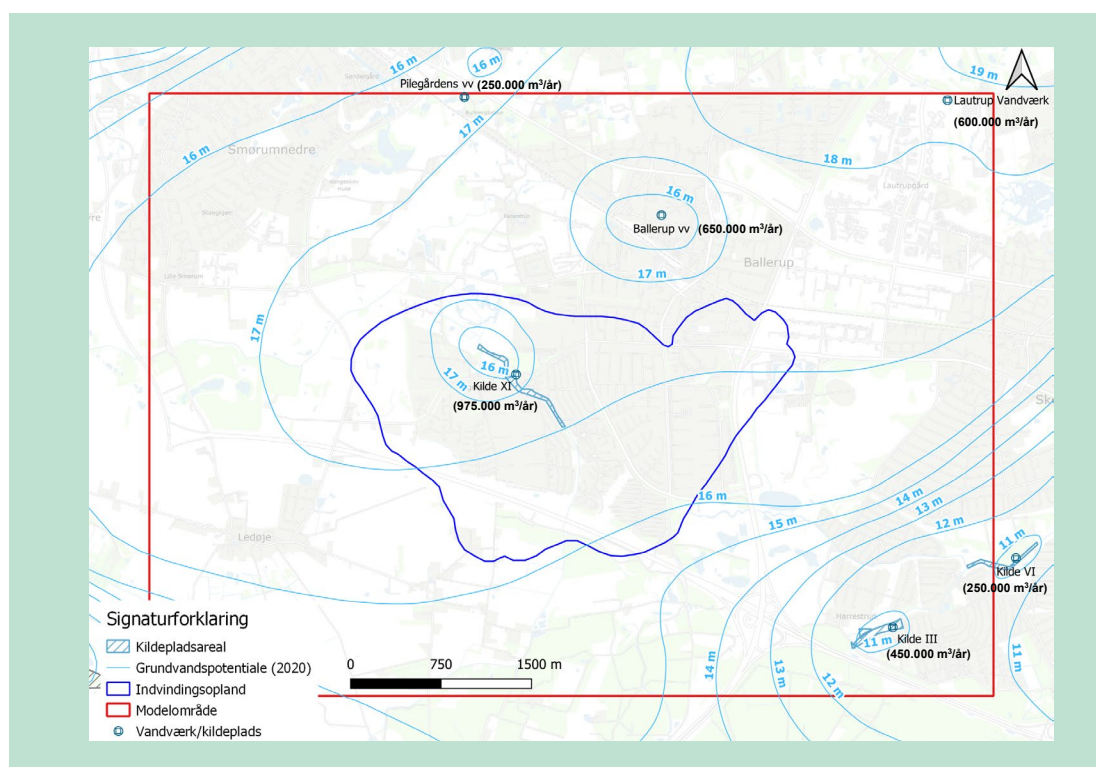
FIGUR 23. Geologisk profil langs Kilde XI lagt fra nord mod syd. De fire dybeste borer er de borer, der er knyttet til indvindingen i dag.

HOFOR har siden 2017 haft tilladelse til at indvinde 975.000 m³ pr. år, men historisk har der på kildepladsen været indvundet langt mere jf. Figur 24. Indvindingen toppede i slutningen 1990'erne, hvor indvindingen et enkelt år var på 1,7 mio. m³. Siden fund af DMS i 2018 har indvindingen på kildepladsen været historisk lav, omkring 350.000 m³ pr. år. I modellen er indlagt de registrerede indvindingsmængder i perioden 1968-2021, og i fremskrivningen af DMS koncentrationsudviklingen, er der i modellen antaget en indvinding svarende til tilladelsen på 975.000 m³ pr. år fordelt ligeligt mellem de fire indvindingsboringer.



FIGUR 24. Blå kurve viser den samlede indvundne mængde grundvand fra 1973 og frem på Kilde XI.

Trykniveauet i det primære magasin i modelområdet er vist i Figur 25 sammen med indvindingsoplandet til Kilde XI og placering og størrelse af anden indvinding i modelområdet.



FIGUR 25. Grundvandspotentiale (oktober 2020) i det primære magasin – kalkmagasinet. Herudover er angivet vandværker og kildepladser i området og deres indvindingstilladelsesmængde.

Trykniveauet i kalkmagasinet ved kildepladsen ligger omkring kote +16 m og med en kalkoverflade i området omkring kote +6 m står vandstanden generelt langt over kalkoverfladen. Dvs. der er tale om spændte magasinforhold og det forventes gældende for hele indvindingsoplandet til Kilde XI. Der ses ikke områder indenfor indvindingsoplandet med artesiske magasinforhold, og der forventes derfor generelt nedadrettet grundvandsstrømning mod kalkmagasinet i hele indvindingsoplandet. Betragtes trykniveauet i et regionalt perspektiv ses, at Kilde XI ligger på en regional højderyg eller et regionalt grundvandsskel, der overordnet deler området i to, hvor grundvandet strømmer hhv. mod nordvest og sydøst.

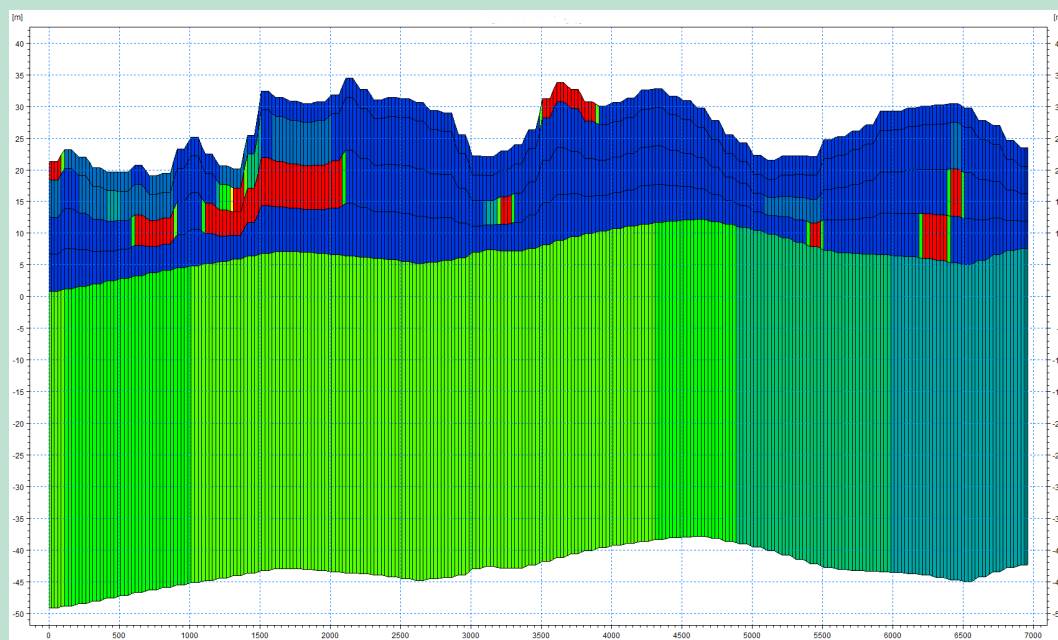
Den hydrologiske model for Kilde XI er opstillet for et 7 x 5 km² stort område centreret omkring indvindingsoplandet til Kilde XI. Modelafgrænsningen fremgår af Figur 25.

Horisontalt er modellen diskretiseret i et 50 x 50 meter modelnet, der følger koordinatsystemet UTM zone 32N, EUREF89. Vertikalt er modellen diskretiseret ved 5 modellag.

Den geologiske model sætter rammerne for beskrivelsen af grundvandszonen. Dels i form af geometri og definition af de numeriske modellag, og dels når beregningscellerne skal tilskrives hydrauliske parametre. Således knyttes de hydrauliske parametre til de geologiske enheder. I forhold til den geologiske model, repræsenterer de 4 øverste modellag de kvartære aflejringer og det nederste modellag de prækvartære aflejringer i form af kalken, som udgør det primære indvindingsmagasin i området.

Topografien af terrænet definerer modellens øvre grænse, og det øverste modellag er sat til en fast tykkelse på 3 meter. De underliggende 3 modellag er opdelt i lige tykke lag, men en tykkelse som arealmæssigt varierer afhængig af dybde til kalken. Denne opdeling, frem for en opdeling der stringent følger den geologiske tolkning af flader, er valgt af hensyn til at sikre en god numerisk beskrivelse af strømmingen mellem modellagene i de kvartære aflejringer. Den tolkede kvartære geologi vil stadig være indeholdt i den numeriske model, da hydrauliske parametre i modellen er knyttet til de tolkede geologiske enheder. Det nederste modellag følger

den geologiske tolkning af kalkeoverfladen, og bunden er sat til 50 meter under toppen af kalken. Den vertikale diskretisering er illustreret på Figur 26, hvor et vertikal snit i modellen er trukket centralt gennem området fra vest til øst. Røde områder i de øverste 4 modellag indikerer tilstedeværelsen af kvartære sand- eller grusaflejringer.



FIGUR 26. Vest-øst gående profilsnit gennem Kilde XI-modellen. Figuren illustrerer modellagenes sammenhæng med den geologiske beskrivelse og hvordan den kvartære geologi opdeles i fire lige tykke modellag. Farveskalaen er udtryk for den hydrauliske ledningsevne, hvor rød er høj og blå er lav ledningsevne. Dvs. rød svarer til f.eks. en sandaflejrung eller en høj ledningsevne i kalken. Blå indikerer lerlag og det grønne nederste lag er kalken.

Tidsmæssigt er modellen opstillet for perioden 1968-2100 begge år inklusive. Til beskrivelse af prædiktive simuleringer af DMS-forureningens spredning i området, er modellen således tidsmæssigt fremskrevet, så de fremtidige indvindingsplaner kan beskrives i en forureningsmæssig sammenhæng.

Modellen anvender klimadata som input i form af døgnværdier af nedbør, temperatur og potentiel fordampning. Nedbøren er defineret ved DMI's 10 km klimagrid, mens temperatur og potentiel fordampning er fra DMI's 20 km klimagrid. For den historiske periode 1968-1988 og den fremtidige periode 2023-2100 findes der ikke klimadata, hvorfor disse er dannet med udgangspunkt i perioden med historiske klimadata, dvs. 1989-2022. Således anvendes klimadata fra perioden 1989-2009, som klimadata for perioden 1968-1988 og for fremskrivningen frem mod 2100 anvendes klimadata fra den 12-årige klimaperiode 2007-2018, som gentages indtil perioden frem mod år 2100 er udfyldt.

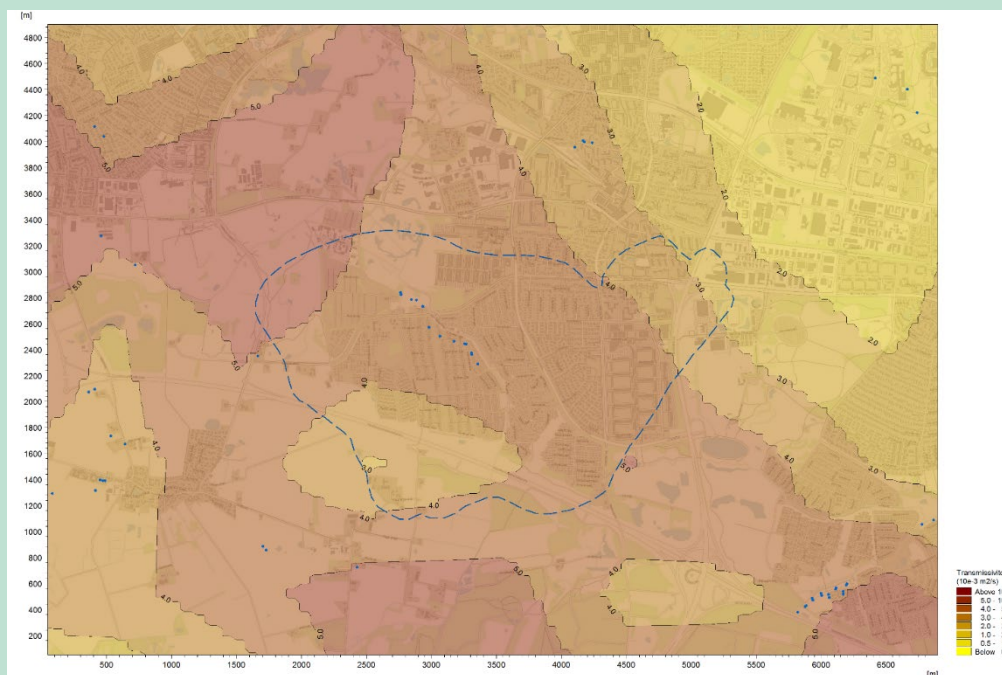
Modellen anvender de hydrauliske parametre horisontal og vertikal hydraulisk ledningsevne, spændte og det frie magasintal, hvor det frie magasintal svarer til porøsiteten. Når der simuleres stoftransport, anvendes også værdien for den effektive porøsitet. I modellen tilskrives hydrauliske parametre via de geologiske enheder, sådan forstået at hver geologisk enhed har hvert sit sæt af hydrauliske parametre. I Tabel 9 er de anvendte hydrauliske parametre vist. Parametrene kan distribueres horisontalt, hvilket er gjort for den horisontale og vertikale ledningsevne i kalken, men ikke for de øvrige geologiske enheder dvs. sandlag, lerlag og tørvelag. Distribueringen af den horisontale ledningsevne i kalken i form af transmissivitetsskort er vist i Figur 27. Værdierne for effektiv porøsitet er valgt ud fra den geologiske beskrivelse og

anbefalede værdier beskrevet i Naturstyrelsens vejledning i udpegning af indvindings- og grundvandsdannede oplande (Naturstyrelsen, 2014).

Tabel 9 Hydrauliske parameterværdier anvendt i Kilde XI modellen

Geologisk enhed	Horizontal ledningsevne K_h (m/s)	Vertikal ledningsevne K_v (m/s)	Frit magasin-tal (-)	Magasin koefficient (m^{-1})	Eff. porøsitet (-)
Terrænnært ler	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	0,05	0,0001	0,05
Terrænnært sand	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,0001	0,3
Terrænnært Tørv	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	0,2	0,0001	0,3
Sand1-Sand4	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,0001	0,3
Opsprækket ler	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	0,05	0,0001	0,05
Ler	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,05	0,0001	0,3
Kalk	Distribueret*	Distribueret*	0,15	0,00001	0,1

* Se Figur 27, som viser transmissivitetsfordelingen i kalken. Den hydrauliske ledningsevne fremkommer ved division med lagtykkelsen for kalk, som er sat til 50 meter. Den vertikale ledningsevne af kalk er 1/10 af den horisontale



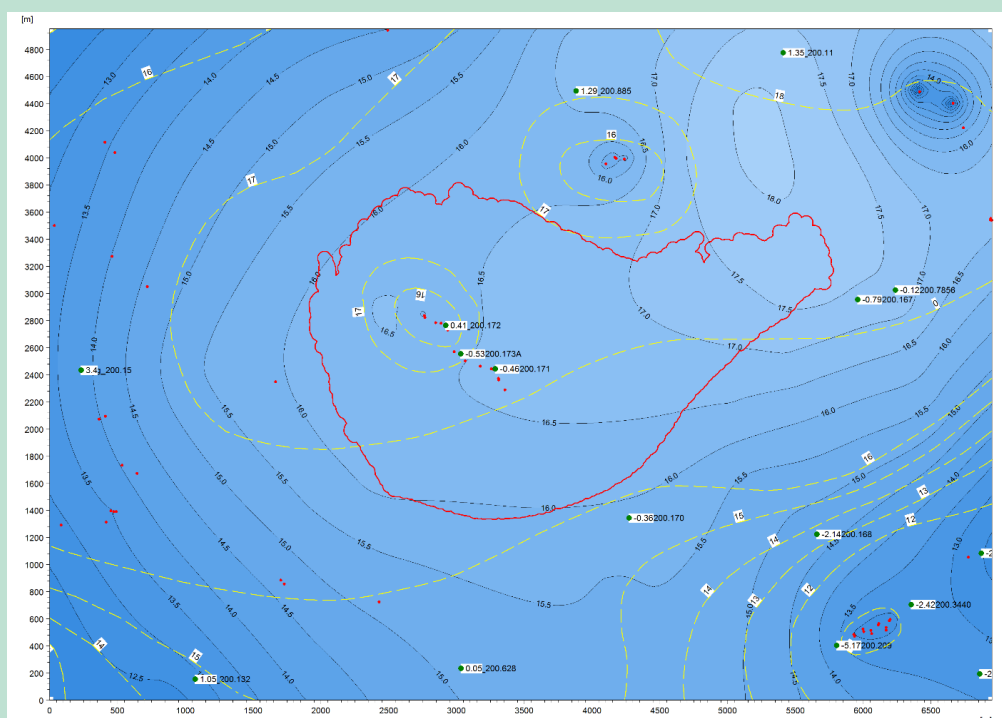
FIGUR 27. Transmissivitetsfordeling i kalkmagasine

DK-model 2019, som har dannet grundlag for Kilde XI modellen, er kalibreret og valideret mod trykniveauer og vandløbsafstrømning. Jævnfør dokumentationen af modellen lever den generelt op til performance-kriterier på screeningsniveau for simuleret trykniveau og for værdierne ME og RMS opfylder modellen typisk kriteriet for overslagberegninger. For vandføringssimuleringer lever modellen på nationalt niveau op til kriterierne for screeningsniveau på vandbalance, for både kalibreringsperioden og valideringsperioderne. I forbindelse med opstillingen af Kilde XI modellen er der lavet en række justeringer af det oprindelige modelgrundlag for at forbedre denne modelperformance specifikt for Kilde XI modelområdet.

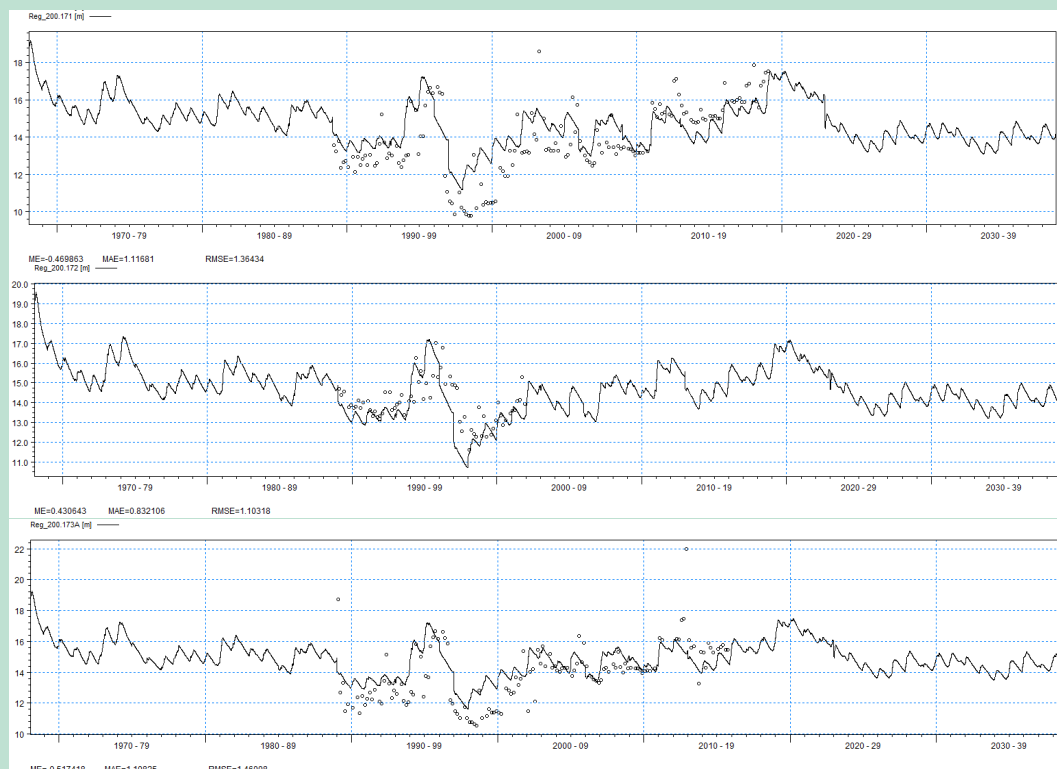
Kilde XI modellen anvender en dynamisk fasthold trykrand langs hele modellens rand i kalkmagasinet. Trykniveauet hentes fra DK-modellen, men er i forbindelse kalibreringen af modellen justeret ned med 1 meter, da det ellers ikke matcher de målte trykniveauer langs modelranden.

Transmissivitetfordelingen i kalken er justeret for at forbedre modelperformance. Transmissivitetkortet vist i Figur 27 er anvendt, og stammer fra en modelkalibrering af HOFORs regionale hydrologiske model for Værket ved Islevbro. Desuden hentes de hydrauliske parameterværdier for lerlag fra denne modelopsætning.

Vurderes modellens modelperformance for perioden 1990-2020 i form af ME- og RMS-værdier ses en gennemsnitlig ME på -0,39 meter og en gennemsnitlig RMS på 1,77 meter. ME-værdierne for de enkelte borer er vist på Figur 28 sammen med det simulerede trykniveau i kalkmagasinet pr. oktober 2020. Betragtes de enkelte borer ses, at modellen har en tendens til at simulere et for lavt tryk langs den vestlige og sydvestlige rand, hvilket også ses ved den nordøstlige rand. Mod sydøst ses, at modellen har tendens til at simulere for højt tryk. Centralt i modellen omkring Kildeplads XI ses en relativ god overensstemmelse mellem simuleret og målt tryk. Tidskurver for simuleret og målt trykniveau i de tre pejleboringer ved kildepladsen er vist i Figur 29. Som det ses, er det ikke kun middelaftvigelsen ME, der er god, der ses også en relativ god overensstemmelse i dynamikken.



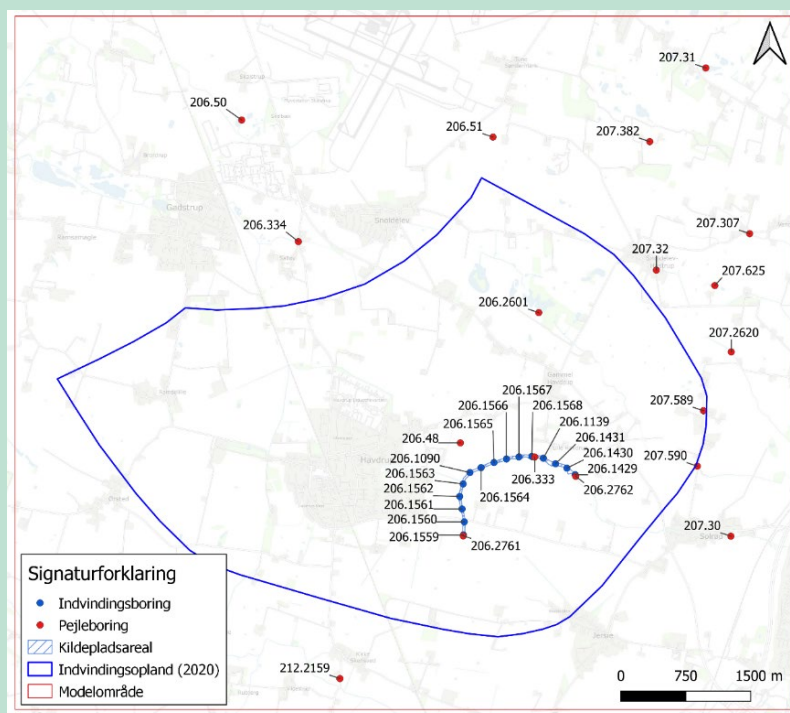
FIGUR 28. Simuleret trykniveau i kalkmagasinet pr. oktober 2020. Gule stiplede linjer er det optegnede grundvandspotentiale, som også er vist på Fejl! Henvisningskilde ikke fundet.. Røde prikker er borer, hvorfra der sker indvinding eller har været indvundet fra. Grønne prikker er borer, hvor der er pejletidsserier, som modelsimuleringen er holdt op mod, se f.eks figur 29. Værdier anført til højre for boringen er middelaftvigelsen (ME) mellem målt og simuleret trykniveau. ME-værdien efterfølges af boringens DGU nr. Den røde afgrænsning er indvindingsoplandet til Kilde XI ved fuld indvindingstilladelse.



FIGUR 29. Simuleret (fuldt optrukken streg) og målt (prik) trykniveau i de tre pejleboringer placeret langs kildepladsen ved Kilde XI.

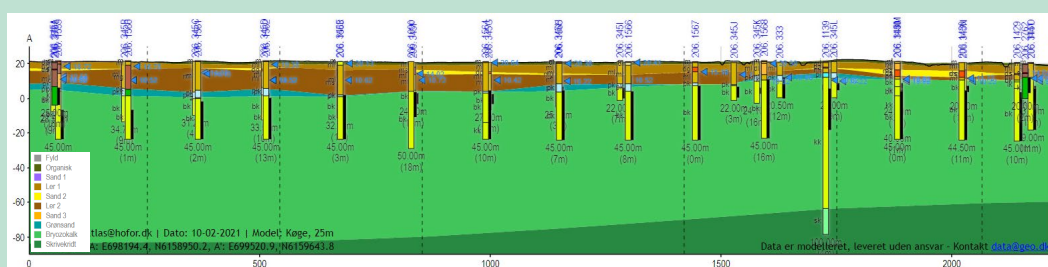
6.13.4 Havdrup Kildeplads - modelopsætning

På Havdrup Kildeplads indvinder HOFOR fra 15 indvindingsboringer, hvoraf flere af boringer er konstateret forurenet med DMS. Placeringen af indvindingsboringer og indvindingsoplandet til kildepladsen fremgår af Figur 30.



FIGUR 30. HOFORs borerer ved Havdrup Kildeplads og indvindingsoplandet til kildepladsen.

Indvindingen på Havdrup Kildeplads sker fra den øverste del af Danienkalken, som overvejende består af bryozokalk jf. det geologiske snit langs kildepladsen, som er vist på Figur 31. Generelt er borerne 45-50 m dybe, men boring 206.1139 er boret 100 m dyb og rammer også Skrivekridtet. Boringen er dog opfyldt med sten og opboret materiale fra 40-100 m u.t. På dele af kildepladsen ses et tyndt lag af Lellinge Grønsandskalk over Bryozokalken, som typisk ikke overstiger 5 m. Lerdækket over kalkmagasinet er også her relativt tyndt, 7-20 m, og relativt korte transporttider til det primære indvindingsmagasin må derfor forventes. Kun i få boringer ses indslag af sand- og gruslag.



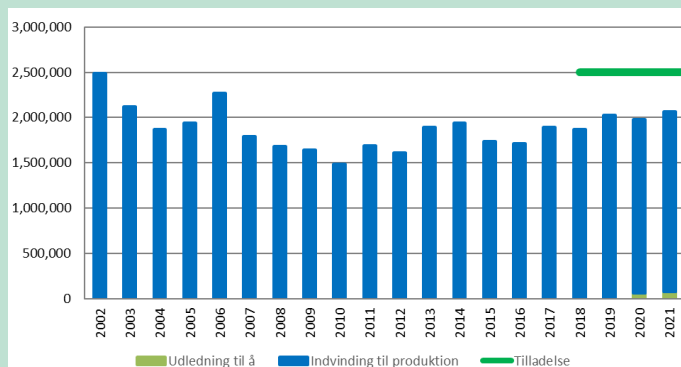
FIGUR 31. Geologisk profil langs Havdrup Kildeplads trukket fra vest mod øst. Som det fremgår af filterplaceringerne (sort lodret markering på boring) indvindes der primært fra de øverste 10-15 meter af Bryozo kalken.

Den geologiske model, der er anvendes i modelprojektet, er en opdateret version af den Geologiske Sjællandsmodel. Modellen er opdateret i forbindelse med FungiSource projektet, men kun for det hydrologiske modelområde. I opdateringen af den geologiske model har der været fokus på at implementere nye data og på tolkningen af prækvarteret ved Havdrup by og detaljer i sandlagene i hele nærområdet omkring Havdrup Kildeplads og dens opland. På Figur 32

This geological cross-section illustrates the subsurface geology of the Lellinge area. The vertical axis represents elevation in meters, ranging from -50 to 60. The horizontal axis represents distance in meters, from 0 to 10,000. The stratigraphic units, from top to bottom, are: Ler (brown), Sand (pink), Kertemindemergel (light blue), Lellinge Grønsandskalk (medium blue), Bryozokalk (light green), and Skrivekridt (dark green). Several boreholes are shown with their respective elevations: 206.385, 206.187, 206.462, 206.1879, 207.4660, 207.2852, 207.1548, 207.2708, 207.889, 207.357, 207.296, and 207.1946. A legend in the top right corner indicates the 'Geologisk profil' and a 'Nord' arrow.

HOFOR har tilladelse til at indvinde 2,5 mio. m³/år på Havdrup Kildeplads. Den historiske indvinding er vist på Figur 33, og som figuren viser, har indvindingen de seneste 20 år varieret mellem 1,5 mio. og 2,5 mio. m³/år. I de kommende år bliver kildepladsen renoveret med nye borer og den fremtidige indvinding forventes at være tæt på tilladelsens 2,5 mio. m³/år. Derfor er der i modelsimuleringerne af fremskrivningen af DMS koncentrationsudviklingen på kildepladsen også antaget en indvinding svarende til tilladelsen.

Ydelsen på de enkelte boringer defineres af magasinets og boringernes hydrauliske egenskaber. HOFOR foretog i 2020 en måling af ydelsesfordelingen mellem boringerne, og den viste stor forskel mellem boringernes ydelse. F.eks. viste den, at hovedparten af indvindingen sker midt på kildepladsen, og at den østligste boring ikke yder noget. Målingen af ydelsesfordelingen fra 2020 anvendes som grundlag for definition af ydelsesfordelingen i modellen, også for den fremtidige drift.

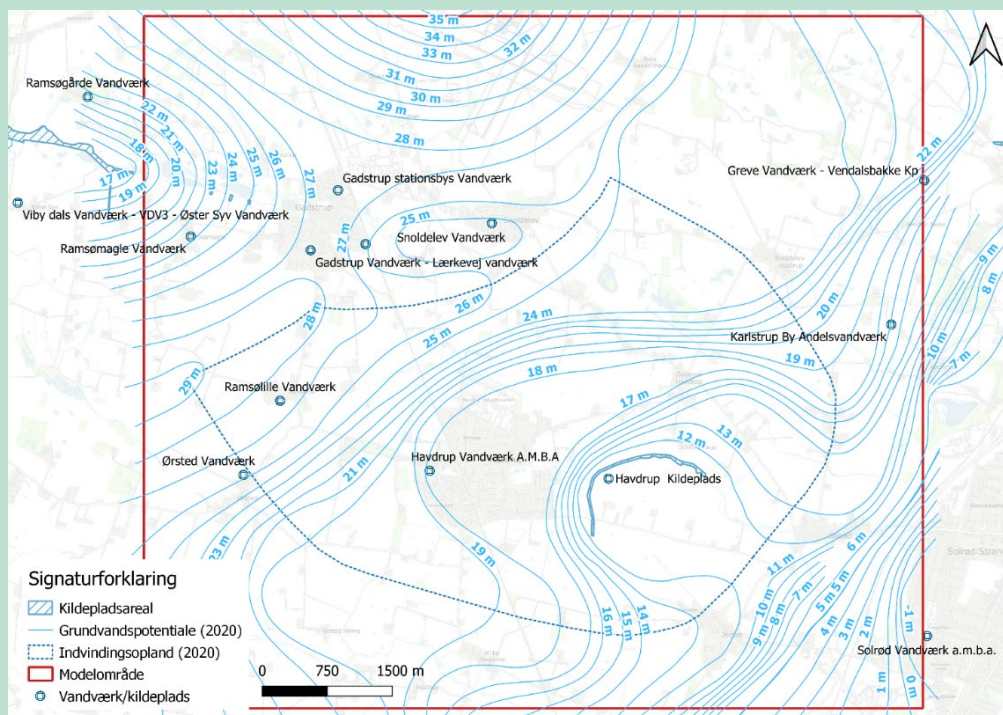


FIGUR 33. Oversigt over oppumpede vandmængder (m³/år) på Havdrup Kildeplads over de seneste 20 år.

Havdrup Kildeplads er beliggende langs Solrød Bæk, som nedstrøms har udløb til Køge Bugt. Oplandet til Solrød Bæk ved Havdrup Kildeplads er dels Havdrup by, dels to mindre vandløb Salbjergbæk, som afvander nord for Havdrup, og Skelbækken, som afvander området syd for Havdrup. Vandføringen i Solrød Bæk måles nedstrøms Havdrup Kildeplads ved vandføringsstation 53.34 og disse målinger er anvendt i kalibreringen af modellen.

Trykniveauet i det primære magasin i modelområdet er vist på Figur 34 sammen med indvindingsoplandet til Havdrup Kildeplads og placeringen af anden indvinding i modelområdet. Ud over HOFORs indvinding ved Havdrup ligger der en række andre vandforsyninger indenfor modelområdet, hvor indvindingen ved Havdrup Vandværk og Solrød Vandværk er de største med indvindingstilladelser på hhv. 0,28 mio. m³/år og 1,0 mio. m³/år. Indvindingen til Ramsøllille Vandværk og Havdrup Vandværk ligger i oplandet til Havdrup Kildeplads ifølge det optegnede grundvandspotentiale gældende for 2020.

Trykniveauet i kalkmagasinet ved kildepladsen ligger omkring kote +12 m og kalkoverflade ligger i nogenlunde samme kote på den østlige del af kildepladsen, mens den på den vestlige del ligger dybere. Det primære magasin kan således være stedvist frit lokalt på den østlige del af kildepladsen, og ellers er der magasinet spændt, men ikke artesisk. Nord for Havdrup Kildeplads vest for Greve Vandværk Vendelsbakke er der et større område, hvor kalkoversiden ligger over grundvandspotentialet, og derfor ses frie magasinforhold. Indenfor modelområdet varierer trykniveauet mellem +35 m i nord og kote -1 m mod sydøst ved Solrød Vandværks indvinding.



FIGUR 34. Grundvandspotentiale (oktober 2020) i det primære grundvandsmagasin – kalkmagasinet.

Den hydrologiske model for Havdrup Kildeplads er opstillet for et $9 \times 8 \text{ km}^2$ stort område centreret omkring indvindingsoplandet til Havdrup Kildeplads. Modelafgrænsningen fremgår af Figur 34. Horisontalt er modellen diskretiseret i et 100×100 meter modelnet, der følger koordinatsystemet UTM zone 32N, EUREF89 og vertikalt er modellen diskretiseret ved 7 modellag. Den geologiske model sætter rammerne for beskrivelsen af grundvandzonen. Dels i form af geometri og definition af de numeriske modellag, og dels når beregningscellerne skal tilskrives hydrauliske parametre. Således knyttes de hydrauliske parametre til de geologiske enheder. I forhold til den geologiske model, repræsenterer de 6 øverste modellag de kvartære aflejringer inklusiv den øverste prækvartære enhed Kertemindemergel. Det nederste modellag repræsenterer de prækvartære aflejringer Lellinge Grønsandskalk, Bryozokalk og Skrivekridt, som udgør det primære indvindingsmagasin i området.

Den vertikale diskretisering følger samme princip som for Kilde XI modellen. Dvs. terrænoverfladen definerer modellens øvre grænse, og det øverste modellag er sat til en fast tykkelse på 3 meter. De underliggende 5 modellag er opdelt i lige tykke lag, men en tykkelse som arealmæssigt varierer afhængig af dybde til kalken. Denne opdeling, frem for en opdeling, der stringent følger den geologiske tolkning af flader, er valgt af hensyn til at sikre en god numerisk beskrivelse af strømmingen mellem modellagene. Den tolkede kvartære geologi er stadig indeholdt i den numeriske model, idet de hydrauliske parametre i modellen er knyttet til de tolkede geologiske enheder. Det nederste modellag følger den geologiske tolkning af kalkeoverfladen, og bunden er sat til 50 meter under toppen af kalken.

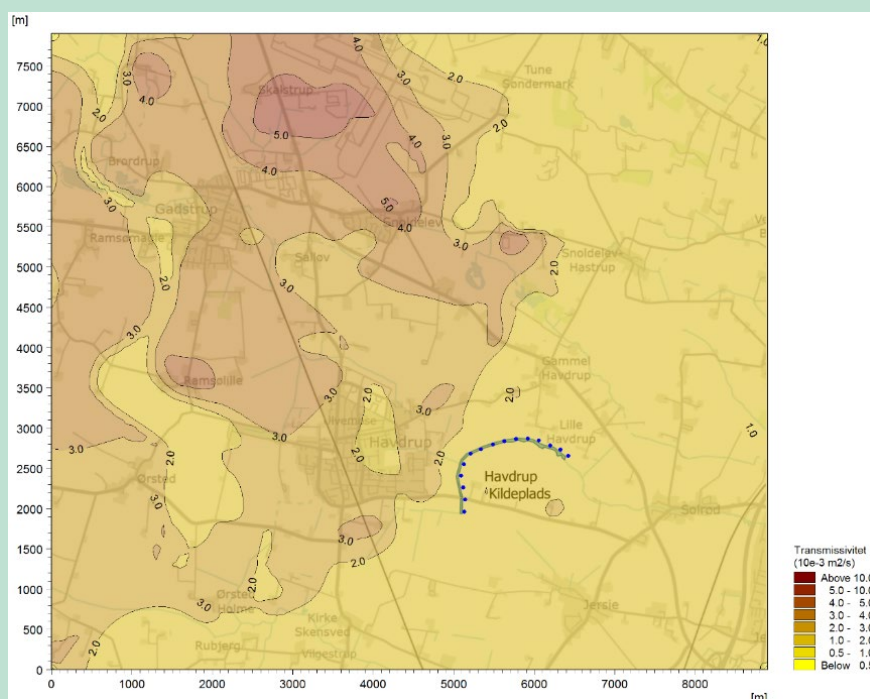
På samme måde som Kilde XI-modellen er Havdrup-modellen opstillet for perioden 1968-2100 begge år inklusive og der gælder samme forudsætninger omkring klimadata som for Kilde XI modellen.

I Tabel 10 er de anvendte hydrauliske parametre vist. Lellinge Grønsandskalk og Bryozokalk udgør tilsammen det primære indvindingsmagasin, og er det nederste modellag i modellen.

Modellaget er sat til 50 meter i hele området. Pga. af varierende tykkelse af disse enheder varierer også transmissiviteten i det primære magasin selv om enhederne tilskrives konstante værdier. Transmissivitetsfordelingen for det primære magasin er vist i Figur 35.

Tabel 10 Hydrauliske parameterværdier anvendt i Havdrup modellen

Geologisk enhed	Horizontal ledningsevne K_h (m/s)	Vertikal ledningsevne K_v (m/s)	Frit magasin-tal (-)	Magasin koef-ficient (m^{-1})	Effektiv porøsitet (-)
Terrænnært ler	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	0,05	0,0001	0,05
Terrænnært sand	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,0001	0,3
Terrænnært tørv	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	0,2	0,0001	0,3
Sand1-Sand2	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,0001	0,3
Sand3-Sand4	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,0001	0,3
Opsprækket ler	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	0,05	0,0001	0,05
Ler	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	0,05	0,0001	0,3
Kertemindemergel	$6,0 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	0,1	0,00001	0,3
Lellinge Grønsandskalk	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,15	0,00001	0,1
Bryozokalk	$2,21 \cdot 10^{-4}$	$2,21 \cdot 10^{-5}$	0,15	0,00001	0,1



FIGUR 35. Transmissivitetsfordeling i det primære magasin.

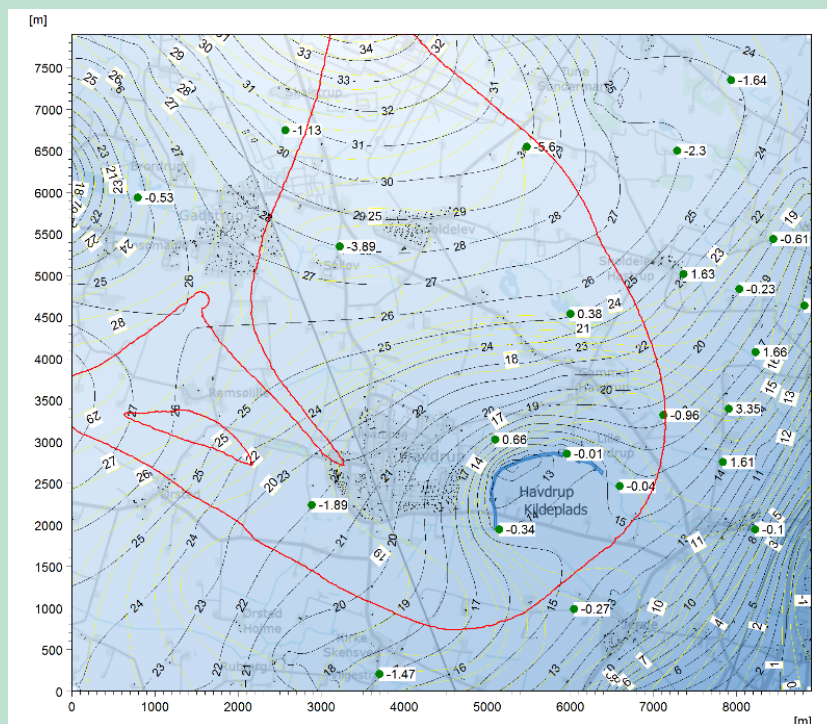
I forbindelse med opstillingen af Havdrup-modellen er der lavet en række justeringer af det oprindelige modelgrundlag, DK-model 2019, dels som en generel forbedring af datagrundlaget, dels for at forbedre modelperformance i det specifikke område omkring Havdrup Kildeplads. Ud over en opdatering af det geologiske modelgrundlag er der f.eks. udført opdatering af indvindingsdatagrundlaget. Dels er perioden med indvindingsdata udvidet, dels er indvindingsfordelingen for indvindingsboringerne på Havdrup Kildeplads implementeret.

Havdrup-modellen anvender en dynamisk fastholdt trykrand langs hele modellens rand i det nederste modellag, kalkmagasinet. Trykniveauet langs modelranden er defineret med udgangspunkt i grundvandspotentialet fra 2020, se Figur 34, mens dynamikken hentes fra DK-

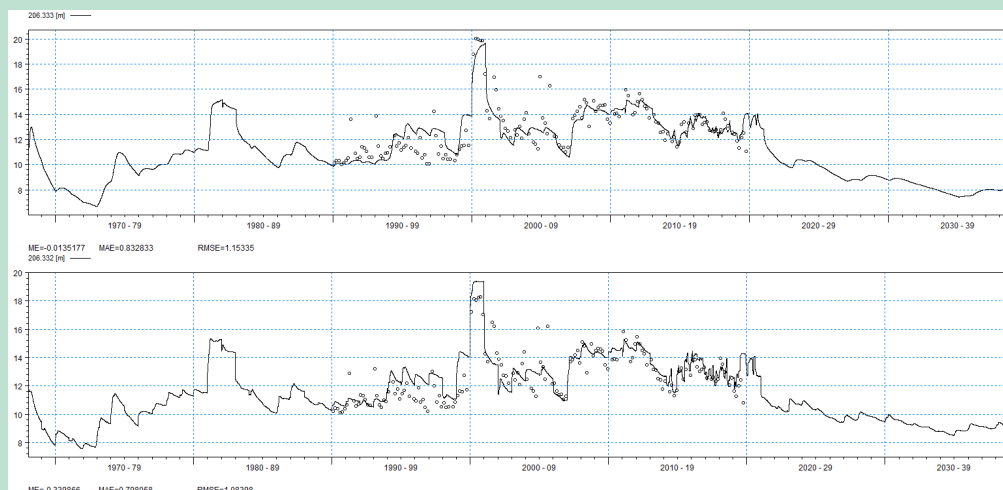
modellen. Grundvandsstrømningen gennem de kvartære aflejringer er overvejende lodret, hvorfor der anvendes en no-flow i alle de overliggende modellag.

Der er udført kalibrering af modellen ved justering af forskellige hydrauliske parametre, først og fremmest ved justering af hydraulisk ledningsevne for de enkelte jordlag, som vist i Tabel 10. Denne kalibrering er udført ved hjælp af autokalibrering, hvor kalibreringsmålet har været trykniveaudidsserier fra pejleboringer i modelområdet. Herudover har der været justeret på værdier, der først og fremmest har betydning for afstrømning i vandløbene. Men også et kalibreringsmål om, at modellen simulerer de rigtige strømningsretninger, har indgået med høj prioritet og i sidste ende er kalibreringen et kompromis mellem kalibreringsmålene.

Vurderes modellens performance for den seneste 10-årsperiode 2010-2020 i form af ME- og RMS-værdier ses en gennemsnitlig ME på 0,17 meter og en gennemsnitlig RMS på 1,37 meter. ME-værdierne for de enkelte boringer for perioden 1990-2020 er vist i Figur 36 sammen med det simulerede trykniveau i kalkmagasinet pr. oktober 2020. Betragtes de enkelte boringer ses relativt små ME-værdier ved og omkring kildepladsen, mens der i større afstand kan findes ME-værdier over 1 m. Der ses en lille overvægt i boringer hvor trykniveauet overestimeres. Generelt er der god overensstemmelse mellem målt og simuleret strømningsretning vurderet ved sammenligning af kurveforløbene af trykniveauerne i kalkmagasinet vist på Figur 36. Tidsskurver for simuleret og målt trykniveau i de to pejleboringer ved kildepladsen er vist i Figur 37. Som det ses, er det ikke kun middelfvigelsen ME, der er god, der ses også en relativt god overensstemmelse i dynamikken.



FIGUR 36. Simuleret trykniveau i kalkmagasinet pr. oktober 2020. Gule linjer er det optegnede grundvandspotentialer for oktober 2020, som også er vist på Figur 34. Grønne prikker er boringer, hvor der er pejletidsserier, som modelsimuleringen er holdt op mod. Værdier anført til højre for boringen er middelfvigelsen (ME) mellem målt og simuleret trykniveau for perioden 1990-2020. Den røde afgrænsning er det modelberegnete indvindingsopland til Havdrup Kildeplads ved fuld indvindingsstilladelse.



FIGUR 37. Simuleret (fuldt optrukken streg) og målt (prik) trykniveau i to pejleboringer ved Havdrup Kildeplads. Øverst boring DGU nr. 206.333, som er beliggende på den nordlige del af kildepladsen og nederst boring DGU nr. 206.332, der er beliggende i den sydvestlige ende af kildepladsen.

Resultater og deldiskussioner

FungiSource-projektet har tilvejebragt mange forskelligartede data ang. kilder og skæbne for de to fungicidnedbrydningsprodukter DMS og 1,2,4-triazol. I kapitel 7-11 gennemgås alle resultater i en rækkefølge, der på bedst mulig vis leder frem til et samlet billede af de to stoffers forekomst og fremtidige skæbne i grundvandet, hvilket så diskuteres i det efterfølgende kapitel 12.

7. Kilder til DMS og 1,2,4-triazol

Dette kapitel baserer sig til dels på en litteraturundersøgelse af hvor, hvornår og i hvilke mængder moderstoffer til DMS og 1,2,4-triazol har været anvendt som biocid og til bær-/frugt-avl (afsnit 7.1). Derudover indeholder kapitlet data fra en opmåling af, fra hvor store træarealer, der kan forventes afvaskning af biocider i forskellige danske bebyggelsestyper (afsnit 7.2). Det viste sig at være meget vanskeligt at skabe sig et overblik over anvendelse af stofferne tilbage i tiden, især for biocidforbruget. Den overordnede konklusion er dog, at biocidforbruget sandsynligvis langt overgår pesticidforbruget, når vi taler moderstoffer til DMS, mens det modsatte er tilfældet for 1,2,4-triazol. Opmålingerne viste ganske overraskende at rækkehuse i mursten har det største bemalede areal målt i forhold til grundarealet og at parcelhuse i mursten gennemsnitligt havde næsten samme bemalede areal som kolonihaverne, målt per hus, og ca. halvt så meget som kolonihaverne målt per grundareal.

7.1 Ukonventionelle, diffuse kilder til DMS og 1,2,4-triazol i grundvandet

Formålet med dette kapitel er at identificere, hvordan fordelingen har været over tid mellem forskellige typer anvendelse af moderstoffer til DMS og 1,2,4-triazol, hvor store mængder aktivstof der er solgt og brugt, samt at identificere eventuelle videnshuller mht. anvendelser og mængder. Miljøstyrelsens bekæmpelsesmiddelstatistikker fra 1991-2009 har delopgørelser for jordbrugets anvendelse, som dækker vinterkorn, vårkorn (inkl. blandsæd, helsæd og lucerne), vinterraps, vårraps, andre frø, kartofler, roer, ærter (inkl. til konserves), majs, grøntsager, og græs og kløver i omdrift, samt en separat opgørelse for anvendelse som bejdsemiddel. Desværre er jordbærmarker, buskfrugt og frugtplantager ikke arealer i omdrift, hvorfor anvendelsen på disse arealer ikke indgår i jordbrugsanvendelsen, men indgår i årlige opgørelser af det samlede salg sammen med anvendelse til træbeskyttelse mod træødelæggende svamp. Fra 2010 opgives data specifikt for biocidanvendelse til træbeskyttelse, bejdsemidler med jordbrugsanvendelse og privates anvendelse. Fra 2015 opgives yderligere data for anvendelse i frugt og bær, prydplanter og skov. Bekæmpelsesmiddelstatistikken data sammenholdes med biocid-data fra SPIN databasen. Det skal bemærkes, at før implementering af biociddirektivet (EU, 1998) var træbeskyttelse ikke nødvendigvis omfattet af godkendelsespligt, da den tidligere nationale ordning kun omfattede midler mod træødelæggende svamp. Derfor er der træbeskyttelsesmidler f.eks. mod råd og blåsplint, som tidligere ikke har været godkendelsespligtige, men som er det nu. Dette betyder, at der er forskel på Bekæmpelsesmiddelstatistikken/Bekæmpelsesmiddeldatabasen og SPIN-databasen mht. salgsperioder og solgte mængder.

7.1.1 Dichlofluamid og tolylfluamid i Bekæmpelsesmiddelstatistikken, Bekæmpelsesmiddeldatabasen og Middeldatabasen.

I dette afsnit gennemgås, hvilke dichlofluamid- og tolylfluamid-produkter, der har været markedsført, deres koncentration af aktivstof og hvornår har de været markedsført. Syv produkter

med tolylfluanid er registreret i Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddeldatabase (Tabel 11). I Miljøstyrelsens udtræk fra Bekæmpelsesmiddeldatabasens ikke-offentlige del oplyses aktivstof-fets koncentration for produkterne Euparen Multi og ND Tolylfluanid (500 g/kg). I Middeldatabasen findes desuden oplysninger om aktivstoffets koncentration for produkterne Euparen M 50 WG, Euparen Multi (bejdsmiddel) og Euparen Multi til bejdsning som alle var på 500 g/kg (se Bilag 2). I beregningen af DMS-kildestyrker fra jordbærmarker anvendes derfor en generel koncentration på 500 g/kg. Der er ikke registreret etikette eller brugsanvisning for produkterne i Bekæmpelsesmiddeldatabasens offentlige del. I Middeldatabasen er kun registreret etikette for ét produkt: Euparen Multi (Bilag 1). Informationerne på denne etikette bruges i vurderingen af behandlingshyppigheder for sprøjtning i forskellige kulturer suppleret med data fra plante-avlskonsulenter. I Bekæmpelsesmiddeldatabasen er der ikke registreret biocidprodukter med tolylfluanid som aktivstof, hvorfor det må formodes ikke at have været anvendt som biocid til træbeskyttelse selvom ikke-indberetningspligtig anvendelse f.eks. mod råd og blåsplint ikke fuldstændig kan udelukkes. Tolylfluanid anvendt som fungicid til beskyttelse af maling (uden-dørs beskyttelse af filmen mod mug og skimmel) har heller ikke været indberetningspligtig og fremgår derfor ikke af produktoversigten.

Tabel 11. Produkter med tolylfluanid som aktivstof i Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddeldatabase (november, 2020). Bilag 2 viser resultatet af en tilsvarende søgning i Middeldatabasen.

Produkt	Bekæmpelses-middel-type/produktgruppe (anvendelse)	Konc. (g/kg)	Første godkendelses-dato/op-hørsdato*	Godkendelses-in-dehaver
Baycor combi (tolylfluanid+ bitertanol)	Pesticid/svampemidler	--	16-02-1988/ 31-12-1989	Bayer A/S, Bayer CropScience
Euparen M 50 WG	Pesticid/svampemidler (prydplanter, frugttræer og frugtbuske samt jordbær)**	--	12-08-1991/ 01-08-1996	Bayer A/S, Bayer CropScience
Euparen Multi	Pesticid/svampemidler (Må kun anvendes til svampe-bekæmpelse i æbler, pærer, ribs, solbær, brombær, hindbær, jordbær, tomater og prydplanter. Off-label: gråskimmel + sortråd i jordbær)	500	07-03-1996/ 25-04-2007	Bayer A/S, Bayer CropScience
Euparen Multi (Disp. 08/12-2003 - 31/12-2004)	Pesticid/svampemidler (Må kun anvendes til indendørs bejdsning af roefrø beregnet til eksport)	--	24-01-2001/ 31-12-2004	Bayer A/S, Bayer CropScience
Euparen Multi til Bejdsning	Pesticid/svampemidler (Må kun anvendes til indendørs bejdsning i lukkede anlæg af roefrø beregnet til eksport)	--	12-09-2006/ 19-12-2007	Bayer A/S, Bayer CropScience
Euparen-M	Pesticid/svampemidler	--	01-01-1980/ 01-11-1992	Bayer A/S, Bayer CropScience
ND Tolylfluanid	Pesticid/svampemidler (Må kun anvendes til svampebekæmpelse i æbler, pærer, ribs, solbær, brombær, hindbær, jordbær, tomater og prydplanter.)	500	18-03-2005/ 01-06-2007	Nedab ApS

*Oplyst af Miljøstyrelsen, ikke tilgængelig information på den offentlige del af Bekæmpelsesmiddeldatabasen.

** Anvendelse ikke oplyst i Miljøstyrelsens udtræk fra Bekæmpelsesmiddeldatabasen, Miljøstyrelsens godkendelse er gengivet som den fremgår i Middeldatabasen (se Bilag 2).

Tyve produkter med dichlofluanid er registreret i Bekæmpelsesmiddeldatabasen (Tabel 12). Der er kun registreret biocidprodukter, som næsten alle hører under biocidproduktgruppen "Skadedyr i tømmer og træværk". Ud fra produktnavnene kan man se, at anvendelserne har været træimprægnering, vacuumimprægnering, træbeskyttelse, trærenovering, grundingsolie mod råd, svamp og skimmel osv. Et enkelt produkt "Storm voksblokke (rotter)" har været til bekæmpelse af kaniner, mus, rotter, muldvarpe, mosegrise mm. og er derfor ikke relevant for udvaskning fra træværk. Dichlofluanid anvendt som fungicid til beskyttelse af maling (udendørs beskyttelse af filmen mod mug og skimmel) har ikke været indberetningspligtig og fremgår derfor ikke af produktoversigten.

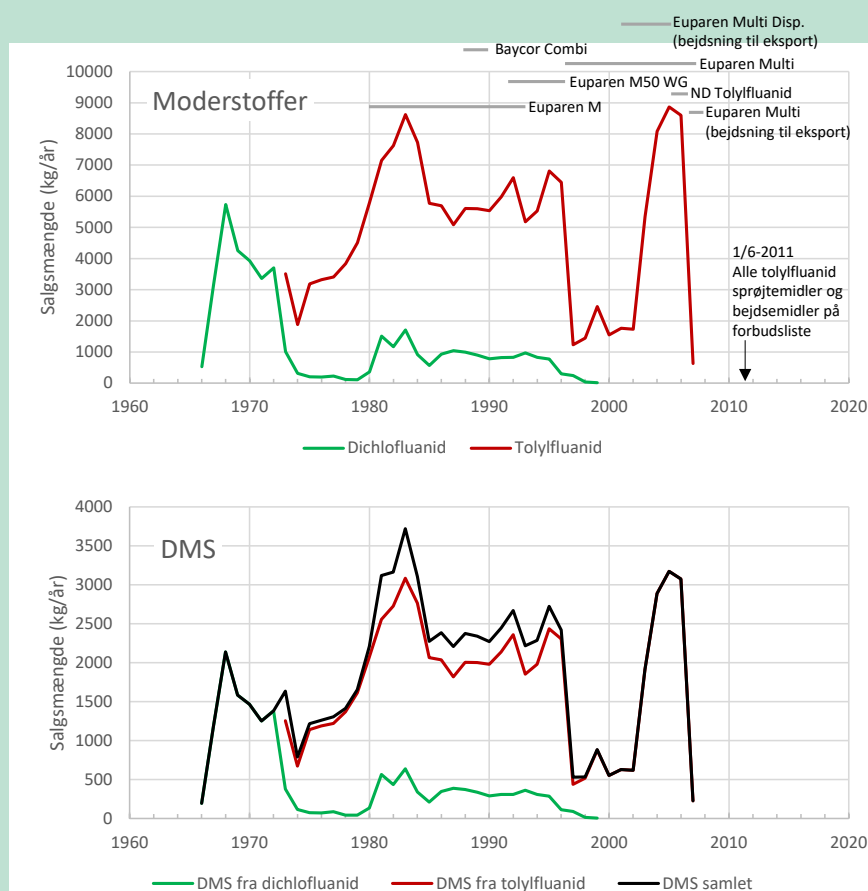
Tabel 12. Produkter med dichlofluanid som aktivstof i Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddeldatabase (november, 2020).

Produkt	Bekæmpelses-middelttype/biocid-produktgruppe	Koncentration	Godkendelses indehaver
C-tox imprægnering til træskibe	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Kirk Chemicals ApS
Cuprinol træbeskyttelse farveløs 11 (5031)	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Profa A.m.b.a.
Cuprinol træbeskyttelse grøn 10 (5030)	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Profa A.m.b.a.
Gori 22 Fertigbau	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Dyrup A/S
Konvac vacuumimprægneringsvæske 6106-2000	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	A/S Hygæa
Pinotex base nr. 980-2411	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Akzo Nobel Deco A/S
Pinotex trærenovering Sadotect (nr. 561-2376)	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Akzo Nobel Deco A/S
Profa Træ Grundingsolie mod råd, svamp og skimmel	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Profa A.m.b.a.
Sadolin Sadovac 2350	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Akzo Nobel Decorative Coatings A/S
Sadolin Sadovac 2350 (nr. 561-2350)	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Akzo Nobel Decorative Coatings A/S
Sadolin Sadovac 2388	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Akzo Nobel Decorative Coatings A/S
Sadolin Sadovac 2388 (561-2388)	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Akzo Nobel Decorative Coatings A/S
Sadotect 2110 (nr. 561-2110)	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Akzo Nobel Decorative Coatings A/S
Secu træbeskyttelse, blåsplintaktiv nr. 1-15	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Larco A/S
Secuvac træimprægneringsmiddel 1-2001	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Larco A/S
Storm voksblokke (rotter)	Biocid/ Kaniner, mus, rotter, muldvarpe, mosegrise mm.	--	Cyanamid Danmark A/S
Super Secu grund 120	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Larco A/S
Wolmanol Holzbau 55	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	BASF A/S

Wolvac WR 55	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	Akzo Nobel Deco A/S
Wolvac 55	Biocid/Skadedyr i tømmer og træværk	--	BASF A/S

Bekæmpelsesmiddelstatistikernes salg af dichlofluanid og tolylfluanid er vist i Figur 38, både som salg af moderstoffer og omregnet til DMS-ækvivalenter. Det samlede, registrerede salg af tolylfluanid udgør 172 tons og for dichlofluanid 43 tons. Figuren viser også godkendelsesperioder for tolylfluanidprodukter tilbage til 1980. Alle registrerede tolylfluanid-produkter er til anvendelse i jordbrug og/eller i frugt og bær, der er ikke registreret biocidprodukter såsom træbeskyttelsesmidler.

I Bekæmpelsesmiddeldatabasen er der ikke registreret dichlofluanid-produkter med pesticid-anvendelse, hvorfor dichlofluanid må formodes ikke at have været anvendt i frugt- og bærproduktion efter 1980. Dette bekræftes af, at der heller ikke forekommer dichlofluanidprodukter i Middeldatabasen. Miljøstyrelsen oplyser dog, at dichlofluanid var godkendt til frugt- og bærproduktion i perioden 1966-1974 med stort set samme anvendelsesområde som tolylfluanid, men blev hovedsagelig anvendt i en kortere periode på 3 år (Miljøstyrelsen, 2018). Salgsstatistikken antyder dog, at det kan have været en periode på op til 6 år (Figur 38, 1967-1972).



FIGUR 38. Salg af DMS' moderstoffer dichlofluanid og tolylfluanid ifølge Miljøstyrelsens bekæmpelsesmiddelstatistik. Øverste panel viser salget af moderstofferne med indikation af tolylfluanidmidlers salgperiode, nederste panel viser salget omregnet til DMS.

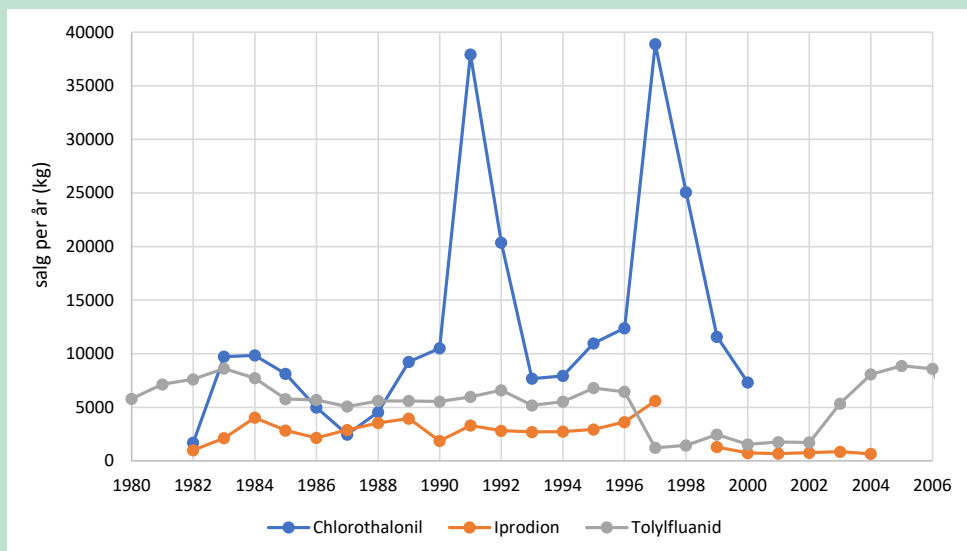
Af Bekæmpelsesmiddelstatistikken fremgår det, at dichlofluanid ikke har været anvendt som bejdsemiddel i jordbruget, i hvert fald ikke fra 1991 og fremefter, som er den periode, hvor vi har kunnet fremskaffe statistikken for enkeltår. Dette stemmer ikke overens med to godkendte bejdsemidler med tolylfluanid (Euparen Multi og Euparen Multi Disp, Figur 38), men det skyldes muligvis, at godkendelserne kun var til bejdsning af roefrø til eksport. Der har heller ikke været jordbrugsanvendelse som fungicid af hverken tolylfluanid eller dichlofluanid i perioden 1991-2010. Statistikken for den jordbrugsmæssige anvendelse dækkede frem til 2010 kun arealer i omdrift, dvs. ikke anvendelse i frugt- og bærproduktion. Det samlede registrerede tolylfluanid-salg i denne periode må derfor formodes hovedsageligt at være til anvendelse i frugt og bær, da der kun er registreret sprøjtemidler til frugt og bær samt kortvarigt bejdsemidler til eksport, men ingen biocidprodukter.

Hortiadvise oplyser, at man i perioder i højere grad anvendte Daconil (med aktivstoffet chlorothalonil) og Rovral (med aktivstoffet iprodion). Det kraftige fald i solgte mængder af tolylfluanid i perioden 1997-2002 kunne derfor eventuelt skyldes større anvendelse af alternative produkter med chlorothalonil eller iprodion. Tabel 13 viser produkter med disse aktivstoffer, der har været tilladt i produktion af frugt og bær, samt midler uden oplysninger om tilladte anvendelser, dvs. midler som muligvis kan have været anvendt i frugt og bær. I Bekæmpelsesmiddel-databasen er der kun registreret chlorothalonil-produkter og iprodion-produkter med pesticidanvendelse, ingen produkter med biocidanvendelse, hvorfor de registrerede salgsmængder må formodes at have været anvendt i jordbrug og frugt- og bærproduktion. Midler med kendt tilladt anvendelse i jordbær har alle ophørsdato i 1995 (Daconil 500 F), 1998 (Verus Chlorothalonil 500 og Daconil 500 F) eller 2000 (Daconil 500 F). Hvis disse produkter skulle forklare faldet i tolylfluanid-salg i 1997-2002, ville det forudsætte anvendelse i mindst to år efter ophørsdatoen. Midlerne med ukendt anvendelse har alle ophørsdato i 1997 eller tidligere, og kan derfor heller ikke forklare faldet. Hvis man i stedet ser på det samlede salg af chlorothalonil (Figur 39) er der faktisk et stort ekstrasalg i 1997 og i mindre grad i 1998, som muligvis kan forklare faldet i tolylfluanid-salg. Stigningen skyldes sandsynligvis også, at der ikke var godkendte midler med iprodion i 1998 (Bekæmpelsesmiddelstatistik 1998, Miljøstyrelsen). En tilsvarende sammenhæng ses derimod ikke for perioden 1991-1992, hvor der også var et stort ekstrasalg af chlorothalonil uden et dyk i salget af tolylfluanid og iprodion (Figur 39). Generelt må man konkludere, at midler med iprodion eller chlorothalonil har haft mange andre anvendelser end frugt og bær, f.eks. purløg, gulerødder, agurk, salat, kinakål, hvid- og rødkål, kartofler, hvede, ærter osv., hvorfor salget af disse moderstoffer generelt ikke kan bruges til at sige noget om variation i frugt og bærs behandlingsfrekvens med tolylfluanid.

Tabel 13. Alternative midler med med iprodion eller chlorothalonil som aktivstoffer til bekæmpelse af svampesygdomme i frugt og bær. Informationer fra Bekæmpelsesmiddeldatabasens ikke-offentlige del (Miljøstyrelsen, udtræk 2020).

Produktnavn	Aktivstoffer	Koncentration (g/kg)	Første godkendelsesdato	Ophørsdato	Tilladte anvendelser
Rovral Agri (Disp. 13-05-2003 indtil 31-12-2003)	Iprodion	250	13-05-2003	31-12-2003	Brombær, stikkelsbær
Rovral Flo (Disp. 15/3-1999 - 31/12-2001)	Iprodion	250	15-03-1999	31-12-2001	Hindbær
Rovral Agri (Dispensation - 31.12.1999)	Iprodion	250	15-06-1999	31-12-1999	Solbær, hindbær
Rovral Flo (Disp. 15/3-1999 - 31/12-2001)	Iprodion	250	15-03-1999	31-12-1999	Hindbær
GK Chlorothalonil 500	Chlorothalonil	500	26-06-1998	31-12-1999	Jordbær
Daconil 500 F	Chlorothalonil	500	17-04-1998	30-06-2000	Solbær, ribs, Jordbær
Verus Chlorothalonil 500	Chlorothalonil	500	21-05-1996	26-06-1998	Jordbær
Daconil 500 F	Chlorothalonil	500	29-09-1995	27-04-1998	Jordbær
Rovral Flo 1995	Iprodion	250	01-01-1980	31-12-1997	^A Hindbær
	Chlorothalonil		01-01-1980	05-04-1995	^A Solbær, ribs, jordbær
Granit Or	Iprodion; bromuconazol	266; 133		31-12-1997	^B
Rapsodi	Iprodion; imazalil	350; 50		31-12-1997	^B
Bravo 500 F	Chlorothalonil	500	09-01-1991	09-11-1995	^B
Daconil 75 W	Chlorothalonil		01-01-1980	05-04-1995	^B

^AAnvendelse som opgivet i Middeldatabasen idet der ikke er angivet anvendelse i Bekæmpelsesmiddeldatabasen. ^BIngen angivelse af anvendelse i hverken Bekæmpelsesmiddeldatabasen eller Middeldatabasen.



FIGUR 39. Salg af chlorothalonil, iprodion og tolyfluanid ifølge Miljøstyrelsens bekæmpelsesmiddelstatistik. Der var ingen tilladte produkter med iprodion i 1998.

Forbrugsmønstret ser helt anderledes ud for dichlofluanid og tolyfluanid i tyske plantebeskyttelsesmidler (Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2022). Dichlofluanid blev i stort omfang brugt i stedet for tolyfluanid, og først omkring 2000 blev dichlofluanid i Tyskland afløst af tolyfluanid (Bilag 3). Eventuel ulovlig import af plantebeskyttelsesmidler fra Tyskland har derfor været mulig frem til 2000.

Produkter med 1,2,4-triazols moderstoffer i Bekæmpelsesmiddelstatistikken og Middeldatabasen.

I Bekæmpelsesmiddeldatabasen er der registreret produkter med pesticidanvendelse (plantebeskyttelsesmidler) og produkter med biocidanvendelse. Det samlede antal registrerede produkter og antal biocidprodukter er vist i Tabel 14 for 1,2,4-triazols vigtigste moderstoffer. Langt de fleste af biocidprodukterne er registreret i produktgrupperne "Træødelæggende svamp" og "Skadedyr i tømmer og træværk"

Tabel 14. Anvendelse og salg af 1,2,4-triazols moderstoffer som oplyst i Bekæmpelsesmiddeldatabasen og Middeldatabasen frem til januar, 2022 og Miljøstyrelsens bekæmpelsesmiddelstatistikker frem til december, 2020.

	Bekæmpelsesmiddeldatabasen				Middeldatabasen	
	Salgsperiode	Samlet salg frem til 2020 (kg)	Antal produkter	Antal biocid-prod.	Antal produkter	Antal prod. frugt/bær
Amitrol	1958-1989	442.937	3	0	0	0
Triadimefon	1977-1993	249.833	6	0	5	0
Triadimenol	1981-1995	174.216	6	0	5	0
Propiconazol	1982-	2.004.208	376	339	41	0*
Bitertanol	1987-2011	398.939	9	0	7	1
Paclobutrazol	1990-	727	3	0	2	0**
Penconazol	1995	124	1	0	1	0
Tebuconazol	1996-	1.063.827	99	69	33	0
Difenoconazol	1998-	97.321	19	0	19	1

Metconazol	2003-	20.125	10	0	13	0
Epoxiconazol	2003-	668.205	39	0	46	0
Prothioconazol	2006-	779.409	21	0	23	0
Mefentrifluconazol	2021-	***	2	0	2	0

*Off-label anvendelse i jordbær og buskfrugt. **Kun væksthuse. *** Kun solgt efter december 2020

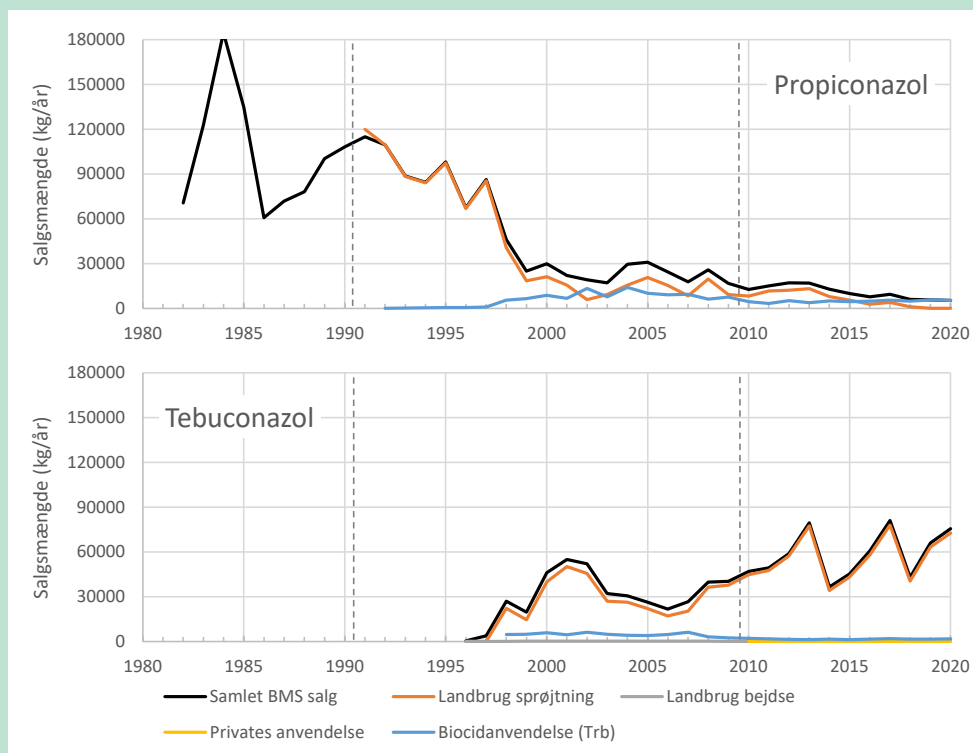
Propiconazol har 376 registrerede produkter i Bekæmpelsesmiddeldatabasen, hvoraf 339 er som biocid (Tabel 14). Det store antal biocidprodukter skyldes både, at der er mange forskellige produkttyper og at nogle produkter er registreret i flere farvevarianter. Tebuconazol har det næsthøjeste antal produkter igen med en stor andel biocidprodukter. De øvrige stoffer er ikke registreret med biocidanvendelse. Udover stofferne i Tabel 14 har tre triazolstoffer i Middeldatabasen været afprøvet i Danmark, men har aldrig haft godkendte produkter. Det drejer sig om cyproconazol (3 produkter), flusilazol (3 produkter) og fluquinconazol (2 produkter). Yderligere har der været markedsført mindst tre triazolstoffer, som ikke har en simpel 1,2,4-triazol sidekæde, men hvor 1,2,4-triazol indgår som en kompleks del af molekylet, det drejer sig om triazophos, florasulam og pyroxsulam. Triazophos kan f.eks. nedbrydes til 1-phenyl-1H-1,2,4-triazol-3-ol, som har en triazol-3-ol sidegruppe (Yang m.fl., 2011), som muligvis kan nedbrydes til 1,2,4-triazol. Ifølge Bekæmpelsesmiddelstatistikken er det samlede salg dog helt nede på 349 kg og stoffet er dermed uden relevans. Pyroxsulam kan nedbrydes til TSA og DFP-TSA, der begge har en S-bundet amitrol sidegruppe (Jackson m.fl., 2000). Florasulam kan nedbrydes til ATSA, der har en N-bundet amitrol sidegruppe (EFSA, 2013). Det er sandsynligt, at amitrol sidegrupperne kan frigives som frit amitrol, der videre kan nedbrydes til 1,2,4-triazol. I hvor høj grad dette forekommer i miljøet, er dog et åbent spørgsmål. I Middeldatabasen er registreret 34 midler med florasulam og 7 midler med pyroxsulam, dog ingen til anvendelse i frugt og bær. I Bekæmpelsesmiddeldatabasen er registreret 33 produkter med florasulam, dog ingen med biocidanvendelse.

I Middeldatabasen er registreret 2 produkter godkendt til frugt og bær: ND Bitertanol med aktivstoffet bitertanol, og Difcor 250 EC med aktivstoffet difenoconazol. Bitertanol ND var godkendt i perioden 11. maj 2005 til 1. jan. 2007 til bekæmpelse af svampesygdomme i vinterbyg og på æbler, pærer og kirsebær. Der findes ikke tal for årlige mængder anvendt i frugt og bær. Difcor 250 EC er godkendt (21. jul. 2015-31. dec. 2022) til bekæmpelse af svampesygdomme i æbler og pærer. Ifølge Bekæmpelsesmiddelstatistikken har forbruget i frugt og bær i perioden varieret mellem 0 og 125 kg/år, hvilket er ubetydeligt.

I optællingerne i Tabel 14 indgår kun godkendte anvendelser. Det udelukker ikke, at nogle af stofferne kan have været brugt anderledes. Propiconazol har f.eks. haft en off-label anvendelse i jordbær og buskfrugt efter høst (Bilag 4, Vejledning i Planteværn, 2007 og 2015). Bromuconazol indgik sammen med iprodion i svampemidlet Granit Or. Der er ikke beskrivelse af produktets anvendelse i hverken Bekæmpelsesmiddeldatabasen eller Middeldatabasen, men anvendelse i frugt og bær kan ikke udelukkes, idet iprodion i andre produkter har været brugt i frugt og bær (Tabel 13). Anvendelsesperioden er ukendt, men produktet blev ligesom andre iprodion-produkter forbudt fra 1/1-1998. Baseret på optælling af produkter og solgte mængder ser det ud til, at biocid-produkter med propiconazol eller tebuconazol er langt de vigtigste, ukonventionelle kilder til 1,2,4-triazol.

Salg af propiconazol og tebuconazol, som det er registreret i Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddelstatistik, fremgår af Figur 40. Forskellige perioder har meget forskellig datakvalitet. Frem til 1990 opgiver Bekæmpelsesmiddelstatistikken kun data for det samlede salg. Fra 1991 til 2009 angives også tal for anvendelse som fungicid i jordbruget, dvs. for arealer i omdrift. For denne periode har vi anslået biocidanvendelsen mod træødelæggende svamp (ikke råd og beskyttelse af udendørs maling) som samlet salg minus jordbrugsanvendelse. De anslåede mængder til træbeskyttelse vil være overestimerede, hvis stofferne også har været en anvendt

i frugt og bær, f.eks. propiconazols off-label anvendelse i jordbær og buskfrugt (Bilag 4, Vejledning i Planteværn, 2007 og 2015). Fra 2010 er salgsstatistikken mere detaljeret med data specifikt for sprøjtemidler til brug på jordbrugsarealer i omdrift fordelt på afgrøder (ikke frugt og bær), bejdsemidler med jordbrugsanvendelse, privates anvendelse og biocidanvendelse til træbeskyttelse. Fra 2015 er frugt/bær og skov inkluderet i sprøjtemiddelanvendelserne på fri-land, hverken propiconazol, tebuconazol, epoxiconazol eller prothioconazol er registreret brugt i frugt/bær eller skov. Propiconazol er triazol-fungicidet med de suverænt højeste, registrerede, årlige salg. Propiconazols samlede salg var størst midt i 80'erne dog med store udsving i salgstallene de første år, og har generelt været faldende siden 1983. Det registrerede salg har været lavt fra 1999 og fremefter. Fra 1991 til 1996 gik næsten hele det registrerede salg til jordbrugsanvendelse. Fra 1997 og fremefter var der desuden et mindre salg til træbeskyttelse, som i de sidste salgsår udgjorde hovedparten af det samlede salg. Ifølge bekæmpelsesmiddelstatistikken har tebuconazol været solgt fra 1996 og fremefter. Stort set hele salget har været til jordbrugsanvendelse, men der har også været et lille og stigende forbrug som bejdse-middel med salg på ca. 1000 kg/år i de senere år. Derudover har tebuconazol været brugt som biocid til træbeskyttelse i hele salgsperioden. Denne anvendelse lå på ca. 1500 kg/år fra 2010 og fremefter. De estimerede biocidtal for perioden 1998-2009 ligger noget højere (ca. 3000-6000 kg/år), hvilket kan skyldes at biocidsalget til træbeskyttelse kan være overestimeret som beskrevet ovenfor.



FIGUR 40. Triazolfungicider. Salg ifølge Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddelstatistik (BMS). Frem til 1990 angives kun data for det samlede salg. Fra 1991 til 2009 angives også anvendelse som fungicid i jordbruget (ikke frugt og bær). For denne periode er biocidanvendelsen til træbeskyttelse (ikke udendørs maling) anslået som samlet salg minus jordbrugsanvendelse. Fra 2010 findes også data specifikt for biocidanvendelse til træbeskyttelse, bejdsemidler med jordbrugsanvendelse og privates anvendelse.

7.1.2 Biocider og biocidholdige produkter, herunder film-preservering (beskyttelse af udendørs maling)

Stoffernes biocidanvendelse i Danmark blev reviewet i 2001 (Lassen m.fl. 2001). Dichlofluamid, tolylfluamid og nogle triazolfungicider har haft flere biocidanvendelser f.eks. træbeskyttelse ved vacuumimprægnering eller trykimprægnering, overfladebehandling af træ, antibegruningsmidler, konserveringsmidler til beskyttelse af malingsfilmen i udendørs maling mm. Dichlofluamid, tolylfluamid og triazol-stoffer har været bredt anvendt i udendørs malinger som konserveringsmidler til beskyttelse af malingsfilmen. Denne anvendelse har haft til formål at beskytte malingen mod mug og skimmelsvampe efter at malingen er påført. I 2001 blev koncentrationen opgivet til typisk at udgøre 1-3% for tolylfluamid, 1% for dichlofluamid og 0-0,5% for propiconazol i solvent-baserede facademalinger og vedligeholdelsesprodukter til træ (Lassen m.fl., 2001). Det oplyses desværre ikke i rapporten, hvor meget udendørsmaling, der årligt blev anvendt i Danmark. Biocidanvendelsen som beskyttelse af malingsfilmen har desværre heller ikke været indberetningspligtig, hvorfor det årlige forbrug ikke indgår i Miljøstyrelsens salgsstatistik. Forespørgsler hos producenter og importører har også været resultatløse. Udover de nævnte anvendelser kan svampemidler også bruges som konserveringsmiddel til at beskytte malingen så længe den er i emballagen (in-can konservering). Dette ser dog ikke ud til at være tilfældet for dichlofluamid, tolylfluamid eller triazol-stoffer i perioden frem til 2000 (Lassen m.fl. 2001).

Fra 2000 og fremefter er biocidholdige produkter registreret i Det Danske Produktregister, som er et fælles register mellem Arbejdstilsynet og Miljøstyrelsen. Registrets formål er at skabe overblik over udbredelsen og brugen af farlige stoffer og materialer i Danmark. Data fra Produktregistret afreporteres til den fællesnordiske SPIN-database. I SPIN-databasen er stofferne opdelt i 62 produktkategorier (UC62). De nordiske lande rapporterer årlige produktmængder til SPIN ud fra UC62 kategorierne. 2000 var første rapporteringsår, hvilket betyder, at der ikke findes data fra tidligere år. Moderstofferne til DMS og 1,2,4-triazol optræder i UC62 produktkategorierne 31, 38, 39, 59 og 61, som er defineret i Tabel 15.

Tabel 15. Definition af relevante UC62 produktgrupper ifølge "UC62 Use/function categories for chemical substances and preparations" (Produktregisteret, mail af 18/12-2020).

31	Impregnation materials	Substances/materials used to admix with solid materials, which retain their original form: impregnating agents for leather, paper, textile, and wood. Not: flame retardants, conserving agents, pesticides.
38	Pesticides, agricultural	Active ingredients and preparations containing one or more active ingredient(s), intended to protect plants or plant products against harmful organisms, or prevent the action of such organisms, influence the life processes of plants, preserve plant products, destroy undesirable plants or destroy parts of plants. Not: nutrients, fertilisers.
39	Non-agricultural pesticides and preservatives	Active ingredients and preparations containing one or more active ingredients intended to render harmless, destroy or prevent the action of harmful or nuisance animal or plant organisms or microorganisms: disinfectants, preservatives.
59	Paints, lacquers and varnishes	Materials which form a surface coating: Covering and protecting lacquers, solid color or pigment either dry or with a vehicle, primers, anti-fouling, anticorrosive, damp proofing, or fire retarding paints, wood staining agents, etc.
61	Surface treatment	Materials used to treat surfaces for purposes not elsewhere described: metal-hardening agents, chromatizing agents, rust removers, gum, glass etching agents, glazing agents (for paper, textiles, leather, ceramics), gloss reducing agents, dressing agents (for textiles), polishing agents (car wax, stove polish, wax and other polish for floors, furniture, metal, etc.), protective colloids. Not: anti-set-off, anti-static, bleaching,

Produktregisteret oplyste at: "Træbeskyttelse registreres under 39 Non-agricultural pesticides and preservatives, mens udendørsmaling til dekorative formål, der indeholder et biocid af hensyn til resultatets holdbarhed, vil være registreret under 59 Paints, laquers and varnishes. Det samme vil derfor gøre sig gældende for de indholdsstoffer, der optræder i de registrerede produkter." For dichlofluanid, tolylfluanid og triazolfungicider må man derfor formode, at produktgruppe 38 "Pesticides, agricultural" i princippet svarer nogenlunde til jordbrugsanvendelsen i bekæmpelsesmiddelstatistikken, produktgruppe 39 "Non-agricultural pesticides and preservatives" svarer nogenlunde til biocidanvendelsen i Bekæmpelsesmiddelstatistikken, og at produkter med stofferne tilsat som konserveringsmidler til beskyttelse af malingsfilmen i høj grad svarer til "59 Paints, lacquers and varnishes". Det er uklart, i hvilken gruppe anvendelsen af tolylfluanid i frugt og bær er registreret, men det er sandsynligvis i produktgruppe 39 "Non-agricultural pesticides and preservatives".

I princippet burde man fra år 2000 kunne få et sammenhængende overblik over mængderne i anvendelser med relevans for udvaskning til grundvandet ved at sammenholde data i Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddelstatistik og data trukket fra SPIN databasen. Virkeligheden er desværre en anden. For det første er der store uoverensstemmelser mellem SPIN produktgruppe 38 (jordbrugspesticider) og tilsvarende tal i Miljøstyrelsens salgsstatistik. For prothioconazole er der f.eks. ikke registreret anvendelse som jordbrugspesticid i SPIN, hvorimod der i Bekæmpelsesmiddelstatistikken er registreret et stort forbrug fra 2010, hvilket kunne tyde på, at de to statistikker supplerer hinanden. Men for tebuconazole er der f.eks. i perioden 2006-2011, men ikke andre år, registreret anvendelse som jordbrugspesticid i SPIN, hvorimod der i alle år i perioden 2010-2020 er registreret jordbrugsmæssig anvendelse i Bekæmpelsesmiddelstatistikken, hvilket antyder et vist overlap mellem de to statistikker, selvom der i nogle år tale om meget divergerende mængder mellem de to statistikker. For det andet var mange træbeskyttelsesanvendelser (f.eks. mod råd og blåsplint) ikke godkendelsespligtige i Danmark før biociddirektivets ikrafttræden (2012). Dette betyder, at der er forskel på salgsperioder og solgte mængder mellem Bekæmpelsesmiddelstatistikken og SPIN databasen. For det tredje er der store begrænsninger i data som er indrapporteret til SPIN. Produktregistret har f.eks. oplyst at: "Data, der overføres til SPIN, er data baseret på Produktregistrets såkaldte "standard-anmeldelser" – dvs. data for produkter anmeldt efter Arbejdstilsynets anmelderegler, der kun omfatter produkter til erhvervsmæssig brug importeret/produceret i mængder over 100 kg pr. år.....I en standardanmeldelse skal der oplyses om importerede/producerede mængder, og der skal angives en fordeling af mængderne på brancher – her er det muligt at angive private husholdninger som branche, så der kan være en lille del af forbruget, der er privat. Det er også muligt at indgive frivillige anmeldelser til Produktregistret – dvs. at anmelde uden at der er krav om det – hvorfor virksomhederne også har mulighed for at anmelde produkter, der f.eks. kun er til privat brug. Dette udgør dog også en meget lille del. De danske data i SPIN vil derfor som udgangspunkt være 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 udvendigt og selv maler stakitter, cykelskure træterrasser mm. Det gælder både privates anvendelse af stoffer til træbeskyttelse og privates anvendelse af maling. Desværre ligger anvendelserne med størst relevans for FungiSource-projektet (udendørs maling) netop i produktgruppe 59.

I praksis er der desværre også store begrænsninger pga. svingende datakvalitet i SPIN-databasen. Nogle produktsammensætninger, f.eks. udendørs maling, er indimellem ikke årligt opdaterede af producenterne, som er dem, der indberetter mængder. Årlige mængder af aktivstof er baseret på indberettede produktmængder sammenholdt med produktsammensætningen. Det betyder, at et stof som er udfaset i et produkt, f.eks. tolylfluanid, alligevel kan fremgå

med salg i efterfølgende år, hvis produktsammensætningen ikke er opdateret. Det betyder også, at et eventuelt erstatningsstof ikke fremgår af statistikken i de pågældende år.

I 2006 er der meget store negative værdier for tolylfluorid i SPIN-dataserien (Paints, laquers and varnishes: -204,3 tons, Total use: -151,0 tons). Umiddelbart burde der ikke forekomme negative værdier, men det kan skyldes den måde, mængderne beregnes på. Produktregistret har oplyst at: "Ift. Spin-data er det sådan, at mængdetallet er "Produceret + Importeret mængde - Eksporteret mængde", hvorfor nogle data vil vise negative mængder, såfremt eksporten overstiger summen af produceret og importeret mængde det pågældende år. Afvigelse mellem brugsoversigternes mængde og den samlede mængde vist i SPIN skyldes hovedsageligt, at der dels ikke er oplysning om brug på alle produkter, dels at der ikke gennem årene altid har været valide data om den procentvis andel af brugskategorierne på det enkelte produkt." De store udsving fra år til år i data fra SPIN skyldes derfor langt hen ad vejen, at de indberettede data er ufuldstændige og er næppe udtryk for tilsvarende store udsving i forbrugte mængder.

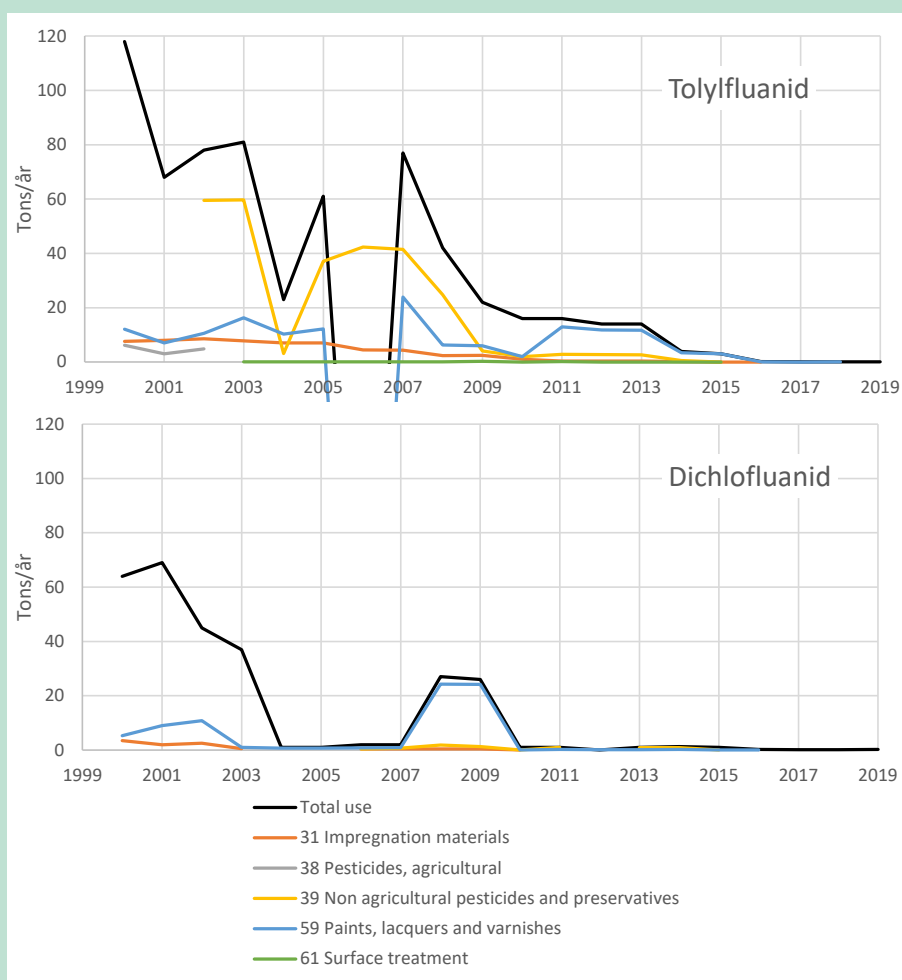
Tolylfluorid har ifølge SPIN været brugt i mængder, der langt overstiger salget i Miljøstyrelsens Bekæmpelsesmiddelstatistik (Figur 38 og Figur 41). F.eks. er det højest registrerede årlige salg i SPIN på 118.000 kg (2000), hvorimod det i Bekæmpelsesmiddelstatistikken det samme år var på 1760 kg. Til sammenligning er det højeste registrerede salg i Bekæmpelsesmiddelstatistikken på 8870 kg (2005). Det reelle forbrug kan imidlertid have været endnu højere end angivet i SPIN, idet salg til private af træbeskyttelse og maling ikke har været indberetningspligtigt som beskrevet ovenfor. Det vides ikke, hvor stor en andel af privatforbruget, der er frivilligt indberettet af producenterne. Forbruget før 2000 er ukendt, men forløbet af kurven for den samlede anvendelse antyder, at forbruget kan have været større før 2000. Den største anvendelse har været produktgruppe 39 "Non-agricultural pesticides" f.eks. træbeskyttelse, efterfulgt af 59 "Paints, lacquers and varnishes" f.eks. beskyttelse af malingfilm. Ifølge SPIN har tolylfluorid været anvendt som jordbrugspesticid (produktgruppe 38) i årene 2000-2002, men ifølge Miljøstyrelsens bekæmpelsesmiddelstatistik har stoffet ikke haft jordbrugsanvendelse på marker i omdrift og heller ikke til bejdsning af frø.

Ifølge SPIN-databasen er dichlofluorid også brugt i langt større mængder end registreret i Miljøstyrelsens bekæmpelsesmiddelstatistik (Figur 40 og Figur 42). Dichlofluorid har haft to hovedanvendelsesperioder, dels årene frem til 2003, dels årene 2008-2009. I 2008-2009 var stort set hele den registrerede anvendelse i produktgruppe 59 "Paints, lacquers and varnishes" formodentlig som film-beskyttelse i udendørs maling. Hovedanvendelsen de første år (2000-2003) er ukendt, idet summen af anvendelser er langt mindre end "Total use". Man kan gætte på, at det er anvendelse til træbeskyttelse, da produktgruppe 39 ikke er opgjort for disse år. På den anden side burde noget af denne anvendelse (træødelæggende svamp) fremgå af Bekæmpelsesmiddelstatistikken, hvor der ikke er registreret salg i disse år.

Med hensyn til brugen i maling/filmpreservering har Danmarks Farve- og Limindustri i 2018 oplyst til Miljøstyrelsen, at tolylfluorid og dichlofluorid ikke længere anvendes i produkter fra deres medlemmer, og at anvendelsen blev stoppet 3 til 10 år tidligere. Ligeledes oplyste Dansk Erhverv i 2018 til Miljøstyrelsen, at deres importører ikke havde kendskab til, at stofferne blev anvendt i produkter på det danske marked. Dette stemmer overens med de indberettede mængder i SPIN.

I SPIN-databasen er de to vigtigste triazolfungicider tebuconazol og propiconazol. Forbruget af disse stoffer er vist i Figur 42. SPIN-data for tebuconazol forekommer meget ufuldstændige. Tebuconazols data for 2006 og 2007 er f.eks. fuldstændig identiske for de enkelte produktgrupper, men ikke for det samlede salg. Derudover er "Total use" for årene 2006-2008 mindre end summen af de enkelte produktgrupper. Der er også usandsynlige udsving i produktgruppe 38 "Agricultural pesticides" og der er i mange tilfælde ingen sammenhæng med Bekæmpel-

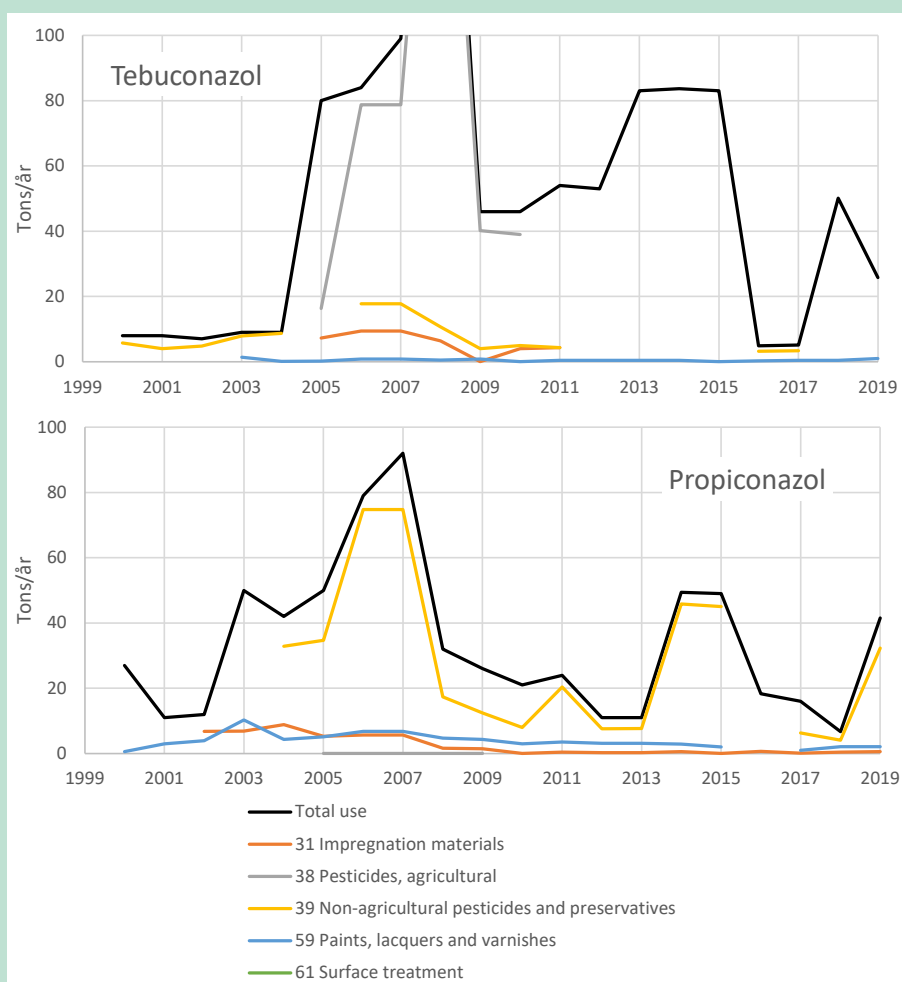
sesmiddelstatistikken, f.eks. angiver SPIN 225 tons tebuconazol jordbrugspesticid (produktgruppe 38) i 2008, hvor Miljøstyrelsens bekæmpelsesmiddelstatistik angiver en jordbrugsanvendelse på 36,3 tons. Fra 2012 og fremefter mangler data for de enkelte produktgrupper, jordbrugspesticider mangler allerede fra 2011. For år, hvor jordbrugsanvendelsen (produktgruppe 38) er opgjort separat, udgjorde jordbrugsanvendelsen den største post efterfulgt af produktgruppe 39 "Non-agricultural pesticides and preservatives" (f.eks. træbeskyttelse) og produktgruppe 31 "Impregnation materials". De fleste år er der imidlertid ikke registreret tal for jordbrugsanvendelsen, men man kan ikke se for disse år, om jordbrugsanvendelse indgår i det totale forbrug og bare ikke er indberettet separat, eller om det totale forbrug er uden jordbrugsanvendelse. Produktregistret har oplyst at "det ikke er muligt at oplyse mere, end hvad der allerede kan ses i SPIN", men ifølge Miljøstyrelsens salgsstatistik tog tebuconazols jordbrugsanvendelse fart allerede fra 1997 med 25-50 tons om året frem til 2005 (Figur 40). Den indberettede anvendelse i produktgruppe 59 "Paints, lacquers and varnishes" (f.eks. udendørs maling) har alle år har været ganske lav, de fleste år bare 300-800 kg, men kan have været betydeligt større, hvis privates brug af maling medregnes.



FIGUR 41. Forbrug af tolyfluanid og dichlofluanid fordelt på produktgrupper som indberettet af Produktregistret til den fællesnordiske SPIN-database.

Propiconazols er ifølge SPIN-data det triazol-fungicid, der er anvendt i næsthøjeste mængde siden 2000 (Figur 42). Data for 2006 og 2007 er igen fuldstændig identiske for de enkelte produktgrupper, men ikke for det samlede forbrug. Der er ingen data for jordbrugsanvendelse

(produktgruppe 38) bortset fra 2000 (24,6 tons). For årene 2005-2009 angives jordbrugsanvendelsen til 0 tons, hvilket er indlysende forkert, idet jordbrugets forbrug ifølge Miljøstyrelsens årlige bekæmpelsesmiddelstatistikker i disse år varierede fra 8,3 tons/år til 20,7 tons/år. "Total use" er for nogle år højere end summen af de enkelte anvendelser, f.eks. var differencen 32,8 tons i 2003, mens "Total use" var lavere end summen i enkelte år f.eks. -8,3 tons i 2006. Det har ikke været muligt at afgøre, i hvilket omfang, jordbrugsanvendelse indgår i det totale propiconazol-forbrug i SPIN, idet Produktregistret har oplyst at "det ikke er muligt at oplyse mere, end hvad der allerede kan ses i SPIN". Produktgruppe 39 "Nonagricultural pesticides and preservatives" (f.eks. træbeskyttelse) udgjorde de fleste år langt den største andel af det totale forbrug (Figur 42). I 2019 steg forbruget til 41,5 tons, heraf 32,3 tons som produktgruppe 39, hvilket langt overgår det samlede salg i Miljøstyrelsens bekæmpelsesmiddelstatistik, som var på 5,6 tons i 2019. Anvendelsen i produktgruppe 59 "Paints, lacquers and varnishes" (f.eks. udendørs maling) synes at have været betydeligt mindre; de fleste år med indberettede mængder i spændet 2-7 tons. Anvendelsen i produktgruppe 59 "Paints, lacquers and varnishes" kan dog have været betydeligt større, hvis privates brug af maling ikke har været indrapporteret. I årene frem til 2007 har der været anvendt 6-9 tons/år i produktgruppe 31 "Impregnation materials".



FIGUR 42. Forbrug af tebuconazol og propiconazol fordelt på produktkategorier som indberettet af Produktregistret til den fællesnordiske SPIN-database. Tebuconazols samlede anvendelse i 2008 var 225 tons.

I SPIN-databasen er der stort set ingen informationer om dansk forbrug af epoxiconazol, prothioconazol, difenoconazol, metconazol og bromuconazol på trods af, at epoxiconazol, prothioconazol, metconazol og difenoconazol har været solgt i betydelige mængder ifølge Miljøstyrelsens bekæmpelsesmiddelstatistik (se f.eks. Figur 40).

7.2 Opmåling af bemalede træflader til beregning af DMS-kildestyrker fra bebyggede områder

I undersøgelsen har vi opmålt bemalede træflader for forskellige typer bebyggelser for at kunne estimere den potentielle udvaskning af DMS fra anvendelsen af udendørs maling, grunder og lak med tolyfluorid eller dichlofluorid som biocid. Resultaterne skal bruges i simulering af DMS-udvaskning fra bebyggede arealer i oplandene i Havdrup og Ballerup. Bemalede træflader dækker overflader, der er bemalede med maling eller behandlet med grunder, lak eller bejdse, og som tidvis er eksponeret for nedbør, herunder skure, stakitter, terrasser med mere. I opmålingerne ville vi gerne have forskellige typer bebyggelser repræsenteret, f.eks. kolonihaver, parcelhuse og rækkehuse, hvis hustyperne kunne findes indenfor indvindingsoplandene. Tidsmæssigt ville vi gerne have parcelhuse fra det store parcelhusboom i 1960'erne/70'erne, samt nyere huse fra 1990-/00erne. Vi fandt ikke yngre parcelhusbebyggelse indenfor oplandet i Ballerup, ligesom der slet ikke er fundet rækkehusbebyggelse i dette område. Kolonihaver var ikke relevante i Havdrup-oplandet. Indenfor oplandene i Ballerup og Havdrup har vi derfor opmålt følgende typer bebyggelser:

Kolonihavehuse fra 1970erne i Ballerup
Parcelhuse fra 1960/-70erne i Ballerup
Parcelhuse fra 1960/-70erne i Havdrup
Parcelhuse fra 1990/-00erne i Havdrup
Rækkehuse fra 1960/-70erne i Havdrup
Rækkehuse fra 1990/-00erne i Havdrup

For hver bebyggelse er der opmålt på fem adresser, på nær rækkehuse fra 1990-/00erne i Havdrup, hvor det kun var praktisk muligt at opmåle på 2 adresser. Ved den detaljerede opmåling af de udvalgte ejendomme, viste det sig, at der er et overraskende stort antal flader af bemalede træ. Der er således langt større bemalede træ-arealer, end hvis man baserer opgørelserne på bygningstype i BBR-registret (træhus eller murstenshus) og beregner arealet for træhusenes facader. En tilfældig murstensvilla fra 1974 i Ballerup kan f.eks. have følgende typer bemalede arealer: Låge og halvmur af træ, garagevægge, espalier, læhegn, havestole, plankeværk mod vej, sternbrædder, vindskeder, gavle, og vinduesrammer og karme ved vinduer og døre. Typiske eksempler på bemalede arealer er vist i Figur 43. I nogle tilfælde viser en opmålt ejendom sig efterfølgende at være utypisk for området. I disse tilfælde er ejendommen vægtet lavere end de øvrige ejendomme i beregningen af middelværdier. Vi har i de tilfælde oftest valgt en arbitrær vægtning på 0,5, da repræsentativiteten sjældent har kunnet kvantificeres ud fra luftfotos eller den visuelle oplevelse af bebyggelsen.



FIGUR 43. Eksempler på opmålte, bemalede arealer.

7.2.1 Opmålingsresultat for de enkelte bebyggelser

Haveforeningen Brøndgården/kolonihaver i Ballerup: I modeloplandet findes overordentlig mange haveforeninger, hvoraf H/F Brøndgården blev udvalgt til opmåling. H/F Brøndgården er ligesom de fleste øvrige haveforeninger i området udlagt til kolonihave og bebygget omkring 1970. Kolonihavehusene i H/F Brøndgården var næsten udelukkende træhuse. Adressen Egetræet 5 havde en for kolonihaverne ualmindelig stor træterrasse. Egetræet 5 vægtes derfor halvt så meget som de øvrige kolonihaver.

Tabel 16. Bemalede træarealer i kolonihaver i Haveforeningen Brøndgården (Ballerup).

Adresse	Bemalet areal (m ²)	Grundens areal (m ²)	Bemalet areal pr grundareal (m ² /m ²)	Vægtning
Fyrretræet 10	87,2	392	0,22	1
Fyrretræet 8	134,6	388	0,35	1
Fyrretræet 21	106,5	404	0,26	1
Egetræet 9	115,8	381	0,30	1
Egetræet 5	183,1	391	0,47	0,5
Vægtet middelværdi	119		0,30	

Parcelhuse fra 1960/-70erne i Ballerup: Ejendommene er langt overvejende murstenshuse, hvorfor der kun er opmålt murstenshuse. Ejendommene Vinterbuen 7, 9, 13 og Bueparken 14 ligger alle ud mod 'hovedvejen' Vestbuen. Disse 4 adresser har alle plankeværk mod Vestbuen, som er ukarakteristisk for området, idet kun 10% af husene i bebyggelsen har plankeværk mod Vestbuen. Vi har derfor udeladt plankeværket i opgørelserne for Vinterbuen 9 og 13 og Bueparken 14. Vinterbuen 7 (med plankeværk) vægtes desuden halvt så meget som de øvrige huse, hvorved "huse med plankeværk mod hovedvejen" får en samlet vægtning, der svarer til forekomsten i bebyggelsen.

Tabel 17 Bemalede træarealer for parcelhuse opført i 1960/-70erne i Ballerup.

Adresse	Bemalet areal (m ²)	Grundens areal (m ²)	Bemalet areal pr grundareal (m ² /m ²)	Vægtning
Vinterbuen 7	180,9	760	0,24	0,5
Vinterbuen 9	100,4	760	0,13	1
Vinterbuen 13	167,5	853	0,20	1
Vinterbuen 15	116,9	723	0,16	1
Bueparken 14	196,5	880	0,22	1
Vægtet middelværdi	149		0,18	

Parcelhuse fra 1960/-70erne i Havdrup: Ejendommene er langt overvejende murstenshuse, hvorfor der kun er opmålt murstenshuse. I denne bebyggelse afviger den første adresse, Dalparken 5, fra gennemsnittet ved et meget beskedent forbrug af træ. Her er der kun benyttet træ i gavlene og et beskedent hegn. Dalparken 5 vægtes derfor lavere end resten i beregning af middelværdien. De øvrige fire ejendomme har enten træskure eller hegn/plankeværk.

Tabel 18. Bemalede træarealer for parcelhuse opført i 1960/-70erne i Havdrup.

Adresse	Bemalet areal (m ²)	Grundens areal (m ²)	Bemalet areal pr grundareal (m ² /m ²)	Vægtning
Dalparken 5	47,4	1091	0,04	0,5
Dalparken 7	127,5	1082	0,12	1
Dalparken 9	104,2	967	0,11	1
Dalparken 15	157,6	885	0,18	1
Dalparken 10	159,7	1018	0,16	1
Vægtet middelværdi	127		0,13	

Parcelhuse fra 1990/-00erne i Havdrup: De opmålte huse var fordelt på to træhuse og tre murstenshuse. Bakkelund 6 er et træhus, Bakkelund 7 er et træhus med et stort træ-udhus, Bakkelund 11 og 15 er murstensvillaer med træ-terrasse, og Bakkelund 16 er en murstensvilla med træ-carport. I det område, hvor opmålingerne er foretaget, og som har en ensartet bebyggelseskarakter, er det umiddelbart muligt at få BBR-oplysninger om ydervæggens byggemateriale på hovedhuset/bygning 1 på 39 ejendomme. 32 af disse ejendomme har ydervægge i mursten, 6 i træ og 1 i 'andet materiale'. Det vil sige, at træ-ejendommene er overrepræsenterede i opmålingen, hvor de udgør 2/5 (40%), mens de i hele bebyggelsen kun udgør 6/39 (15%). Træ-ejendommene vægtes derfor samlet med værdien 0,15, hvorimod murstensejendommene samlet vægtes med værdien 0,85.

Tabel 19. Bemalede træarealer for parcelhuse opført i 1990/-00erne i Havdrup.

Adresse	Bemalt areal (m ²)	Grundens areal (m ²)	Bemalt areal pr grundareal (m ² /m ²)	Vægtning
Bakkelund 6 (træhus)	174,3	936	0,19	0,075
Bakkelund 7 (træhus)	221,3	760	0,29	0,075
Bakkelund 11 (mursten)	109,9	809	0,14	0,28
Bakkelund 15 (mursten)	87,6	701	0,12	0,28
Bakkelund 16 (mursten)	133,8	881	0,15	0,28
Vægtet middelværdi	124		0,15	

Rækkehuse fra 1960/-70erne i Havdrup: Rækkehusene er opført i mursten. Adresseerne Stenløkke 16 og 17 har for området (af rækkehuse fra 1978) et ualmindeligt stort forbrug af træ, fordi der er træterrasser, træhegn mellem grundene og meget træbyggeri i forhaverne i forhold til den mere almindelige situation, som Stenløkke 11 og 12, hvor der er fliseterrasser, hæk mellem grundene og behersket mængde træbyggeri i forhaverne. Stenløkke 16 og 17 vægtes derfor lavere.

Tabel 20. Bemalede træarealer for rækkehuse opført i 1960/-70erne i Havdrup.

Adresse	Bemalt areal (m ²)	Grundens areal (m ²)	Bemalt areal pr grundareal (m ² /m ²)	Vægtning
Stenløkke 8	48,3	198	0,24	1
Stenløkke 11	92,5	273	0,34	1
Stenløkke 12	107,4	265	0,41	1
Stenløkke 16	120,5	230	0,52	0,5
Stenløkke 17	148,8	221	0,67	0,5
Vægtet middelværdi	96		0,40	

Kildebo, rækkehuse fra 1990/-00erne i Havdrup: Ved Kildebo var det kun muligt at finde nogen hjemme på to adresser. I Kildebo 29 er der dobbelt så mange kvadratmeter malet træ pr. grundareal, som i Kildebo 11. Det skyldes primært forskel i grundarealet, idet Kildebo 11 er både længere og bredere end gennemsnittet. Kildebo 29 har to trævægge med halvtæg i baghaven – som det eneste sted i det besøgte område. Det mest typiske for området er et træareal som i Kildebo 11, hvor 'træmassen' overvejende skyldes skuret i forhaven og træ på facaderne – disse to anvendelser af træ er gennemgående for dette byggeri. En middelværdi baseret på kun to huse, som begge er atypiske (den ene med stor grund, den anden med to trævægge og halvtæg), er et meget usikkert estimat, men den korrekte middelværdi må dog ligge et sted mellem de to opmålinger.

Tabel 21. Bemalede træarealer for rækkehuse opført i 1990-/00erne i Havdrup.

Adresse	Bemalet areal (m ²)	Grundens areal (m ²)	Bemalet areal pr grundareal (m ² /m ²)	Vægtning
Kildebo 11	52,6	169	0,31	1
Kildebo 29	66,5	108	0,62	1
Vægtet middelværdi	60		0,47	

7.2.2 Middelværdier for forskellige typer ejendomme

De vægtede middelværdier ovenfor er specifikke for bebyggelserne i modeloplandene i Havdrup og Ballerup og kan bruges til beregning af kildestyrker for disse specifikke områder. Det vil dog også være ønskeligt med mere generelle estimater, som kan bruges, hvis en vandforsyning eller myndighed vil estimere kildestyrker for andre bebyggede oplande. Generelt kan det være svært at vurdere, om en given bebyggelse hører til den ene eller den anden kategori, hvorfor vi også har beregnet middelværdier for samtlige opmålinger af kolonihavehuse, parcelhuse og rækkehuse med angivelse af variationen. Disse generelle værdier vil f.eks. kunne bruges i modelsimuleringer, når fordelingen af hustyperne kendes fra BBR. De forskellige opmålte huse ses i denne sammenhæng som en stikprøve, hvor vi ikke kender repræsentativiteten af de enkelte huse, hvorfor de enkelte adresser vægtes ligeligt. Sommerhuse i træ er en bebyggelsestype, som mangler i modeloplandene, men som kan være vigtig i nogle typer oplande. Hvis kildestyrker skal beregnes for sommerhusområder, anbefaler vi opmålinger af bemalet areal for udvalgte, repræsentative sommerhuse.

Tabel 22. Bemalede træarealer, ikke-vægtede middelværdier for forskellige hustyper ± 1 standardafvigelse.

	Antal	Bemalet areal (m ²)	Bemalet areal pr grundareal (m ² /m ²)
Kolonihavehuse, træ	5	125 $\pm$ 36	0,32$\pm$0,10
Parcelhuse, mursten	13	130 $\pm$ 42	0,15$\pm$0,05
Parcelhuse, træ	2	198 $\pm$ 33	0,24$\pm$0,07
Rækkehuse, mursten	7	91 $\pm$ 37	0,44$\pm$0,16

8. Feltundersøgelser

Feltundersøgelserne, i form udtagning og analyse af jordprøver og diverse vandprøver, blev foretaget i to forskellige bylokaliteter (et kolonihaveområde og et bykvarter med blandet bebyggelse) og to forskellige jordbrugslokaliteter (begge forhenværende jordbærmarker). De to bylokaliteter formodes at repræsentere hhv. et "Worst-case"-byområde med mange træhuse (kolonihaveområdet) og et typisk dansk byområde, præget af parcelhuse og med indslag af rækkehuse og etageboliger. DMS var vidt udbredt i det terrænnære grundvand under de undersøgte byområder. Koncentrationen lå typisk omkring 0,2 µg/L under Hvidovre By og 2-3 gange højere under det undersøgte kolonihaveområde. I begge områder er den eneste sandsynlige DMS-kilde anvendelse af tolylfluanid og dichlofluanid i træbeskyttelse og maling til udendørs træværk. Der må altså forventes lignende DMS-koncentrationer under byområder generelt, hvis disse er karakteriseret ved et stort antal parcel- og rækkehuse. Der er desuden et bidrag af 1,2,4-triazol til det øverste grundvand fra biocidanvendelse, men bidraget ser ud til at være væsentligt mindre end for DMS og vil næppe i sig selv skabe større udfordringer i forhold til den nuværende grænseværdi på 0,1 µg/L. DMS blev også fundet under de tidligere jordbærmarker, og selvom det er mindst 14 år siden moderstofferne til DMS er anvendt på lokaliteterne, ses der fortsat en nedsivning fra de øverste jordlag, som overskrider grænseværdien i drikkevand. Samlet kan det konkluderes, at biocidanvendelse kan forårsage koncentrationer op til 1 µg/L i grundvandet og at grundvandskoncentrationer på over 1 µg/L DMS indikerer en pesticidkilde, enten i form af regelret anvendelse i frugt/bær eller i form af en punktkilde.

8.1 Forekomst af DMS og 1,2,4-triazol i byområder

De to undersøgte by-lokaliteter formodes at repræsentere hhv. et "Worst-case"-byområde med mange træhuse (kolonihaveområdet ved Ballerup) og et typisk dansk byområde, præget af parcelhuse og med indslag af rækkehuse og etageboliger (Hvidovre By).

8.1.1 DMS og 1,2,4-triazol i et kolonihaveområde

8.1.1.1 Jordprøver og facadevand fra kolonihaveområdet

Biocider fra træbeskyttelse blev detekteret i jorden ved facader og plankeværk i meget varierende koncentrationer. Udover baggrundsprøven (en jordprøve fra fællesarealerne i kolonihaveområdet Tjørnebjerg) var det kun i en enkelt jordprøve, at ingen af de undersøgte biocider kunne detekteres. I de øvrige 23 jordprøver lå koncentrationerne af de undersøgte biocider el-

ler deres nedbrydningsprodukter generelt mellem 0,1-10 µg/kg, dog indeholdt to prøver betydeligt højere koncentrationer, op til 200 µg/kg. Koncentrationer og detektionsfrekvens var højere for triazol-fungiciderne end for DMSA og DMST.

For de to nedbrydningsprodukter 1,2,4-triazol og DMS, er det tydeligt, at koncentration og detektionsfrekvens i jord er højere for 1,2,4-triazol end for DMS (Tabel 23). Begge stoffer nedbrydes i overjorden, men 1,2,4-triazol nedbrydes hurtigst (se kapitel 9.1 og 9.2). Selvom 1,2,4-triazol sorberer lidt mere til jorden end DMS, og nedsivningen derved forsinkes, er den mest sandsynlige forklaring på at 1,2,4-triazol er mere udbredt nok, at triazolerne fortsat er i brug i træmaling, mens dichlofluamid og tolylfuamid er udfaset og udvaskningen af disse stoffer og deres hydrolyse-/nedbrydningsprodukter dermed er begrænset i dag (se afsnit 7.1.2).

Det opsamlede afskylningsvand fra materialeoverfladerne indeholdt også biocider, men der sås ikke nogen direkte, simpel sammenhæng mellem typer og koncentrationer af de forskellige stoffer i jordprøver og i facadevand (Tabel 23). Koncentrationsniveauet er sammenligneligt med en tidligere undersøgelse af biocider fra puds og maling, udført i 2016 i Københavnsområdet (Bollmann m.fl., 2017). De analyserede plankeværk og terrasser var overvejende bygget i trykimprægneret træ. Her er det overvejende triazolerne, som detekteres i jorden og udelukkende triazoler, som detekteres i vaskevand (dog kun fra et enkelt plankeværk). Dette stemmer godt overens med den udbredte brug af triazol-fungicider i trykimprægneret træ i Danmark, og tilsvarende begrænset brug af DMS-moderstoffer, primært dichlofluamid (Lassen m.fl., 2001).

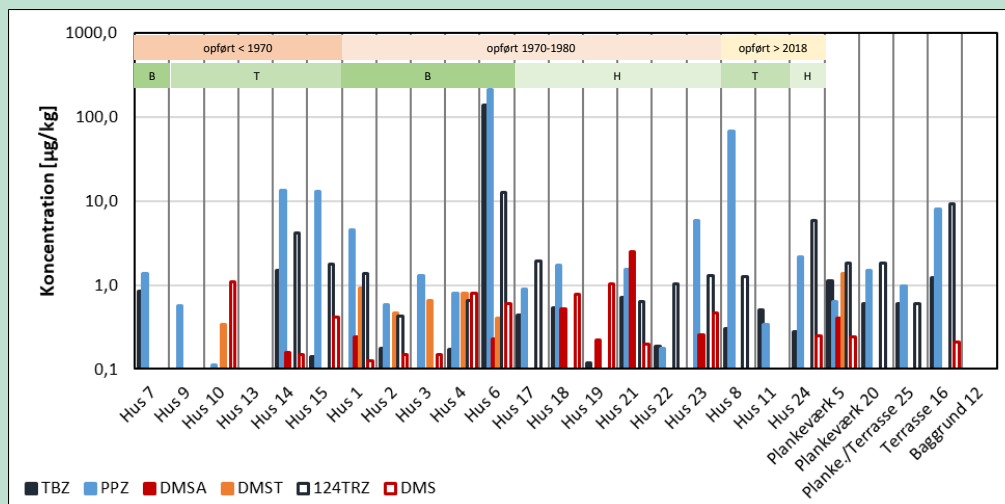
Tabel 23 Koncentration af biocider fra træmaling og deres nedbrydningsprodukter i jorden under husfacader/plankeværk samt fund af biociderne i vand fra afvaskning af træfacader/plankeværk. Tal i gråt og kursiv er værdier, der ligger under kvantifikationsgrænsen;

Nr.	Prøvetype	Koncentration i jord [µg/kg (tørvægt)]						Stof i afløb fra væggen			
		TBZ	PPZ	124TRZ	DMST	DMSA	DMS	TBZ	PPZ	DMST	DMSA
1	Hus	<0,1	4,5*	1,4	0,9*	0,2	0,1			X	X
2	Hus	0,2	0,6	0,4	0,5	<0,1	0,1				X
3	Hus	<0,1	1,3*	<0,3	0,7*	<0,1	0,1			X	X
4	Hus	0,2	0,8	0,6	0,8	<0,1	0,8			X	X
5	Plankeværk	1,1	0,6	1,8	1,4*	0,4	0,2			X	X
6	Hus	138	209	12,6	0,4	0,2	0,6	X	X	X	X
7	Hus	0,8	1,4	<0,3	<0,2	<0,1	<0,1				
8	Hus	0,3	67,2	1,3	<0,2	<0,1	<0,1				
9	Hus	<0,1	0,6	<0,3	<0,2	<0,1	<0,1			X	X
10	Hus	<0,1	0,1	<0,3	0,3	<0,1	1,1				X
11	Hus	0,5	0,3	<0,3	<0,2	<0,1	<0,1	X			
12	Baggrund	<0,1	<0,1	<0,3	<0,2	<0,1	<0,1				
13	Hus	<0,1	<0,1	<0,3	<0,2	<0,1	<0,1				
14	Hus	1,5*	13,5	4,2	<0,2	0,2	0,1	X		X	
15	Hus	0,1	13,1	1,8	<0,2	<0,1	0,4		X		X
16	Terrasse	1,2	7,9	9,2	<0,2	<0,1	0,2				
17	Hus	0,4	0,9	1,9	<0,2	<0,1	<0,1			X	
18	Hus	0,5	1,7	<0,3	<0,2	0,5*	0,8				X
19	Hus	0,1	<0,1	<0,3	<0,2	0,2	1,0			X	X
20	Plankeværk	0,6	1,5	1,8	<0,2	<0,1	<0,1				
21	Hus	0,7	1,5	0,6	<0,2	2,5*	0,2				X
22	Hus	0,2	0,2	1,0	<0,2	<0,1	<0,1				
23	Hus	<0,1	5,8*	1,3	<0,2	0,3	0,5		X	X	X
24	Hus	0,3	2,1	5,8	<0,2	<0,1	0,3				
25	Plankeværk	0,6	1,0	0,6	<0,2	<0,1	<0,1	X	X		

*Pga. stor forskel mellem første og anden ekstraktion, blev prøven ekstraheret yderligere to gange – værdien vist er middelværdi af alle fire prøver.

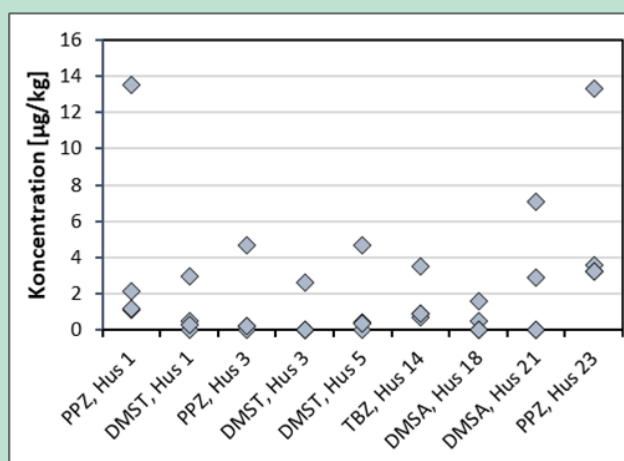
Ser man på fund af biociderne som funktion af husenes byggeår, ses det at jorden ved de tre nye kolonihavehuse ikke er forurenet med DMSA eller DMST og kun i et enkelt tilfælde kunne vi detektere spor af DMS (Figur 44). De tre huse er bygget efter udfasning af produkter med dichlofluamid og tolylfuamid. Det er nok sandsynligt, at maling med disse stoffer har været brugt tidligere, men forureningen fra det tidligere hus er altså ikke synlig længere, hvilket kunne skyldes at overjorden rundt om husene blev udskiftet, at det nuværende hus har fået en anden placering på grunden eller at stofferne er udvasket fra jorden.

Der er en tendens til færre og lavere fund af biocider ved de ældste huse fra før 1970 overvejende beliggende i HF Tjørnebjerg. Ved husene bygget mellem 1970 og 1980 ser der ud til at være en sammenhæng mellem kolonihavehusforening og brug af hhv. tolylfuamid-holdig maling (Kolonihaveforeningen Brøndgården) eller dichlofluamid-holdig maling (Sommerbyen Hestholm). Dette kunne muligvis afspejle en nabo-påvirkning i vedligeholdelsesmønstre (type maling, frekvens, etc.).



FIGUR 44. Koncentration af biocider fra træmalning og deres nedbrydningsprodukter i jorden under husfacader/plankeværk; sorteret efter prøvetype og opførelse. Derudover er kolonihaveforening markeret med hhv. B (Brøndgården), T (Tjørnebjerg) og H (Hestholm).

Enkelte prøver (markeret med * i Tabel 23) viste betydelig forskel mellem første og anden ekstraktion. Disse prøver blev derfor analyseret to yderligere gange. I de fleste tilfælde, var én ud af de fire koncentrationer markant højere end de øvrige tre (Figur 45). Delprøverne til ekstraktion blev udtaget meget omhyggeligt – sigtning, og bed-blending og udtag ved mange mindre delprøver – ligesom ved delprøveudtagning ved jordprøver fra jordbrugsmarker (afsnit 8.2.1). Ved jordbrugsjord var variationen mellem de to ekstraktioner dog altid lav. Den mest sandsynlige årsag er, at enkelte (en enkelt?) malingspartikler var til stede i jordprøven med den høje koncentration (Vianello m.fl., 2021), mens de øvrige prøver viser selve jordkoncentrationen. Denne variation er vigtig at holde sig for øje, når der analyseres jordprøver udtaget ved husfacader.

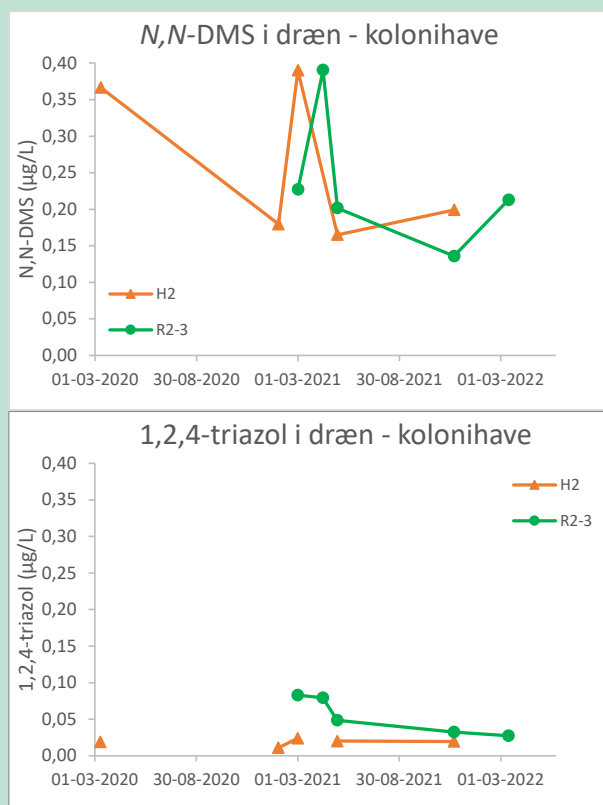


FIGUR 45. Koncentration i de fire parallelekstraktioner af jordprøver med stor variation i de første to parallelekstraktioner (PPZ: propiconazol; TBZ: tebuconazol).

8.1.1.2 Vandprøver fra dræn og grundvand i kolonihaveområdet

De to gamle markdræn i kolonihaveområdet blev prøvetaget 5 gange fordelt i perioden 11/3-2020 til 7/12-2020 (dræn H2) eller 1/3-2021 til 15/3-2022 (dræn R2-3, som blev fundet senere i

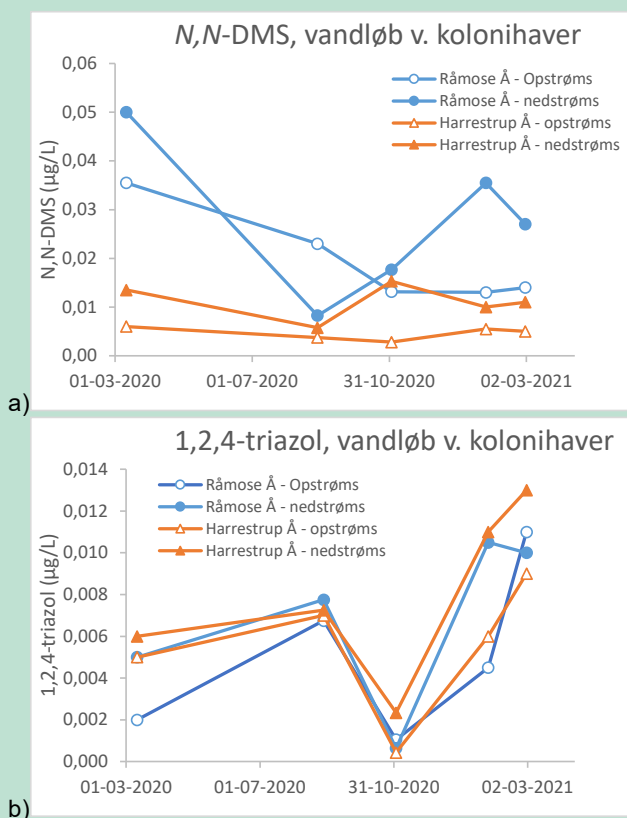
projektperioden end dræn H2, men til gengæld løb til senere på foråret, så det kunne prøvetages i en længere periode). Koncentrationen af DMS var ret ens i de to dræn med koncentrationer varierende mellem 0,1 og 0,4 µg/L (Figur 46) og med gennemsnitskoncentrationer på 0,26 µg/L (H2) og 0,23 µg/L (R2-3). Der er altså fortsat DMS på vej gennem de øverste jordlag i kolonihaveområdet, i koncentrationer over grænseværdien for drikkevand (0,1 µg/L).



FIGUR 46. Koncentration af DMS og 1,2,4-triazol i prøver udtaget i tre vintre (2019/2020 - 2021/2022) fra dræn under kolonihaveforeningerne Brøndgården med udløb til Harrestrup Å (H2) og Hestholm med udløb til Råmose Å (R2-3). Placering af drænudløb kan ses på kortet i Figur 4.

1,2,4-triazol kunne også detekteres i alle drænvandsprøver, men i lavere koncentration end DMS, varierende fra 0,011-0,024 µg/L i H2 og 0,027-0,083 µg/L i R2-3. Middelværdien var hhv. 0,019 og 0,054 µg/L. Det kan altså konkluderes, at der også nedsiver 1,2,4-triazol fra bebyggede områder, men i de undersøgte kolonihaver ser koncentrationen ud til i alle tilfælde at ligge under grænseværdien for drikkevand.

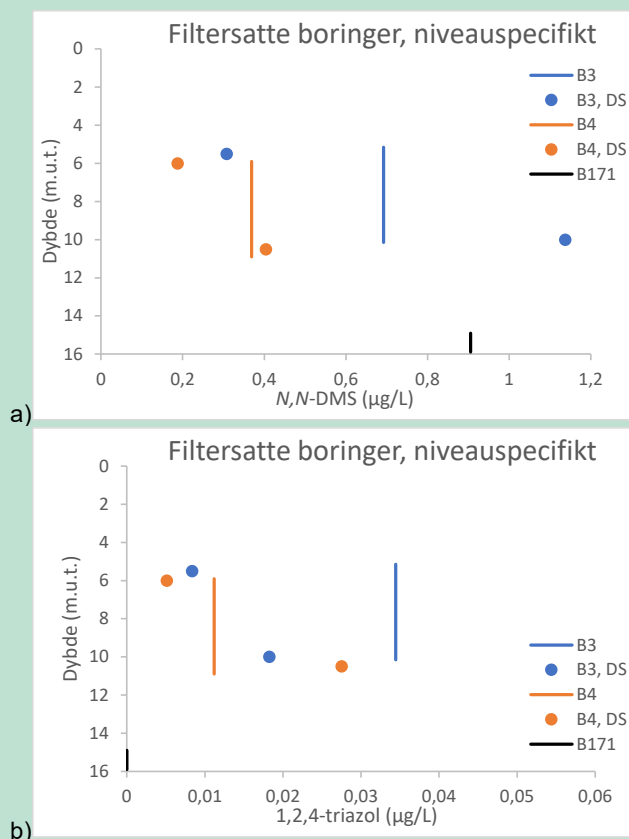
Både DMS og 1,2,4-triazol kunne detekteres i begge de to år, som gennemstrømmer kolonihaveområdet (Figur 47). Koncentrationen af DMS varierede fra 0,01-0,05 µg/L med de højeste koncentrationer i Råmose Å. For 1,2,4-triazol varierede koncentrationen en del omkring nogle meget lave niveauer (omkring eller under 0,01 µg/L). Sæsonvariationen for 1,2,4-triazol så ud til at følge samme mønster for begge vandløb. For begge stoffer var der generelt lidt højere koncentrationer nedstrøms end opstrøms i begge år, hvilket indikerer et målbart bidrag fra kolonihaveområdet, i hvert fald i vinterhalvåret (i sommerhalvåret kompensationspumpes DMS-holdigt vand til Råmose Å opstrøms kolonihaveområdet og der strømmer næppe meget vand til åen indenfor kolonihaveområdet).



FIGUR 47. Koncentration af a) DMS og b) 1,2,4-triazol i prøver udtaget fra to åer, som gennemløber kolonihaveområdet.

Tre filtersatte borer i kolonihaveområdet blev prøvetaget i april 2021; to fra det sekundære sandmagasin (B3 og B4) og én fra toppen af det primære kalkmagasin (B171). Den niveau-specifikke prøvetagning ser generelt ud til at være vellykket, da der er forskel mellem top og bund i næsten alle kemiske parametre (Figur 48 og Bilag 8, tabel A). Generelt ligger koncentrationerne i fuldfilter-prøven imellem koncentrationerne i top og bund af filteret, men for visse parametre (1,2,4-triazol, nitrat, redoxpotentiale, natrium) ligger koncentrationen i fuldfilter-prøven uden for intervallet for de niveauspecifikke prøver fra top og bund. Det kunne tyde på, at der strømmer noget vand ind midt i filteret i B3, som er anderledes sammensat, rent kemisk. DMS kunne måles i alle prøver (fra 0,2-1,1 µg/L) og i både B3 og B4 var koncentrationen højere i bunden af filteret end i toppen. B171 fra toppen af kalkmagasinet lå med 0,9 µg/L også i den høje ende mht. DMS. 1,2,4-triazol kunne detekteres i alle prøver fra det sekundære sandmagasin, men i ca. 20 gange lavere koncentration end DMS (0,005-0,034 µg/L). I prøven fra toppen af kalkmagasinet var 1,2,4-triazol under detektionsgrænsen på 0,001 µg/L. Ligesom for DMS var koncentrationen af 1,2,4-triazol højere i bunden end i toppen af filteret. Dette kan dog ikke nødvendigvis tolkes som en mindsket koncentration i det yngste vand, da hele sandmagasinet ser ud til at være meget ungt (<5 år ifølge tritium-helium-datering) og der f.eks. er mere nitrat i toppen end i bunden af filteret, hvilket kunne være en indikation på, at der er tale om vand med oprindelse forskellige steder i kolonihaveområdet, hvilket gør det vanskeligt at tolke på eventuelle udviklinger med dybden indenfor sandmagasinet. Vandet i toppen af kalkmagasinet ser ud til at være ca. 15 år gammelt (dateret fra da vandet rammer grundvandsspejlet). DMS-indholdet på 0,9 µg/L i B171 er dermed et godt bud på DMS-koncentrationen i nedsvivende vand i et kolonihaveområde omkring år 2006, hvor anvendelsen af tolylfluorid og dichlofluorid må forventes at have været udbredt (se evt. afsnit 7.1.2). Koncentrationen i helt ungt grundvand i det sekundære sandmagasin ser ud til at være på niveau med dette eller lidt

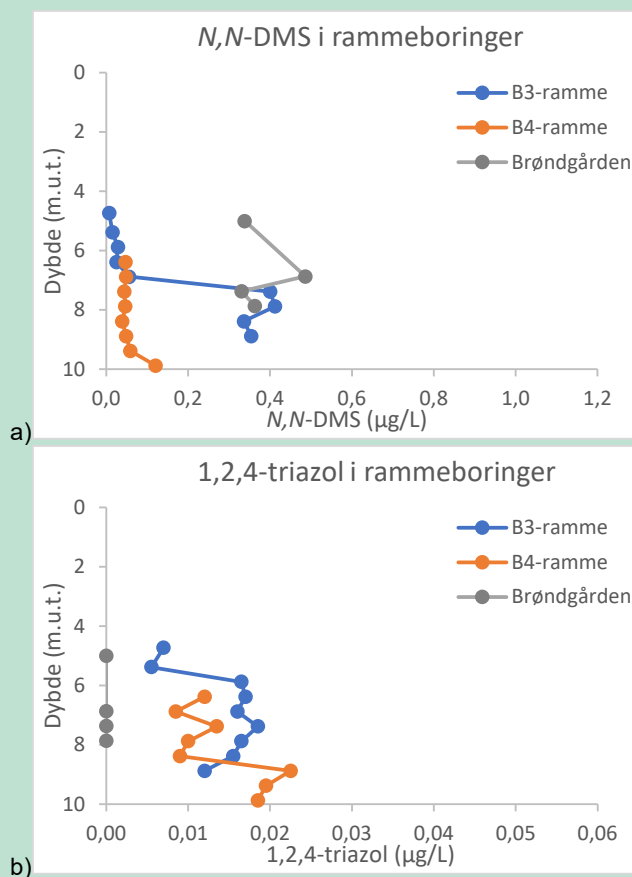
lavere, mens den nuværende nedsivning af DMS, estimeret som koncentrationen i drænprøverne, ser ud til at være lavere igen, som diskuteret ovenfor.



FIGUR 48. Koncentration af a) DMS og b) 1,2,4-triazol i tre filtersatte boringer i kolonihaveområdet (se Figur 4 for placering). Streger angiver filterlængde, i tilfælde hvor hele filteret blev prøvetaget. Cirkler er dybdespecifikke prøver med angivet dybde af prøvetagningspumpen. B3 og B4 er placeret i sekundært sandmagasin. B171 er placeret i toppen af kalkmagasinet. Data for øvrige kemiske parametre i samme prøver ses i Bilag 8, tabel A.

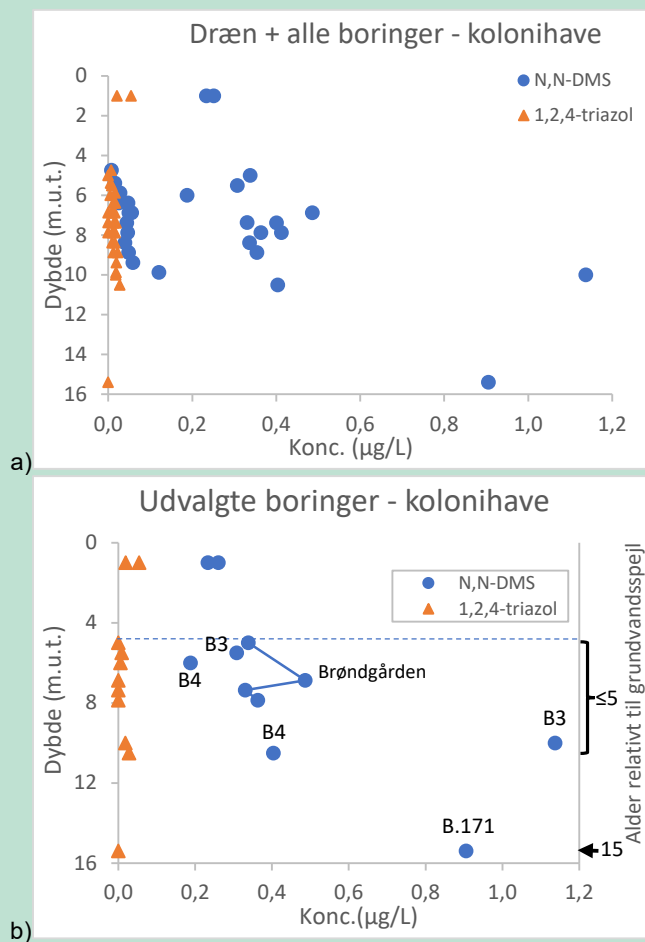
Som supplement til de filtersatte boringer nedrammede vi vandrør påsat et 20 cm langt filter tre steder i kolonihaveområdet; ca. 20 m fra hhv. B3 og B4 samt et helt andet sted i området (i Sommerbyen Brøndgården). Det sekundære sandmagasin var ikke så udpræget i Sommerbyen Brøndgården, så her er antallet af prøver begrænset til fire dybder, hvor det ovenikøbet ikke var muligt at pumpe kontinuert. Igen var der DMS i alle grundvandsprøver, men ved B3 og B4 var koncentrationerne noget lavere, end det sås i de filtersatte boringer. Afstanden mellem filtersatte og nedrammede boringer er ca. 20 m, så den relativt store forskel i koncentration kan undre. Vi kender dog ikke strømningsretningen i det sekundære sandmagasin, og det er meget muligt, at vi i rammeboringerne i højere grad har prøvetaget vand, som er infiltreret på græsarealerne omkring Råmose Å, da de filtersatte boringer er placeret klos op ad kolonihaveparcellerne, mens de nedrammede boringer er placeret 15-20 meter fra selve haverne. En sådan effekt kunne forventes at være størst i toppen af sandmagasinet, og kan måske forklare den pludselige stigning i DMS-koncentration i omkring 7 meters dybde i den nedrammede B3-boring. Den generelle kemi (f.eks. chlorid, nitrat og sulfat, Bilag 8, tabel B) er dog også meget forskellig imellem de filtersatte boringer og deres "tilhørende" rammeboring, hvilket indikerer, at det prøvetagne vand er dannet forskellige steder i området. De filtersatte B3-

og B4-boringer må altså antages at være mest retvisende for DMS-koncentrationer under kolonihaveområdet. Den nedrammede boring i Brøndgården er placeret ca. 5 meter fra skellet til kolonihaveparceller og må antages at være nogenlunde repræsentativ for det øverste grundvand under Brøndgården, om end en påvirkning fra nedsivende vand med lavt DMS-indhold fra en nærliggende parkeringsplads ikke kan udelukkes.



FIGUR 49. Målte koncentrationer af a) DMS og b) 1,2,4-triazol i nedrammede filtre i kolonihaveområdet.

Samlet set kan det konkluderes, at DMS er udbredt overalt i det allerøverste grundvand i kolonihaveområdet med maksimale koncentrationer omkring 1 µg/L (Figur 50a). Hvis der fokuseres på de vandprøver, som virker mest repræsentative for området, ser det i grove træk ud til at koncentrationen af DMS øges med dybden og koncentrationen af 1,2,4-triazol mindskes med dybden (Figur 50b), men der er som diskuteret ovenfor usikkerhed i disse konklusioner. På en samlet baggrund af data fra facadeafvaskning, jordprøver, drænvandsprøver og grundvandsprøver er der til gengæld ingen usikkerhed med hensyn til at konkludere, at anvendelse af biocidholdig maling og træbeskyttelse igennem en lang årrække har ført til nedsivning af DMS og dermed en udbredt grundvandsforurening med DMS-koncentrationer over grænseværdien for drikkevand i kolonihaveområdet. Det kan ikke udelukkes at der, udover biocidkilder, kan være et bidrag med DMS fra brug af svampemidler i f.eks. private jordbærbede, da f.eks. Euparen-produkter kunne købes til privat brug i 1980'erne. Et eventuelt aftryk fra dette vurderes dog at være langt mindre end aftrykket fra biocidholdig maling/træbeskyttelse. Ikke mindst i det unge grundvand, som er prøvetaget i dette projekt, da dette vand er dannet mange år efter eventuel brug af svampemidler i private jordbærbede.



FIGUR 50. Koncentration af DMS og 1,2,4-triazol i vandprøver (dræn + grundvand) i kolonihaveområdet. a) alle udtagne vandprøver. b) De prøver som vurderes at være mest repræsentative for nedslivning fra kolonihaver.

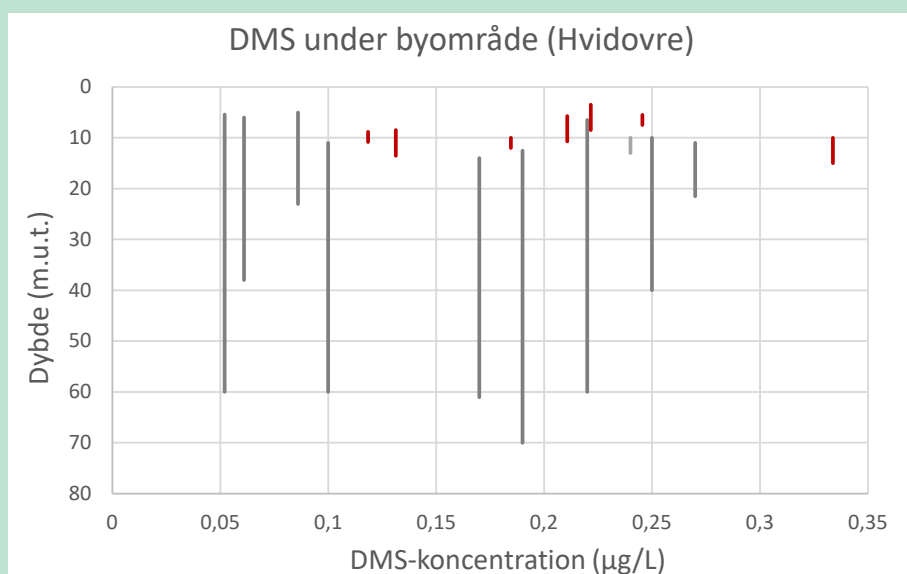
8.1.2 DMS og 1,2,4-triazol i grundvandet under Hvidovre By

De otte terrænnære borer under Hvidovre by blev prøvetaget med dykpumpe (MP1 eller 12V-Whale-pumpe alt efter dimension af boring) og alle gav rigeligt med vand, så der blev ren-pumpet med pænt flow stort set uden sænkning af vandspejl. Der blev oppumpet mindst tre gange boringens vandvolumen og sikret at feltparametre var stabile før udtagning af prøve. Udvalgte felt- og kemi-parametre ses i Bilag 8, tabel C.

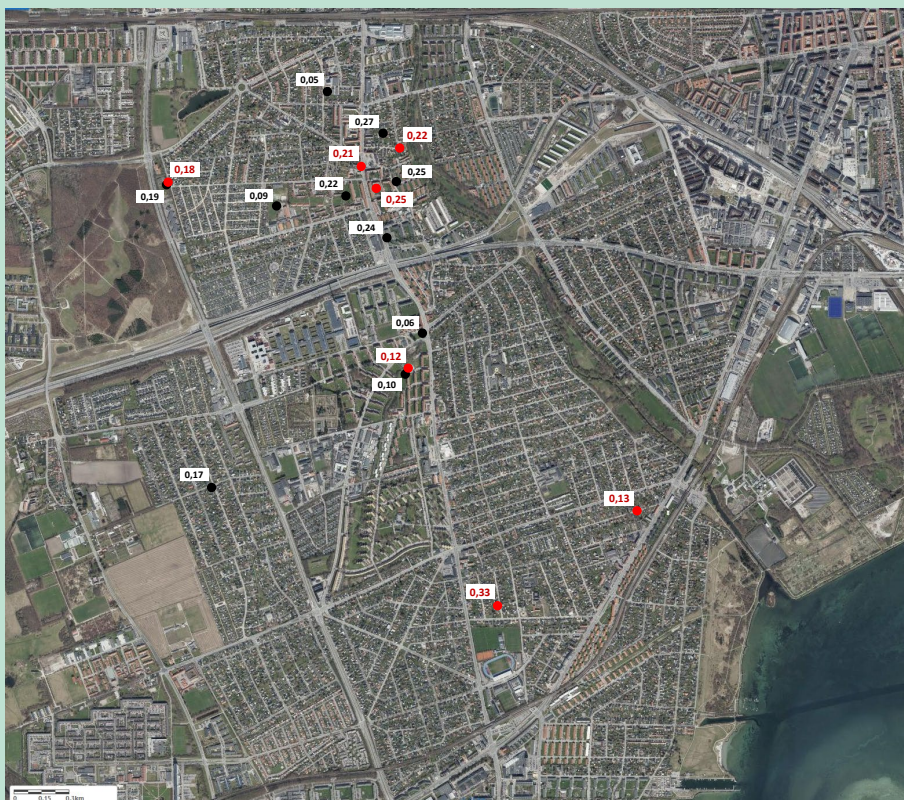
Vandet i de 8 borer var i alle tilfælde iltfrit eller næsten iltfrit (prøve 5 og 6, hvor vandspejlet står lige omkring toppen af filteret), mens øvrige redox-parametre viste en variation i området. Koncentrationen af DMS var ret ensartet, mellem 0,12 og 0,33 µg/L, med en enkelt boring (prøve 4) med ca. 10 gange lavere koncentration. Prøve 4 skiller sig også voldsomt ud på stort set alle kemiske parametre med ekstremt høj ledningsevne og chlorid-indhold, højt sulfat-indhold og et betydeligt nitratinhold kombineret med meget lavt redox-potentiale. Desuden var der en meget kraftig lugt af svovlbrinte i det oppumpede vand fra denne boring. Alt i alt tyder de kemiske parametre på, at vandet i boringen er en blanding af vand fra det omgivende villa-kvarter og saltvand fra Køge Bugt, der befinder sig nogle få hundrede meter væk, hvilket passer med det målte vandspejl, som ligger lige under havniveau. Denne boring kan derfor ikke anvendes til at sige, hvad DMS-bidraget kan forventes at være fra et byområde, og boringen er ikke inkluderet i hverken figur eller diskussion nedenfor.

Som nævnt har HOFOR tidligere fået analyseret DMS i en række monitorings- og indvindingsboringer i området. I umiddelbar nærhed til de otte prøvetagne pejleboringer drejer det sig om 10 boringer, hvoraf de fleste har meget lange filtre og der dermed er en noget større usikkerhed på oplandet til boringerne og på alderen af det vand som indvindes/prøvetages, se Bilag 9. De 10 bornings placering i forhold til de 8 terrænnære boringer ses i Figur 52.

Ser man på koncentrationen af DMS i de 7 terrænnære boringer er den ikke så forskellig fra dét, som er målt i de dybe boringer. Gennemsnitligt ser koncentrationen ud til at være lidt højere, men det skyldes muligvis i højere grad, hvor i området boringerne er placerede (se sammenligning af koncentrationer på kortet i Figur 52). Enten er der altså ringe variation med dybden eller også kommer det meste af vandet ind i toppen af de dybe boringer, hvilket ikke vil være uventet i kalkmagasiner, som typisk er mest opsprækkede i toppen. HOFOR har desuden fået udført boringslogs på flere af boringerne i området, og resultatet af disse var netop at langt det meste af det oppumpede vand stammede fra den øverste del af filtrene.



FIGUR 51. Koncentration af DMS i terrænnære boringer (rød) og indvindings-/monitoringsboringer (grå). Filterlængden er angivet langs y-aksen.



FIGUR 52. Koncentration af DMS i terrænnære borer (rød) og indvindings-/moniterings-boringer (sort) i Hvidovre.

Konklusionen på undersøgelsen i Hvidovre er, at DMS er vidt udbredt i det terrænnære grundvand under det undersøgte byområde. Koncentrationen ligger typisk omkring 0,2 µg/L. Den eneste sandsynlige kilde til denne forurening er anvendelse af tolylfluanid og dichlofluanid i træbeskyttelse og maling til udendørs træværk. Der må altså forventes lignende koncentrationer under byområder generelt, hvis disse er karakteriseret ved et stort antal parcel- og rækkehuse. I forhold til det undersøgte kolonihaveområde i Ballerup ser koncentrationen i det øvre grundvand ud til at være lidt lavere i Hvidovre. I størrelsesordenen 2-3 gange lavere, hvilket svarer ret godt til det ca. 2 gange lavere træareal, som vi har opmålt i parcelhuskvarterer i forhold til kolonihaveområder (se kapitel 7.2).

1,2,4-triazol blev detekteret i fire ud af otte borer i koncentrationer fra 0,003-0,006 µg/L, mens resten var under detektionsgrænsen på 0,001 µg/L (Bilag 8, tabel C), altså koncentrationer i samme størrelsesorden som under kolonihaveområdet. Ligesom for DMS kan der altså være et by-bidrag til grundvandet for 1,2,4-triazol, men bidraget ser ud til at ligge langt under den gældende kravværdi i drikkevand.



Prøvetagning i dén boring, som gav den højeste DMS-koncentration (0,33 µg/L, filter placeret 4-9 meter under vandspejlet). Denne boring er centralt placeret i det største og mest homogene villa-område i Hvidovre

8.1.3 Delkonklusion, DMS og 1,2,4-triazol i byområder

DMS er vidt udbredt i det terrænnære grundvand under de undersøgte byområder. Koncentrationen ligger typisk omkring 0,2 µg/L under Hvidovre By og 2-4 gange højere under det undersøgte kolonihaveområde. I begge områder er den eneste større sandsynlige DMS-kilde anvendelse af tolylfluorid og dichlofluorid i træbeskyttelse og maling til udendørs træværk. Der må altså forventes lignende DMS-koncentrationer under byområder generelt, hvis disse er karakteriseret ved et stort antal parcel- og rækkehuse. På trods af udfasningen af tolylfluorid frem mod år 2015 var der i år 2021 fortsat afvaskning af DMST og DMSA fra huse og fortsat nedsivning af DMS over 0,1 µg/L fra de øverste jordlag. Selvom anvendelsen af moderstoffer er stoppet, må der altså forventes en forsinkelse i biocidbrug i byområder som kilde til DMS-forurening. Hvor lang denne forsinkelse bliver, er umiddelbart vanskeligt at vurdere, da den kan skyldes flere forhold.

1,2,4-triazol findes også i såvel drænvand som grundvand under byområder. Koncentrationen er dog noget lavere, end det ses for DMS, det til trods for fortsat brug og højere koncentrationer af moderstoffer i jordprøver fra kolonihaveområdet end det sås for moderstoffer til DMS. Der er altså utvivlsomt et bidrag af 1,2,4-triazol fra biocidanvendelse til det øverste grundvand, men bidraget ser ud til at være væsentligt mindre end for DMS og vil næppe i sig selv skabe større udfordringer i forhold til den nuværende grænseværdi på 0,1 µg/L. Der er dog flere forskellige kilder til 1,2,4-triazol i grundvandet, og et bidrag fra biocider må altså indregnes i det samlede bidrag.

8.2 Forekomst af DMS og 1,2,4-triazol i forhenværende jordbærmarker

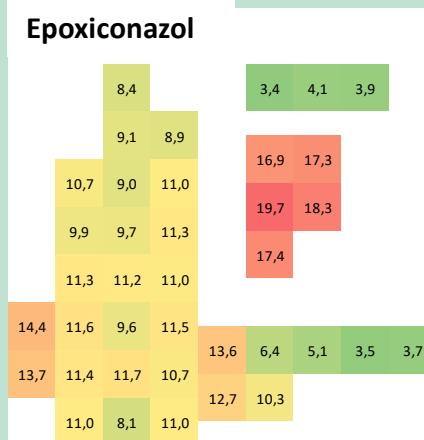
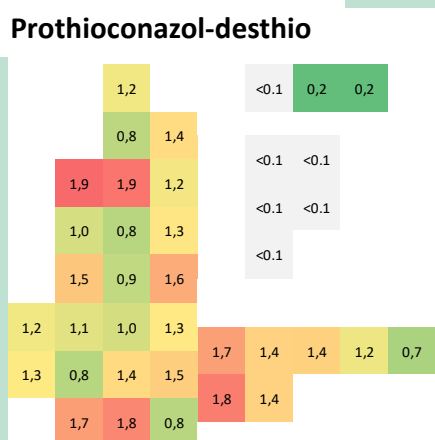
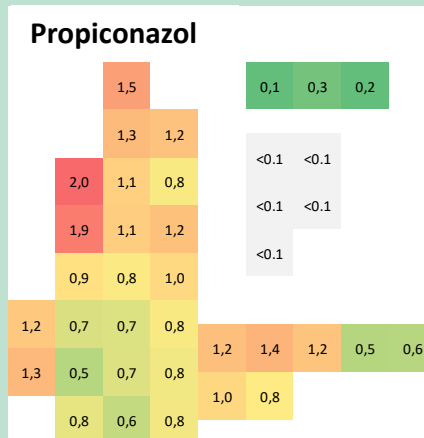
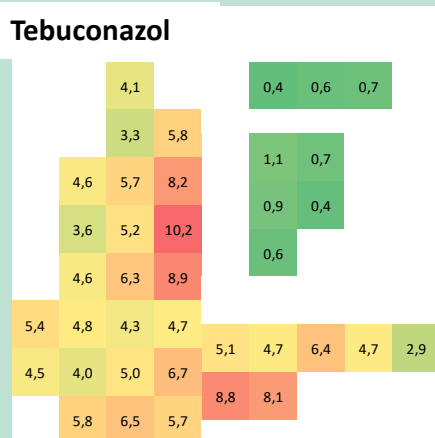
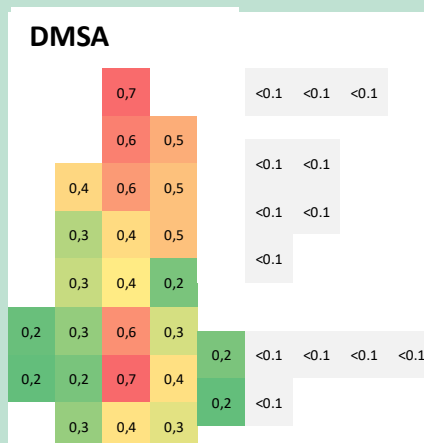
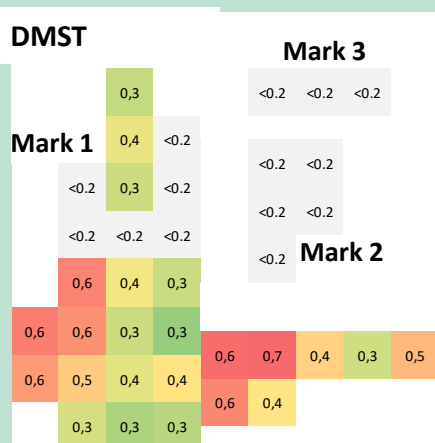
8.2.1 Jordprøver fra tidligere jordbærmarker

På den tidligere jordbærmark øst for Havdrup kildeplads (Mark 1) fandt vi DMST og DMSA i de fleste prøver. De målte koncentrationer lå generelt omkring eller under kvantifikationsgrænsen, og det kan dermed ikke afvises, at stofferne har været til stede i lidt lavere koncentrationer og dermed under detektionsgrænsen i de øvrige prøver fra marken. Der ser ud til at være en vis systematik i variationen over marken, og det kunne se ud til, at i de områder, hvor koncentrationen af DMSA er relativt lav, er koncentrationen af DMST relativt høj og omvendt. Det kunne

altså tyde på, at produkter med tolylfluamid (=>DMST) og dichlofluamid (=>DMSA) har været anvendt på forskellige tidspunkter på forskellige dele af marken. Dette passer fint med at områder med jordbærdyrkning rykker rundt. Det er til gengæld overraskende at finde DMSA, da dichlofluamid ifølge bekæmpelsesmiddeldatabasen ikke burde have været i anvendelse i jordbruget siden ca. 1980 (se afsnit 7.1.1). I Tyskland har dichlofluamid været solgt i produktet Euparen til frugt/bær indtil år 2003 (Bilag 3). Forklaringen på forekomsten af DMSA i jorden kan altså både være, at stoffet er målbart meget lang tid efter anvendelse (>40 år) eller at der har været ulovlig import af Euparen fra Tyskland. Alternativt skal DMSA have en helt anden oprindelse end dichlofluamid, men andre moderstoffer er ikke kendte. I forhold til den kemiske struktur, er tolylfluamid det mest oplagte bud på et alternativt moderstof til DMSA. Nedbrydningsforsøg med tolylfluamid i 5 forskellige jorde viste dog ikke dannelse af målbare koncentrationer af DMSA (se kapitel 9.1.2).

Vi fandt en række triazol-fungicider i alle jordprøver fra den tidligere jordbærmark. Dette er ikke overraskende, da triazol-fungicider er bredt anvendt i jordbruget i Danmark og triazol-fungicider desuden kan findes i jorden i årevis efter anvendelse (Johnsen m.fl., 2022). I forhold til DMST og DMSA var koncentrationen af triazol-fungiciderne ret jævnt fordelt ud over marken, hvilket passer fint med, at de har været anvendt på hele marken samtidigt, da denne, ud fra flyfotos, ser ud til generelt at have været dyrket ret ensartet over hele arealet efter jordbærdyrkningens ophør i 2010.

På de mindre marker nr. 2 og 3, som i 1990'erne var hhv. kirsebær- og solbærplantage, blev der ikke detekteret DMST eller DMSA (Figur 53). På især mark 2 fandt vi en del epoxiconazol, hvilket igen ikke er overraskende, da marken har været i almindelig omdrift efter ophør af kirsebæravl.



FIGUR 53. Koncentration af moderstoffer/intermediater ($\mu\text{g/kg}$ tørstof) i jordprøver fra Mark 1 (tidligere jordbærmærk, 1994-2010, efterfølgende i omdrift), Mark 2 (tidligere kirsebærplantage <1987-2004, efterfølgende i omdrift) og Mark 3 (tidligere solbærplantage <1987-1999, efterfølgende hovedsageligt græsning/høslæt).

I overjordsprøverne fra de tre tidligere jordbærmærker ved Marbæk/St. Rørbæk detekterede vi DMST på alle marker og DMSA på Mark 5. Koncentrationen af DMST på mark 4 lå dog lige omkring eller under detektionsgrænsen. Grundlæggende ligger resterne af DMS-moderstoffer i overjorden altså på ca. samme lave niveau som i Mark 1 ved Havdrup kildeplads. Det ser altså ud til at være et mere generelt fænomen, at både DMST og DMSA kan detekteres på steder, hvor der har været anvendt DMS-moderstoffer i jordbærdyrkning, selvom det er mindst 14 år efter stop af salg af disse pesticider (og i Marbæk/St. Rørbæk sandsynligvis længere siden, at de har været anvendt, da jordbærdyrkning ser ud til at være stoppet omkring årtusindskiftet).

Rester af triazol-fungicider blev fundet på alle tre marker, dog i lidt lavere koncentrationer end på markerne mellem Havdrup og Solrød, sandsynligvis indikerende, at det er nogle år siden, de har været anvendt.



FIGUR 54. Koncentration af moderstoffer/intermediater ($\mu\text{g/kg}$ tørstof) i jordprøver udtaget fra 0-20 cm dybde på mark 4-6 (tidligere jordbærmærker ved Marbæk/St. Rørbæk). Stjerne angiver detektion af DMST lige omkring detektionsgrænsen men med for stor usikkerhed til at sætte tal på. DMS og 1,2,4-triazol var under detektionsgrænsen (hhv. 0,3 og 0,9 $\mu\text{g/kg}$) i alle prøver.

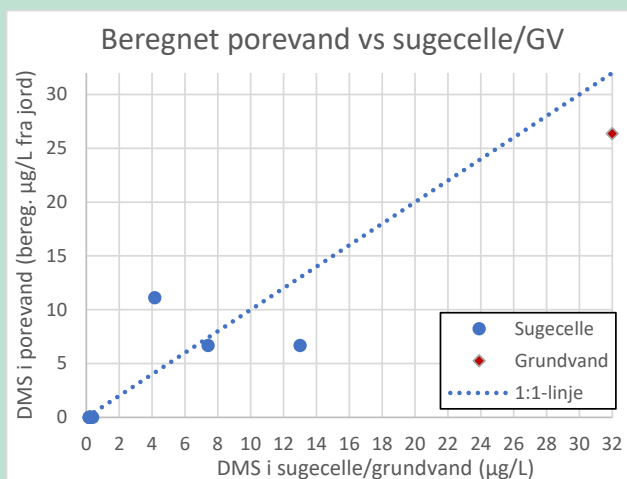
I 9 af felterne (fire af felterne på Mark 4 og alle på Mark 5 og 6) udtog vi også jordprøver fra 40-60 cm dybde. Indholdet af alle analyserede stoffer (moderstoffer/intermediater og nedbrydningsprodukter) lå under detektionsgrænsen i disse prøver.

Vi analyserede også jordprøver fra to boreprofiler i området, en uforstyrret kerne fra Mark 4 udtaget til nedbrydningsforsøg (se afsnit 6.8) og jordprøver udtaget fra en dyb snegleboring på Mark 5 (Majken Frederiksen, Rambøll, Personlig kommunikation). De to profiler mindede overordnet set om hinanden. Triazol-moderstoffer blev, som i overjordsprøverne, detekteret i overjord i begge profiler (0,1-1,7 µg/kg) og det samme var tilfældet for DMST (Tabel 24). DMSA blev fundet i overjorden i profil B108 fra Mark 5, hvilket passer med at DMSA kun blev detekteret på Mark 5 i overjordsprøverne og i netop dét felt (5-1), hvor kernen blev udtaget. Bortset fra en enkelt detektion af tebuconazol 19 m.u.t. i profil B108 (0,7 µg/kg) blev der ikke detekteret moderstoffer/intermediater i dybden.

Tabel 24. Koncentration af DMS og moderstoffer/intermediater i jordprøver fra fem jordprofiler fra Marbæk/St. Rørbæk lokaliteten udtaget på hhv. østlige del af mark 4 (Kerne og de tre sugecelle-felter) og vestlige del af Mark 5 (B108), se kort i Figur 14.

Profil	Dybde (m.u.t.)	Vandindhold (%)	Koncentration i jord (µg/kg tørvægt)		
			DMST	DMSA	DMS
Kerne	0,15	12	0,1	<0,2	<0,3
Kerne	0,55	7	<0,1	<0,2	<0,3
Kerne	6	10	<0,1	<0,2	<0,3
Kerne	7	8	<0,1	<0,2	<0,3
Kerne	8	9	<0,1	<0,2	0,1
Kerne	9	8	<0,1	<0,2	0,7
Kerne	10	9	<0,1	<0,2	0,1
Kerne	11	10	<0,1	<0,2	0,1
Kerne	12	11	<0,1	<0,2	0,1
Kerne	15,5	16	<0,1	<0,2	2,9
B108	0,25	15	0,2	0,4	<0,3
B108	0,5	12	<0,1	<0,2	<0,3
B108	2	9	<0,1	<0,2	<0,3
B108	5	10	<0,1	<0,2	<0,3
B108	8,5	11	<0,1	<0,2	<0,3
B108	11	10	<0,1	<0,2	<0,3
B108	13,5	18	<0,1	<0,2	0,9
B108	19	15	<0,1	<0,2	0,6
B108	24	17	<0,1	<0,2	0,3
B108	33	9	<0,1	<0,2	<0,3
Suge-2	2,7	10	<0,1	<0,2	<0,2
Suge-2	5,1	9	<0,1	<0,2	<0,2
Suge-2	9	9	<0,1	<0,2	1,0
Suge-3	2,1	11	<0,1	<0,2	<0,2
Suge-3	5,1	10	<0,1	<0,2	<0,2
Suge-3	9	9	<0,1	<0,2	0,6
Suge-6	2,9	11	<0,1	<0,2	<0,2
Suge-6	5,1	10	<0,1	<0,2	<0,2
Suge-6	8,5	9	<0,1	<0,2	0,6

I begge profiler blev DMS ikke detekteret i de øverste 7 meter, og det samme var tilfældet i jordprøver udtaget i forbindelse med installation af sugeceller, foretaget af NIRAS og DMR for Region Hovedstaden (Tabel 24). Der ser altså ikke ud til at være en større pulje af DMS i ler-matrix, som langsomt frigiver DMS til porevandet og dermed forårsager den konstante udvaskning i de øverste jordlag. I de dybe prøver kunne DMS til gengæld godt detekteres: I kerneprofilet fra 8-16 m.u.t., i B108-profilet fra 13-24 m.u.t. og i sugecelleinstallationerne i prøverne udtaget omkring 9 m.u.t. Hvis de målte koncentrationer omregnes i forhold til vandindhold i jordprøverne, korrelerer DMS-koncentrationer nogenlunde med koncentrationer målt i porevand/grundvand (Figur 55), dvs. den tilstedeværende DMS ser ud til at være på opløst form.



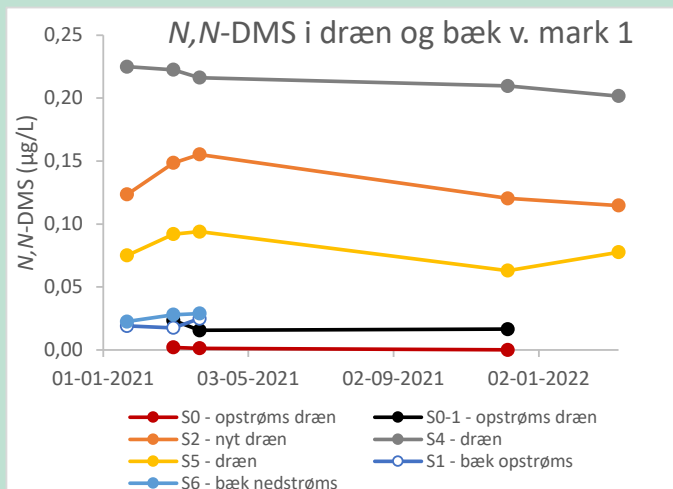
FIGUR 55. DMS målt i jordprøver overfor DMS målt i porevand/grundvand udtaget på nøjagtig samme sted (jordprøver stammer fra sugecelleinstallationen). Grundvandsprøven er taget 2 m fra jordprøven, som stammer fra kerne-boringen på Mark 4.

8.2.2 Vandprøver fra umættet zone (dræn og sugeceller)

De tre dræn under den tidligere jordbærmærk v. Havdrup kildeplads blev prøvetaget 5 gange i perioden januar 2021 til marts 2022. Koncentrationen af DMS var meget stabil i de enkelte dræn, mens der var forskel mellem dræn, med lavest koncentration i dræn S5 (ca. 0,08 µg/L) og højest i dræn S4 (ca. 0,22 µg/L), se Figur 56. S4 afvander en betydeligt større del af marken end S2 og S5, som er placeret i hhv. det vestlige og sydøstlige hjørne af marken (se Figur 11). Særligt dræn S4 afvander så stor en del af marken, at det er vanskeligt at korrelere til de målte koncentrationer af moderstoffer/intermediater i overjord, men hvis man summerer koncentrationen af DMST og DMSA angivet i Figur 53, ser der faktisk ud til at være et geografisk sammenfald med DMS-koncentrationen i dræne.

Koncentrationen af DMS kan dog næppe forklares alene ud fra det målte indhold af DMST og DMSA i overjord, hvilket følgende overslagsberegning indikerer: En koncentration af DMST+DMSA på 1 µg/kg i de øverste 30 cm i oplandet til dræn S4 kan omregnes til et indhold på ca. 500 µg/m². Dette kunne potentielt set omdannes til ca. 300 µg/m² DMS. Med en estimeret nettonedbør på 250 mm pr. år, nedsiver der i perioden 2020-2022 ca. 50 µg DMS pr. m² pr. år i oplandet til dræn S4. Selv, hvis der er en 100% omdannelse af DMST/DMSA til DMS og intet DMS nedbrydes, før det når dræne (hvor nedbrydningsforsøg viser, at begge disse antagelser er forkerte, se afsnit 9.1.1 og 9.1.2), ville jorden altså udtømmes i løbet af få år. Moderstoffer til DMS har så vidt vides ikke været anvendt på marken siden senest 2007, hvor

produkter med tolylfluamid blev udfaset til brug i frugt og bær. Andre mekanismer, der forårsager en fortsat nedsivning af DMS fra de øverste jordlag, må altså være på spil. Dette diskuteres yderligere i afsnit 12.5.

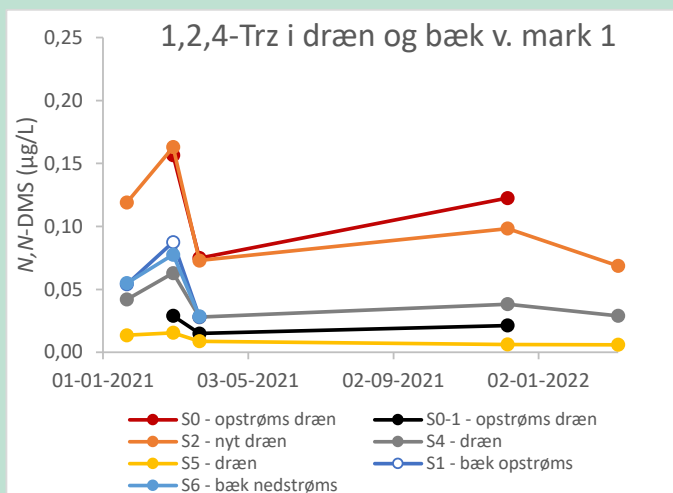


FIGUR 56. Koncentration af DMS i prøver udtaget i to vintre (2020/2021 og 2021/2022) fra dræn under eller opstrøms den tidligere jordbærmark øst for Havdrup Kildeplads (Mark 1). Desuden bækprøver fra den første vinter udtaget opstrøms og nedstrøms Mark 1. Placering af drænudløb kan ses på kortet i Figur 11.

De to dræn opstrøms Mark 1 indeholdt DMS omkring eller under detektionsgrænsen på 0,001 µg/L (dræn S0) eller i meget lave koncentrationer på ca. 0,02 µg/L (dræn S0-1). Dette passer fint med, at der ikke ser ud til at have været dyrket jordbær i det formodede opland til dræn S0, som er nord for den østlige del af kildepladsen, mens der i en kort periode blev dyrket jordbær nordvest for Mark 1, som kunne formodes at være opland til dræn S0-1 (se Figur 8).

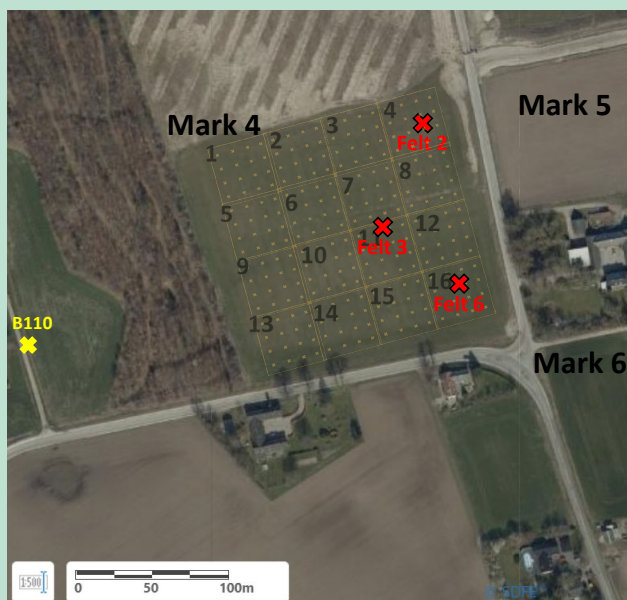
Solrød bæk indeholdt lidt DMS, omkring 0,03 µg/L, med en lidt højere koncentration nedstrøms end opstrøms Mark 1, hvilket nok hovedsageligt skyldes drænbidraget fra netop denne tidligere jordbærmark.

Koncentrationen af 1,2,4-triazol i drænene var langt mere svingende, end det sås for DMS (Figur 57). Desuden var der mindst lige så meget 1,2,4-triazol i drænene opstrøms marken. Begge observationer er ikke specielt overraskende, da triazol-fungicider anvendes bredt i nutidens jordbrug. Forekomsten af 1,2,4-triazol har altså intet at gøre med den tidligere jordbærdyrkning i området, men understreger at nedsivning af 1,2,4-triazol fra overjorden på dyrkede marker (Badawi m.fl., 2022) er et udbredt fænomen. På Mark 1 så nedsivningen af 1,2,4-triazol ud til at være særligt stor på den sydvestlige del af marken (dræn S2), hvilket ikke umiddelbart kan forklares simpelt med den observerede variation i moderstoffer i overjorden (Figur 53). Dræn S2 blev installeret i sommer/efterår 2020, og det er muligt, at gravearbejdet i den forbindelse har gjort nogle af moderstofferne til 1,2,4-triazol mere tilgængelige for nedbrydning, og/eller at en del af overjorden er havnet tættere på drændybde i forbindelse med nedgravningen.



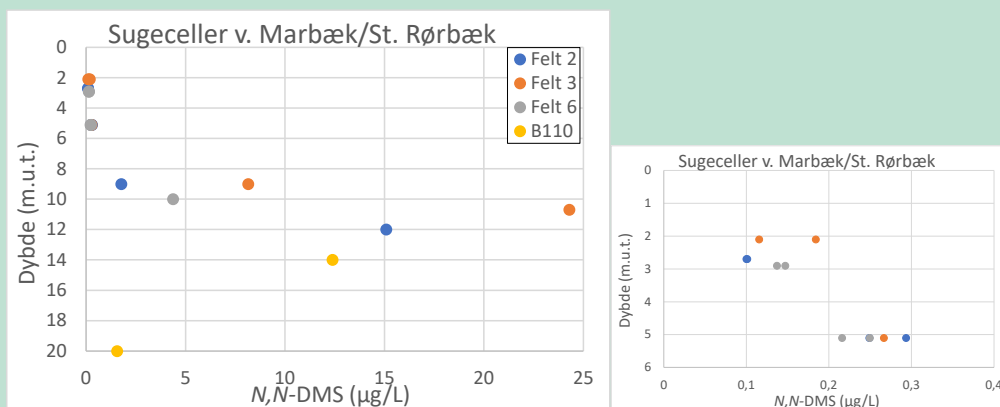
FIGUR 57. Koncentration af 1,2,4-triazol i prøver udtaget i to vintre (2020/2021 og 2021/2022) fra dræn under eller opstrøms den tidligere jordbærmark øst for Havdrup Kildeplads (Mark 1). Desuden bæk-prøver fra den første vinter udtaget opstrøms og nedstrøms Mark 1. Placering af drænudløb kan ses på kortet i Figur 11.

På én af de tidligere jordbærmarker ved Marbæk/St. Rørbæk havde NIRAS og DMR installeret 7 felter med sugeceller fra 3 til 12 m dybde (grundvandsspejlet lå ca. 12 m.u.t. på marken) (Region Hovedstaden, 2022). I marts 2022 prøvetog vi tre af disse sugecellefelter (se Figur 58) og analyserede for indholdet af DMS og 1,2,4-triazol, hvor sidstnævnte dog ikke blev detekteret (LOD 0,02 µg/L).



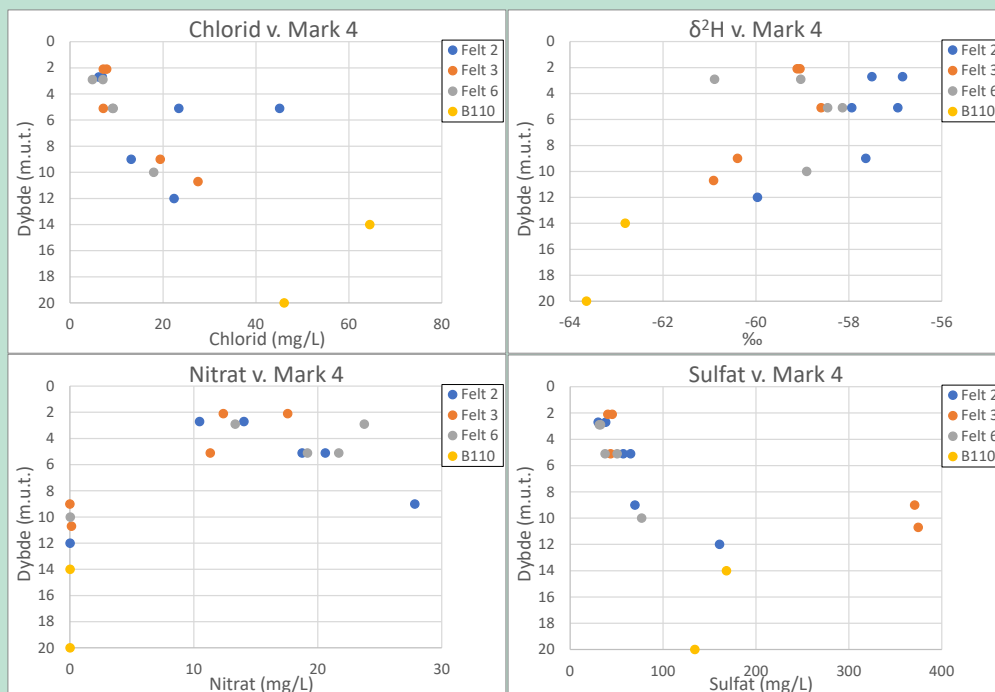
FIGUR 58. Felter med sugeceller prøvetaget i marts 2022 (røde krydser). Hvert felt bestod af to sugeceller ca. 2,5 m.u.t., to sugeceller ca. 5 m.u.t., én sugecelle ca. 9 m.u.t. og én sugecelle ca. 11 m.u.t. Det gule kryds angiver en eksisterende nedstrøms grundvandsboring, som blev prøvetaget ved samme lejlighed (filtersat i 13-15 og 19-21 m.u.t.).

I 2-3 m's dybde lå koncentrationen af DMS mellem 0,1 og 0,2 µg/L (Figur 59), altså på nogenlunde samme niveau, som i drænene under marken ved Havdrup kildeplads (anslået drændybde ca. 1 m.u.t.). Koncentrationen af moderstoffer/intermediater var lavere på Mark 4 (omkring detektionsgrænsen på 0,2 µg/kg) end på Mark 1 (typisk 0,5-1,0 µg/kg, totalt), så også ved Marbæk-/St. Rørbæk-lokaliteten er der en overraskende høj DMS-koncentration på vej ned fra de øverste jordlag. Koncentration af DMS i porevand prøvetaget i 2-3 m's dybde er dog meget lav sammenlignet med i dybereliggende porevand. I 5 m's dybde ligger koncentrationen på 0,2-0,3 µg/L, men så stiger den kraftigt til mellem 2 og 24 µg/L i 9-12 meters dybde. Dette må enten tolkes som en puls af DMS, der er på vej ned mod grundvandsspejlet, som er beliggende i ca. 12 m's dybde (trods de mange år siden anvendelse af moderstofferne) eller som en afsmittning fra grundvandet (opstrøms koncentration op til ca. 50 µg/L, sandsynligvis stammende fra en punktkilde på Mark 5 (Region Hovedstaden, 2022)).



FIGUR 59. Koncentration af DMS i porevand på Mark 4 v. Marbæk/St. Rørbæk, prøvetaget med sugeceller i marts 2022. Koncentrationen i nedstrøms boring (B110) er også vist. Til højre er skalaen ændret, så DMS-koncentrationen i de øverste 6 m.u.t. kan skelnes.

I et forsøg på at se om der er tale om en puls på vej ned eller om opsugning af grundvand fra sandmagasin op i den umættede lerjord analyserede vi diverse anioner samt vandisotoper på prøverne (Figur 60). Det er tydeligt, at de dybe sugecelleprøver rent kemisk ligner grundvandet i området mere end de mere terrænnære sugecelleprøver, men data er ikke tilstrækkeligt entydige til, at det kan konkluderes, om den ene eller anden forklaringsmodel er korrekt.



FIGUR 60. Diverse anioner og vandisotoper i vandprøver fra sugeceller på Mark 4 ved Marbæk/St. Rørbæk og i nedstrøms boring (B110).

8.2.3 Grundvandsprøver

Grundvand blev udtaget i oktober 2020 fra tre borer (B3, B4 og B7, DGU-numre 206.2872, 207.6829 og 207.6832) etableret et par uger før prøvetagning (udført af WSP for Region Sjælland, se boreprøvebeskrivelser i Bilag 10). Alle tre borer er placeret i kanten af marken (se Figur 11), da der ikke blev givet tilladelse til at etablere borerne inde på selve marken. Boring B3 er filtersat øverst i kalkmagasinet (11-13 m.u.t.) og er placeret i det vestlige hjørne af marken (se kort i Figur 11). B7 er ligeledes filtersat øverst i kalkmagasinet (10-12 m.u.t.), men placeret langs den sydlige kant af marken. B4 er placeret ca. 1 meter fra B7, men er filtersat i et sekundært sandmagasin / vandholdig sandslire (5-7 m.u.t., hvoraf kun den nederste knap halve meter var under grundvandsspejlet). Koncentrationen af pesticider og diverse anioner og grundvandets alder estimeret med tritium-helium-metoden ses af Tabel 25.

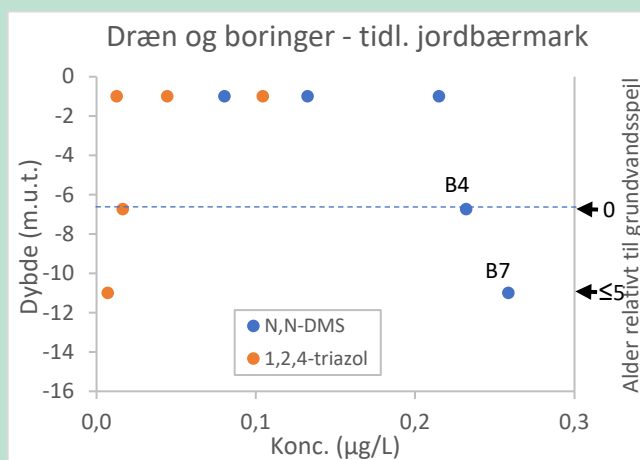
Tabel 25. Analysedata fra grundvandsprøver ved den tidligere jordbærmark øst for Havdrup Kildeplads (Mark 1). Feltparametre og ^3H - ^3He -alder kunne ikke bestemmes i B4, da der ikke kunne pumpes kontinuert. Grundvandsspejlet stod i 6,8 m.u.t. i B4 og B7 og i 6,5 m.u.t. i B3.

Boring	m.u.t.	$\mu\text{g/L}$		mV		$\mu\text{S/cm}$		mg/L			År
	Prøvedybde	DMS	1,2,4-trz	Red-ox	pH	Ledn.	O ₂	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
B3	11-13	0,031	<0,001	-269	7,1	853	<0,1	43,3	<0,05	92,6	47
B4	6,8-7,2	0,23	0,017	-	-	-	-	23,8	6,0	163	0*
B7	10-12	0,26	0,007	27	6,9	1010	<0,1	29,2	0,44	192	<5

*Ikke muligt at udtage prøve til datering, men ^3H - ^3He -alderen må være ca. 0 år, da denne per definition er 0 ved grundvandsspejlet

Grundvandet i filteret i boring B7 er helt ungt (<5 år fra grundvandsspejl, som er metodens nedre grænse) og må dermed være infiltreret i nærområdet. Da boringen er placeret på kanten af marken, er det vanskeligt at vide, om vandet stammer fra selve marken eller engområdet mellem marken og bækken. Det faktum, at der er pesticid-rester i vandet, viser dog, at i hvert fald noget af vandet må stamme fra marken, da engområdet ikke har været dyrket. I forhold til terrænhældning og formodet grundvandsstrømning i retning af bækken ville man også forvente at boringen var placeret nedstrøms marken og det virker således ikke urimeligt at antage, at vandet i B7 (og B4) er en rimelig repræsentant for det grundvand, der er hhv. dannet for få år siden (B7) eller netop er dannet (B4) i den centrale sydlige del af Mark 1. Omvendt kan B3 sandsynligvis ikke bruges til at sige noget om input fra Mark 1, idet den, trods sin terrænnære filtersætning, indeholder temmelig gammelt vand (^3H - ^3He -alder 47 år) som også er kraftigt reduceret og for flere andre kemiske parametre adskiller sig fra B7. Den høje alder skyldes sandsynligvis, at der er en opadgående grundvandsstrømning ved B3, som gør det svært at tolke i forhold til jordbær dyrkningen på Mark 1 (som dog nok under alle omstændigheder er foregået efter at vandet i B3 er infiltreret).

Hvis B4 og B7 betragtes som repræsentative for grundvand under Mark 1, er koncentrationen af DMS en smule højere i grundvandet end i drænene (Figur 61), hvilket kunne være en indikation på, at nedsivningen af DMS er aftagende, hvilket igen er forventeligt med seneste anvendelse af tolylfluamid i 2007. Da denne konklusion er baseret alene på baggrund af grundvand fra to dybder på et enkelt sted langs kanten af marken, er det dog svært at konkludere med sikkerhed. For 1,2,4-triazol forholder det sig omvendt, at koncentrationen ser ud til at aftage med dybden. Dette indikerer at enten nedbrydes 1,2,4-triazol under infiltrationen eller også må der forventes stigende koncentration i grundvandet fremover, enten på grund af øget input eller forsinkelse forårsaget af sorption af 1,2,4-triazol i jordlagene.



FIGUR 61. Koncentration af DMS og 1,2,4-triazol i vandprøver fra Mark 1. Den stiplede blå linje er grundvandsspejlet. Vandets opholdstid relativt til grundvandsspejlet er indikeret til højre.

8.2.4 Delkonklusion, tidligere jordbærmarker som kilde til DMS i grundvand

På to undersøgte lokaliteter, hvor der tidligere har været dyrket jordbær, kan anvendelse af tolylfluamid/dichlofluamid bekræftes enten på baggrund af fortsatte spor af moderstoffer i overjorden (begge lokaliteter) eller på baggrund af interviews med tidligere jordbæravlere (Havdrup-lokaliteten). En fortsat mindre nedsivning af DMS omkring eller lidt over grænseværdien i drikkevand kan observeres mindst 14 år efter stop for anvendelse af tolylfluamid. I forbindelse med anvendelsen af tolylfluamid har koncentrationen af DMS i det nedsivende vand dog sandsynlig-

vis været mange gange større, hvilket passer med de observerede koncentrationer i grundvand nedstrøms tidligere jordbærmarker på lokaliteten ved Marbæk (op til 5-10 µg/L i områder, som ikke ser ud til at være påvirket af punktkilder, (Region Hovedstaden, 2022). Det stemmer også fint overens med DMS-koncentrationer op til 10 µg/L observeret i det øverste grundvand under en tysk frugt/bærplantage med blandede afgrøder (stenfrugt, jordbær, solbær) (Herrmann og Sur, 2021), op til 4 µg/L DMS under en æbleplantage (Herrmann og Sur, 2021) og op til 3 µg/L nedstrøms en æbleplantage i Luxembourg (Farlin og Gallé, 2020). Koncentrationer i den størrelsesorden er også særdeles realistisk rent teoretisk i forhold til udsprøjtede mængder af tolylfluanid på jordbærmarker (se Bilag 11) ligesom DMS-koncentrationen i porevand i 1 m's dybde er simuleret til at have ligget på ca. 27 µg/L i løbet af 1980'erne under en tysk jordbærmark, som blev sprøjtet med Euparen (Herrmann og Sur, 2021). Alt i alt virker det således ikke urealistisk, at det er de nærliggende, tidligere jordbærmarker (Figur 8), som har forårsaget koncentrationer op til 2 µg/L i HOFORs indvindingsboringer (Figur 10).

9. Laboratorieforsøg til afklaring af fungicidernes skæbne i jorden

For at estimere varigheden af en pesticidforurening er det afgørende, at vide om stofferne fjernes (nedbrydes) eller tilbageholdes (sorberes) under deres vej igennem jordlagene. Vi har derfor udført en række nedbrydningsforsøg af DMS og 1,2,4-triazol samt moderstoffer til DMS i forskellige jorde udtaget fra de øverste jordlag såvel som fra dybereliggende jordlag og grundvandssedimenter. Vi har endvidere målt sorptionen af stofferne til de samme jordprøver. Nedbrydningsforsøgene viser bl.a. at tolylfluanid og DMST hurtigt nedbrydes og at ca. halvdelen bliver til DMS. DMS nedbrydes også forholdsvis hurtigt i overjord, men meget langsommere eller slet ikke i underjorden og i grundvandssedimenterne. Omvendt kan 1,2,4-triazol godt nedbrydes i de dybere jordlag. Sorptionsforsøgene viser, at DMS ikke sorberer til nogen af de testede jordtyper, mens der er en mindre sorption af 1,2,4-triazol, tilsyneladende især kontrolleret af lerindhold. Nedbrydningsforsøg med det siden 2004 anvendte kartoffelmiddel cyazofamid viser, at også dette stof skal betragtes som moderstof til DMS.

9.1 Nedbrydning af DMS og dets moderstoffer i jord

Hvorvidt et stof nedbrydes er afgørende for dets skæbne i jorden og dermed for om det når grundvandet og i hvilken koncentration, samt om det nedbrydes inden en eventuel indvinding. For et nedbrydningsprodukt, som ikke direkte spredes i naturen, er nedbrydningsrater og -veje for dets moderstoffer naturligvis også helt afgørende. Vi har derfor udført en række nedbrydningseksperimenter i laboratoriet, som beskrives i dette og de følgende kapitler. Det er vigtigt for os at understrege, at nedbrydningsrater opnået i laboratoriet ofte vil afvige fra nedbrydningsrater i jordmiljøet, men de giver en stærk indikation og endvidere giver de muligheden for at vurdere kritiske parametre for nedbrydningen, f.eks. redoxforhold og om reaktionen er biologisk medieret. Det skal også understreges, at vi ikke har fulgt standardiserede metoder, hvilket kan være vigtigt at holde for øje, hvis der f.eks. sammenlignes med værdier fra godkendelsesordningerne under EFSA/ECHA.

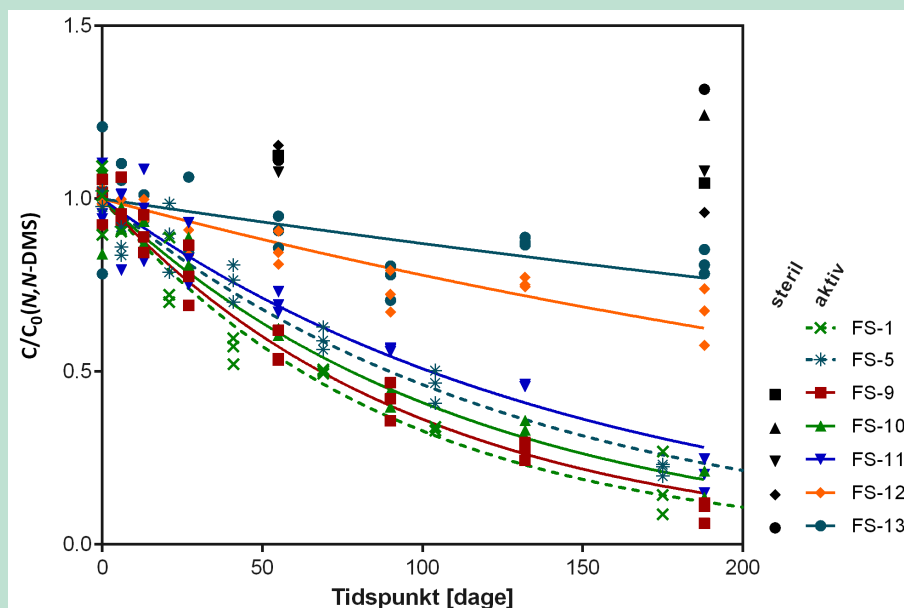
9.1.1 Nedbrydning af DMS i overjord og dybdeprofiler

En tydelig nedbrydning kunne observeres for DMS i alle syv undersøgte overjorde (A-horisonter). Nedbrydningen fulgte en første-ordens kinetik med DT_{50} varierende mellem 63 og 494 d (Figur 62, Tabel 26). Med undtagelse af den økologiske jord (FS-9) og en af jordene fra kolonihaveområdet (FS-1), kunne moderstoffer til DMS detekteres i alle jorde (0,1 - 5 µg/kg). Dette kan have haft en lille indflydelse på nedbrydningskurver og dermed på DT_{50} -værdien. Den kor-

teste halveringstid kunne måles i de to jorde uden tidligere DMS-eksponering, mens de to jordbrugsjorde, FS-12 og FS-13, viste den langsomste nedbrydning. Selvom forsøgene med FS-1 og FS-5 blev gennemført ved en startkoncentration på 10 µg/kg, mens de øvrige forsøg blev gennemført med 100 µg/kg, så er halveringstiden i FS-1 kun minimalt hurtigere end i FS-10. En direkte sammenhæng af nedbrydningen med jordparametrene kunne ikke observeres. FS-5 og FS-13 blev udtaget fra samme mark ved Marbæk/St. Rørbæk bare på forskellige tidspunkter og nedbrydningen forventedes derfor at være nogenlunde ens. Nedbrydningsraten i FS-13 er dog ca. fem gange langsommere end i FS-5. pH-værdien var også meget forskellig (pH_{CaCl2} FS-5: 7,47; FS-13: 5,52), hvilket understreger, at trods udtaget på samme mark, er der tale om ret forskellige jorde. Det er svært at vurdere, hvilken af de to jorde, som er mest repræsentativ for marken. Til modelleringen (se kapitel 10) valgte vi at anvende data alene fra de jorde, som tilhørte modelområderne (FS-1, FS-10, FS-11 for kolonihaveområdet i Ballerup og FS-12 for Havdrup-oplandet).

I de steriliserede prøver var koncentrationen af DMS ved forsøgsafslutning markant højere end i de ikke-steriliserede. Selvom der er en vis variation i data, indikerer dette kraftigt, at nedbrydning af DMS er mikrobielt betinget.

Dalkmann m.fl. (2012) undersøgte nedbrydningen af DMS i fem forskellige jordbrugsjorde. Ifølge deres studier lå DT₅₀ mellem 41 og 140 dage. I vurderingsrapporten for tolylfluorid, produkttype 8, er en DT₅₀ på 153 dage oplyst for DMS (ECHA, 2009). I vurderingsrapporten for tolylfluorid, produkttype 7, er en DT₅₀ på 699 dage derimod oplyst for DMS (ECHA, 2016). Disse studier blev alle gennemført i A-horisonter og ved 20°C, altså noget varmere end i vores forsøg og dermed med en forventelig noget (2-3 x) lavere DT₅₀-værdi. DT₅₀-værdierne fra vores studie stemmer dermed rimeligt godt overens med værdierne fra Dalkmann m.fl. (2012) og ECHA (2009), men ikke med studiet i ECHA (2016), som der ofte refereres til i forbindelse med stabiliteten af DMS i jord, og som er den værdi, som fremgår i PPDB.

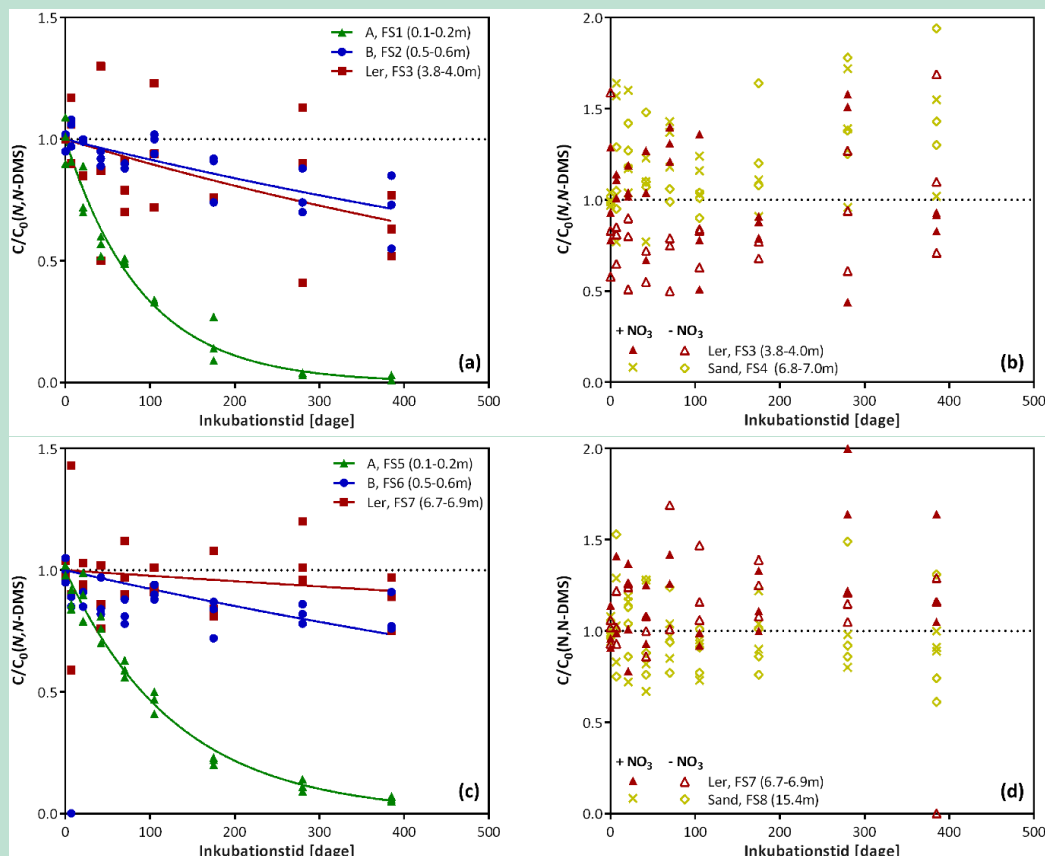


FIGUR 62. Nedbrydning af DMS i forskellige overjorde (A-horisonter). Sterile prøver blev kun analyseret på dag 56 og 189.

Tabel 26 Nedbrydningskinetik og halveringstid [DT_{50}] af DMS i forskellige overjorde.

Nr.	Lokalitet	Startkonc. [$\mu\text{g/kg}$]	DT_{50} [d]	Kinetik
FS-1	Kolonihave, Brøndgården	10	$63,1 \pm 6,3$	SFO
FS-5	Jordbærmærk, Marbæk	10	$90,7 \pm 8,1$	SFO
FS-9	Økologisk mark, Svanholm	100	$68,9 \pm 6,8$	SFO
FS-10	Kolonihave, Græs	100	$78,3 \pm 7,7$	SFO
FS-11	Kolonihave, Bed	100	103 ± 17	SFO
FS-12	Jordbærmærk, Havdrup	100	275 ± 46	SFO
FS-13	Jordbærmærk, Marbæk	100	494 ± 235	SFO

Nedbrydningshastigheden faldt markant i dybere jordlag (Figur 63). I de iltede inkubationer i B- og C-horisont er der tilsyneladende en tendens til let faldende koncentration over tid i alle jordtyper. Udregnes en DT_{50} for disse fås hhv. 794 d (FS-2), 870 d (FS-6), 653 d (FS-3) og 2990 d (FS-7) – alle værdier dog med en relativ høj variation, som gør det svært at afgøre, hvorvidt nedbrydningen i især FS-7 reelt er forskellig fra nul. I de iltfrie inkubationer kunne ingen nedbrydning detekteres, men stor variation i datapunkter gør det meget vanskeligt at udtale sig med sikkerhed om stabiliteten af DMS i de iltfrie inkubationer. Lineære regressioner viser i de fleste tilfælde at stigningen ikke var signifikant forskellig fra nul, men med den store variabilitet i data ville en nedbrydning på f.eks. 10% pr. år næppe kunne detekteres i datasættet. Hvis den observerede nedbrydning på ca. 25% i løbet af et år i FS-3-inkubationer med ilt er reel, hvilket den sandsynligvis er, ser det dog således ud til, at nedbrydningen er afhængig af ilt og at tilgængeligheden af ilt i underjorden dermed kan spille en rolle for nedbrydning af DMS.

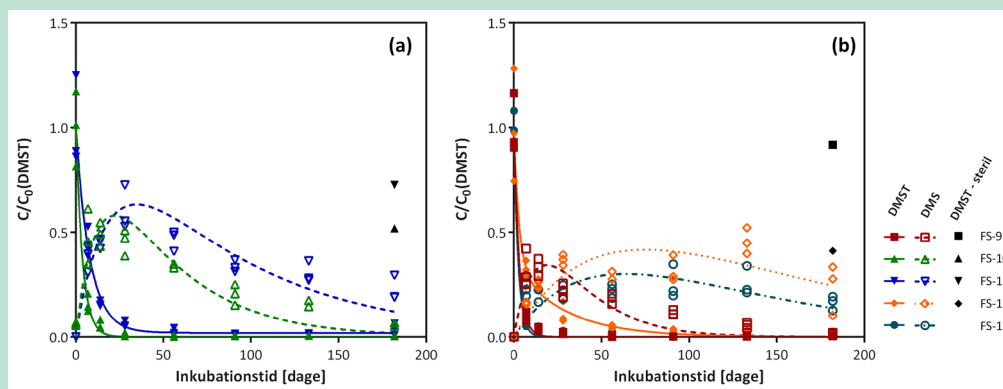


FIGUR 63. Nedbrydning af DMS i to dybdeprofiler fra hhv. kolonihave (a&b) og tidligere jordbærmærk (c&d); (a&c) iltede inkubationer og (b&d) inkubationer uden ilt; $n=3$ per tidspunkt.

9.1.2 Nedbrydning af DMS' moderstoffer i overjord

Nedbrydning af moderstofferne til DMS blev undersøgt i fem forskellige overjorde – to fra kolonihaveområdet i Ballerup, to fra tidligere jordbærmærker samt en økologisk mark som reference. Både i jord fra jordbærmærkerne og i kolonihavejord kunne moderstofferne påvises fra tidligere brug, mens ingen af de undersøgte stoffer kunne påvises i den økologiske jord. Både nedbrydning af tolylfluorid og dichlorfluorid blev undersøgt som en del af projektet. Den kemiske struktur af stofferne er meget ens (se Figur 1) og derfor blev nedbrydning tolylfluorid undersøgt som repræsentant i alle fem overjorde, mens dichlorfluorid kun blev tilsat den økologiske jord. Det er kendt at både tolylfluorid og dichlorfluorid hydrolyseres meget hurtigt til hhv. DMST og DMSA (Koning m.fl., 2020; ECHA, 2006, 2009, 2016). Hydrolysen sker også under ekstraktionen af jordprøverne, så det ikke er muligt at skelne mellem moderstof og hydrolyseprodukt i selve jorden (se Bilag 5) – alle resultater er derfor angivet som hydrolyseprodukt. Nedbrydning fra tolylfluorid er beskrevet som hydrolyse til DMST og videre via en oxidation til DMST-benzoesyre, som så efterfølgende nedbrydes til DMS (ECHA, 2009). DMST-benzoesyre blev desværre ikke undersøgt i FungiSource-projektet, da ingen standard kunne skaffes til tiden.

Nedbrydning af tolylfluorid (målt som DMST) sker meget hurtigt i alle fem undersøgte jorde og følger første-ordens kinetik i tre af jordene (FS-9, FS-10, FS-13), mens den følger dobbelt-første-ordens kinetik i FS-11 og FS-12 (Figur 64). DT_{50} varierer fra 1,8 - 5,7 dage. En interessant sideobservation er her, at halveringstiden ser ud til at stige lineært med stigende indhold af organisk stof (glødetab).



FIGUR 64. Nedbrydning af DMST (tilsætning af tolylfluamid) i fem forskellige overjorde samt dannelse af DMS (relativ til DMST-koncentration ved T_0): (a) jord fra kolonihaveområdet, (b) jord fra jordbrugsmarker. Sterile prøver blev kun analyseret på dag 189.

DMS blev dannet i alle inkubationer, som ikke var steriliseret. De højeste koncentrationer blev målt efter 15 til 60 dage, hvorefter DMS ligeledes blev nedbrudt. I alle fem jorde var dannelsen af DMS meget hurtigere end nedbrydningen. Nedbrydning af DMS var langsomst i de to jorde fra tidligere jordbærmarker (FS-12 og FS-13), mens det blev hurtigere nedbrudt i kolonihavejord og især i jord fra økologisk jordbrug, hvilket stemmer overens med resultaterne fra forsøg med direkte tilsætning af DMS til de samme overjorde (Figur 62). Omdannelsesprocenten nåede mellem 25% og 60% i de fem forskellige jorde. I de steriliserede jorde blev der ikke detekteret DMS.

Tabel 27. Halveringstid (DT_{50}) af tolylfluamid og dichlofluamid (målt som hhv. DMST eller DMSA) samt deres hydrolyseprodukter.

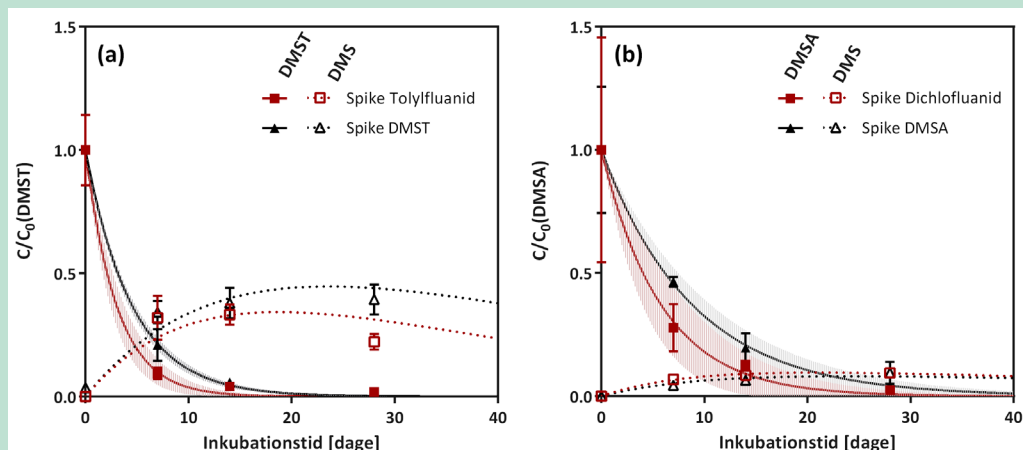
Jord	DT_{50} [d]			
	Tolyfluamid (målt som DMST)	DMST	Dichlofluamid (målt som DMSA)	DMSA
FS-9	$2,1 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,2$	$4,1 \pm 1,1$	$6,2 \pm 1,0$
FS-10	$2,7 \pm 0,6$	n.a.	n.a.	n.a.
FS-11	5,7 (DFOP)*	n.a.	n.a.	n.a.
FS-12	3,5 (DFOP)*	n.a.	n.a.	n.a.
FS-13	$1,8 \pm 0,4$	n.a.	n.a.	n.a.

* DFOP: Double first-order in parallel, jf. afsnit 6.9.3; DT_{50} iterativt vurderet.

Nedbrydning af dichlofluamid blev kun undersøgt i økologisk jord (FS-9). Nedbrydningen ligner nedbrydning fra tolylfluamid, dog en anelse langsommere (Figur 65b). DT_{50} for dichlofluamid (målt som DMSA) ligger på 4,1 dage. DMS blev dannet fra både dichlofluamid og DMSA, dog i meget lavere koncentrationer og den maksimale omdannelsesprocent er ligeledes meget lavere (10%). Ligesom for prøver tilsat tolylfluamid/DMST sås ikke DMS i de steriliserede prøver tilsat dichlofluamid/DMSA. Det står i modsætning til Koning m.fl. (2021), som observerede mindre nedbrydning af DMSA og dannelsen af DMS i deres autoklaverede havsediment inkubationer. Pga. manglende test af sterilitet, kan det dog ikke udelukkes at forsøgene i Koning m.fl. ikke var 100% sterile.

Pga. af de førnævnte analysetekniske udfordringer (se Bilag 5), er det umuligt at skelne mellem moderstof og hydrolyseprodukt i ekstraktet. En sammenligning af nedbrydningsraterne,

når der tilsættes hhv. moderstof eller hydrolyseprodukt, er derfor eneste mulighed for at undersøge, om hydrolysen sker i jorden eller først i løbet af ekstraktionen. Som vist i Figur 65, var nedbrydningen marginalt hurtigere, hvis der tilsattes moderstof, end hvis der tilsattes hydrolyseprodukt direkte til jorden. En Z-test (Paternoster m.fl., 1998) til sammenligning af nedbrydningskonstanterne for moderstof og hydrolyseprodukt viser, at de adskiller sig signifikant. Nedbrydningskurverne af både moderstof og hydrolyseprodukt beskrives dog kun af hhv. 2 eller 3 tidspunkter (hhv. 6 eller 9 prøver) og er derfor meget usikre. En hurtigere nedbrydning af moderstoffet kunne muligvis forklares med en aktivering af molekylet pga. hydrolysen.



FIGUR 65. Nedbrydning af (a) tolylfluorid og (b) dichlorfluorid i sammenligning med deres hydrolyseprodukter, samt dannelse af DMS (relativt til hydrolyseprodukt-koncentration ved T0). Bemærk, at kun første del af forsøgsperioden fremgår, mens alle data fra 0 til 182 dage indgår i de kinetiske modeller. 95% konfidensinterval er vist for nedbrydningskurverne.

En sammenligning af vores resultater med litteraturen viser god overensstemmelse med meget hurtig nedbrydning af både tolylfluorid og dichlorfluorid. DT_{50} -værdierne for tolylfluorid/DMST er sammenlignelige med dem, som er opgivet i vurderingsrapporterne for tolylfluorid, nemlig 0,5-2,6 dage for tolylfluorid og 1,3-6,7 dage for DMST (EFSA, 2005; ECHA, 2009, 2016). Nedbrydning af DMSA er dog en del hurtigere i den undersøgte jord fra økologisk jordbrug end i de tidligere studier (DT_{50} 58-97 dage ved 20°C (ECHA, 2006)). DMS er ikke beskrevet som nedbrydningsprodukt af dichlorfluorid i ECHA (2006), men blev observeret i andre forskningsprojekter (f.eks. Koning m.fl., 2021). Den lave omdannelsesprocent til DMS og yderligere nedbrydning i batch-forsøg er muligvis en medvirkende årsag til at vanskeliggøre detektion af DMS som nedbrydningsprodukt.

9.1.3 Delkonklusion, nedbrydning af DMS og dets moderstoffer

Både tolylfluorid og dichlorfluorid er bekræftet som potentielle kilder til DMS via deres hydrolyseprodukter DMST og DMSA. Mens nedbrydningen fra moderstof til hydrolyseprodukt er meget hurtig og uafhængig af biologisk aktivitet, er den videre nedbrydning af DMST og DMSA til DMS i overjord ligeledes hurtig, men sandsynligvis betinget af mikrobiel aktivitet, da steriliserede prøver ikke dannede DMS. Omdannelsesprocenten til DMS er større for tolylfluorid/DMST (ca. 50%) end for dichlorfluorid/DMSA (ca. 10%) om end dichlorfluorid/DMSA kun blev testet i en enkelt jord. Der blev ikke detekteret DMSA i nogen af inkubationerne med tolylfluorid. Tolyfluorid er dermed næppe årsag til den DMSA, vi har kunnet måle på de tidligere jordbærmarker (afsnit 8.2.1).

DMS er betydeligt mere stabilt, men nedbrydes dog forholdsvis hurtigt i overjord (DT_{50} fra 63-494 dage), tilsyneladende især i overjord indsamlet i kolonihaveområdet, om end dette ikke er

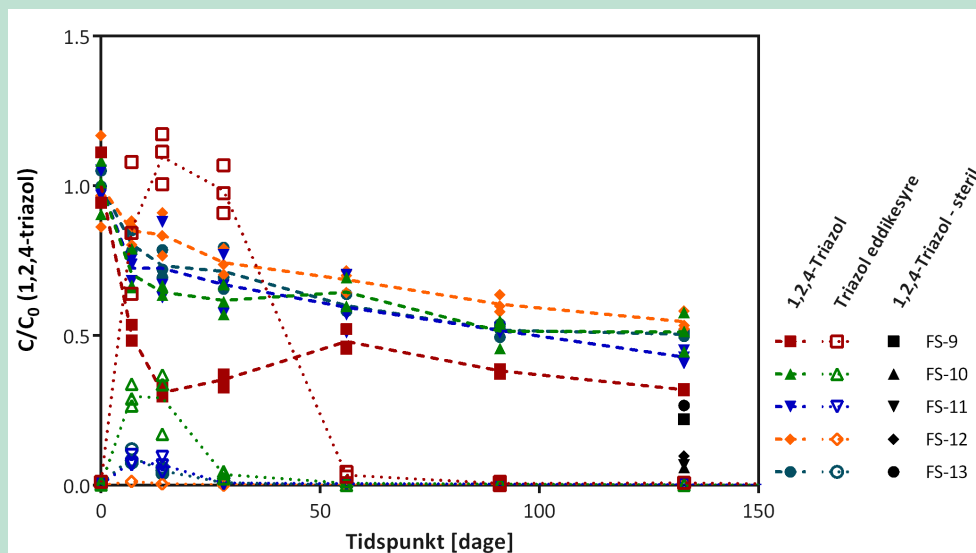
entydigt, da den økologisk dyrkede kontroljord var blandt de hurtigste til at nedbryde DMS. DT₅₀-værdierne fra vores studie stemmer godt overens med værdierne fra Dalkmann m.fl. (2012) og ECHA (2009), men ikke med studiet i ECHA (2016), som angiver en betydeligt større persistens med DT₅₀ på 1325 dage v. 12°C, og som er den værdi, der ofte refereres til i forbindelse med stabiliteten af DMS i jord.

Nedbrydningen af DMS ser ud til at være mikrobielt betinget, da steriliserede prøver ikke nedbrød DMS. Så længe der er ilt til stede, ser DMS også ud til at nedbrydes i jord udtaget under A-horizonten, om end hastigheden er ca. 10 gange langsommere end i overjorden (DT₅₀ fra 653-2990 dage) og usikkerheden på disse værdier er stor. I underjord og grundvandssediment uden ilt kunne der ikke detekteres nedbrydning af DMS. Stor variation i datapunkter gør det dog umuligt at detektere en mindre nedbrydning på f.eks. 10% pr. år, om end en sådan nedbrydning jo ville have stor betydning for eventuelle beregninger af varigheden af DMS-forureninger.

9.2 Nedbrydning af 1,2,4-triazol

9.2.1 Nedbrydning med ilt

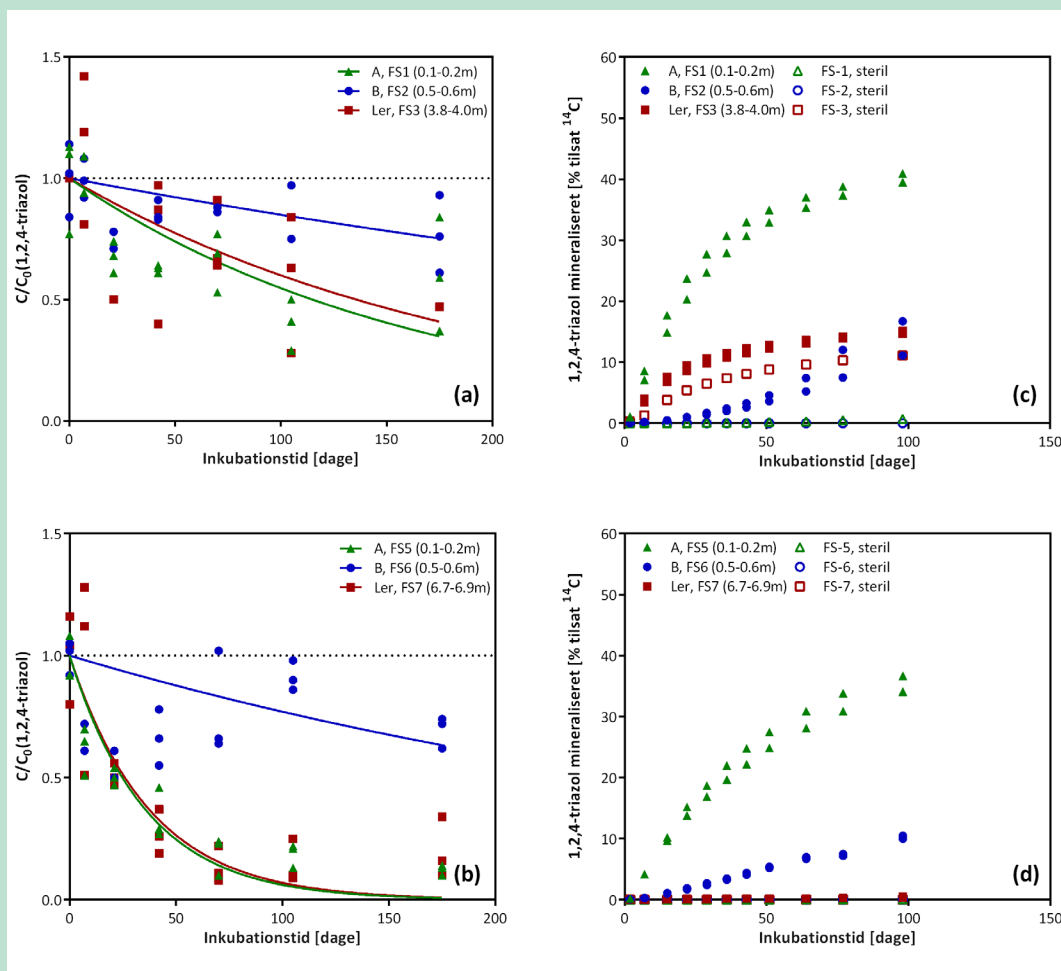
Nedbrydningsforsøg med 1,2,4-triazol i forskellige overjorde fra kolonihaveområdet og jordbrugsmarker, viste alle en tydelig nedbrydning af 1,2,4-triazol (Figur 66). Nedbrydningen i FS-9 (økologisk jord) adskilte sig fra de øvrige med en tydelig sammenhæng mellem hurtig nedbrydning af 1,2,4-triazol og dannelse af triazol-eddikesyre. Efterfølgende blev triazol-eddikesyre nedbrudt, og i den forbindelse sås en lille stigning i koncentrationen af 1,2,4-triazol. En lignende sammenhæng mellem de to stoffer kunne også observeres i de øvrige overjorde (FS-10 til 13), dog mindre udpræget: <40% af 1,2,4-triazol nedbrydes i løbet af de første 5 uger, og triazol-eddikesyre-koncentrationen når aldrig op til mere end 40% af det tilsatte 1,2,4-triazol. Da de fleste jorde indeholdt spor af forskellige triazol-moderstoffer, kan en konstant frigivelse af 1,2,4-triazol ikke udelukkes. Dog burde dette være udelukket for den økologiske FS-9, hvor moderstoffer ikke kunne spores.



FIGUR 66. Nedbrydning af 1,2,4-triazol i forskellige overjorde (100 µg/kg) og dannelse af triazol-eddikesyre (konc. relativ til 1,2,4-triazol ved T₀); stiplede linjer er til orientering og forbinder gennemsnitskoncentrationer.

1,2,4-triazol nedbrydes også i dybere jordlag. Forsøget blev gennemført med en startkoncentration på 10 µg/kg. Den lave koncentration medførte en større variation i koncentration end i forsøget med forskellige A-horisonter (Figur 66), hvor startkoncentrationen var 100 µg/kg. Pga. af tekniske problemer ved analysen af de sidste to tidspunkter (280 og 385 dage) kunne disse prøver desværre ikke bruges. Resultaterne (Figur 67a&b) viser dog stadig meget tydeligt at 1,2,4-triazol nedbrydes hurtigst i A-horisonten (DT₅₀ 115 dage og 25 dage i hhv. kolonihave- og jordbrugsjord,

Tabel 28). Nedbrydning i B-horisonten er betydeligt langsommere ved begge lokaliteter. Nedbrydningsraten i den iltede, lerede C-horisont var stort set ens med den respektive A-horisont fra samme lokalitet.

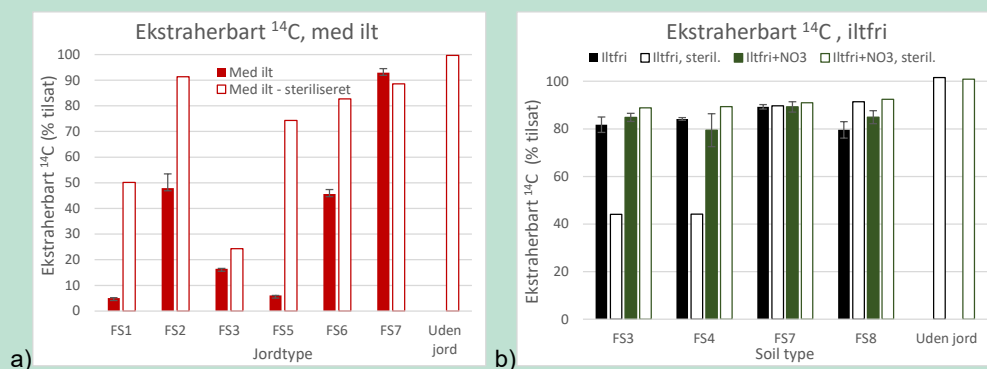


FIGUR 67. Nedbrydning af 1,2,4-triazol i A-, B- og C-horisont fra hhv. (a) kolonihave og (b) tidligere jordbærmærk, samt mineralisering i de respektive jorde (c & d); iltede inkubationer; nedbrydning: N=3 per tidspunkt, mineralisering: N=2. Bemærk forskelle på akserne.

Mineralisering med ilt

Mineraliseringen af 1,2,4-triazol foregik hurtigst i A-horisont (Figur 67c&d). På begge lokaliteter foregik nedbrydningen i B-horisonten meget langsommere og med tendens til en indledende lagfase, stort set uden mineralisering. Den lerede C-horisont fra jordbrugslokaliteten udviste ingen mineralisering af 1,2,4-triazol, mens den "tilsvarende" horisont fra kolonihaven (FS3) udviste hurtig mineralisering initielt, men med det samlede $^{14}CO_2$ -udbytte fladende ud på et langt lavere niveau end i A-horisonten. Overraskende nok var den autoklaverede FS3-jord næsten lige så effektiv til at mineralisere 1,2,4-triazol som den uautoklaverede. Ved første opsætning var jorden kun dobbeltauautoklaveret, og kun med 1 dags mellemrum, så i et forsøg på bedre at sterilisere jorden, autoklaveredes denne jord tre gange med 2-3 dages mellemrum og blev sat over igen i forbindelse med den gentagne forsøgsstart med de anaerobe inkubationer (opsat i serumflasker, som de anaerobe men med tilgang af ilt). Resultaterne lignede fuldstændig dem fra første opsætning, så det er altså reelt at i FS3-jord mineraliseres 1,2,4-triazol uafhængigt af autoklaveret af jorden og vel at mærke uden lagfase, hvor eventuelle overlevende bakterie- eller svampesporer kunne vokse op.

Ved forsøgsafslutning blev jorden ekstraheret med acetonitril tilsat myresyre for at kvantificere rester af ikke-mineraliseret ^{14}C via scintillationstælling (Figur 68a). Ekstraktet blev endvidere analyseret med TLC for at undersøge, om det resterende ^{14}C var 1,2,4-triazol, urenheden eller andre ukendte produkter. I de to A-horisonter (FS1 og FS5) var der for lidt ^{14}C tilbage (ca. 5% af det tilsatte) til bestemmelse på TLC og det vides således ikke, hvor meget af det resterende ^{14}C , der var i form af 1,2,4-triazol, men det kan næppe alt sammen have været 1,2,4-triazol, da det i så fald burde have været detekterbart. Dvs. 1,2,4-triazol har nok været næsten helt væk i disse, hvilket passer fint overens med nedbrydningsforsøg for FS5-jord, men ikke for FS1-jord, hvor der burde være 1,2,4-triazol tilbage (Figur 67). I de steriliserede A-horisonter var 1,2,4-triazol dominerende (76-84% af den ekstraherede radioaktivitet), men der var også sket en vis nedbrydning, da der sad radioaktivitet i startpletten (som altså ikke havde bevæget sig på pladen - typisk enten ^{14}C i makromolekyler eller ^{14}C indbygget i humus). At der er sket en vis nedbrydning, passer med den forholdsvis lave genfindning i ekstraktet (51-75% af det tilsatte).



FIGUR 68. Ekstraherbart ^{14}C ved forsøgsafslutning i a) inkubationer med tilgang af ilt og b) iltfrie inkubationer. Fejllinjer viser min-max-værdier for duplikate prøver.

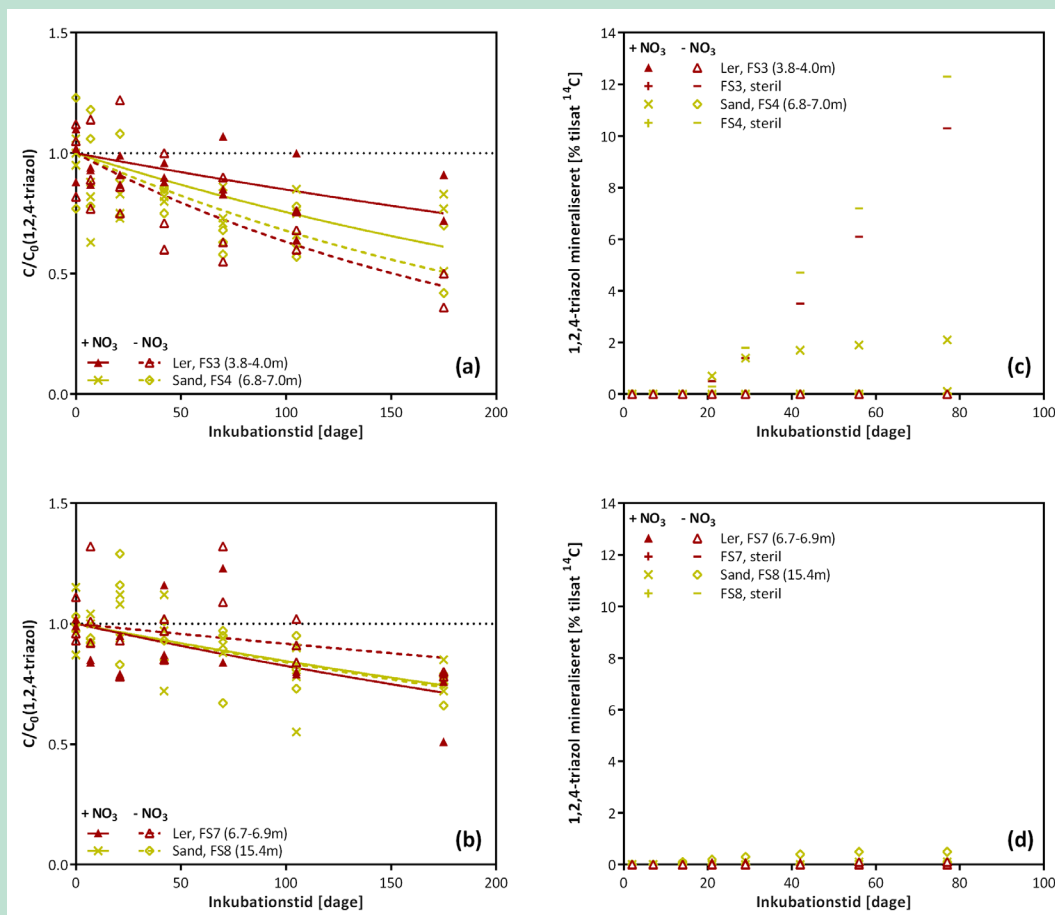
I de to B-horisonter (FS2 og FS6) var al tilbageværende ^{14}C i form af 1,2,4-triazol. I de steriliserede B-horisonter var der også enten udelukkende 1,2,4-triazol (FS2-ster) eller 98% 1,2,4-triazol og 2% urenhed (FS6-ster). Det er altså især urenheden, som er forsvundet i de steriliserede B-horisonter. Det samme var tilfældet i FS7, mens i FS3-jord, hvor mineraliseringen var betydelig både med og uden sterilisering, så det helt anderledes ud: I alle tre FS3-inkubationer (ikke-steriliserede såvel som den steriliserede) var ca. halvdelen af ^{14}C ikke bevægelig på TLC (sad i startpletten), ca. 1/3 (30-35%) var i form af 1,2,4-triazol, men ca. 1/6 (9-24%) var i form af den urenhed, som også blev tilsat fra start. Da kun ca. 20% af den tilsatte ^{14}C kunne ekstraheres ved forsøgsafslutning, er det ikke til at sige om den høje andel af urenhed er udtryk for nedbrydning af 1,2,4-triazol alene eller at urenheden blot ikke blev nedbrudt i forsøget. I alle andre flasker med jord (inklusive steriliserede) var urenheden dog stærkt reduceret.

9.2.2 Nedbrydning uden ilt

Som forventet var nedbrydningen af 1,2,4-triazol betydeligt langsommere i de iltfrie inkubationer end i inkubationerne med ilt (Figur 69, Tabel 28). DT_{50} -værdien varierede mellem 151 d og 796 d. Resultaterne viste ikke et entydigt billede med henblik på indflydelse af nitrat på nedbrydningen. I begge jorde fra kolonihaven var nedbrydningen hurtigere i inkubationerne uden nitrat men i C-horisont fra Marbæk (FS-7) så inkubationerne med nitrat ud til at give lidt hurtigere nedbrydning af 1,2,4-triazol.

Desværre vides det ikke med sikkerhed, om alle inkubationer reelt var iltfrie. I de fleste tilfælde var jern(II)-indikatoren delvist oxideret til jern(III). Den ikke fuldstændige omdannelse tyder dog på at ilt, som kom ind i syltetøjsglasset, blev fanget af jern og ikke kom ind i sorptionsrørene. I

enkelte syltetøjsglas var et totalt farveskift fra grønt til gult dog synligt – det er dog ikke ensbetydende med at sorptionsrørene i syltetøjsglasset var iltede, da selve rørene også var lukket tæt til. Pga. en laboratorie-fejl, vides det desværre ikke med sikkerhed, nøjagtigt hvilke prøver, som befandt sig i de iltede syltetøjsglas. Den betydeligt hurtigere nedbrydning i de iltede C-horisont-prøver tyder dog på, at resultaterne reelt viser iltfri nedbrydning.



FIGUR 69. Nedbrydning af 1,2,4-triazol i C-horisont og grundvandssediment fra hhv. (a) kolonihave og (b) tidligere jordbærmærk, samt mineralisering i de respektive jorde (c & d); iltfri inkubationer; nedbrydning: $n=3$ per tidspunkt, mineralisering: $n=2$.

Tabel 28 Nedbrydning af 1,2,4-triazol i jord fra to lokaliteter.

Nr.	Lokalitet	Dybde [m.u.t.]	Startkonc. [µg/kg]	Redox	DT ₅₀ [d]
FS1	Kolonihave Brøndgården	0,1-0,2	10	+ ilt	115 ± 50,8
FS2	Kolonihave Brøndgården	0,5-0,6	10	+ ilt	425 ± 316
FS3	Kolonihave Brøndgården	3,8-4,0	10	+ ilt	136 ± 138
			10	+ nitrat	423 ± 213
			10		151 ± 63
FS4	Kolonihave Brøndgården	6,8-7,0	10	+ nitrat	247 ± 118
			10		179 ± 73
FS5	Jordbærmark Marbæk	0,1-0,2	10	+ ilt	24,8 ± 6,76
FS6	Jordbærmark Marbæk	0,5-0,6	10	+ ilt	266 ± 336
FS7	Jordbærmark Marbæk	6,7-6,9	10	+ ilt	26,0 ± 11,0
			10	+ nitrat	360 ± 302
			10		796
FS8	Jordbærmark, Marbæk	15,4	10	+ nitrat	411 ± 253
			10		396 ± 236

Mineralisering uden ilt

Overordnet sås der meget lidt mineralisering uden tilstedeværelse af ilt. Kun i to autoklaverede prøver (C-horisonter fra kolonihaven uden tilsat nitrat) sås mineralisering over urenhedens 7% (Figur 69c&d). Der var desværre ikke iltensorer i lige de to flasker med mineralisering, så det vides ikke med sikkerhed, om de var iltfrie. De fem flasker med iltensorer var, til gengæld, alle frie for ilt igennem hele eksperimentet, så det må formodes at være det samme for alle flaskerne.

Ekstrakterne viste generelt en pæn genfindning på >80%, bortset fra i de to steriliserede glas, hvor der sås mineralisering (Figur 68b). 1,2,4-triazol var dominerende i ekstrakterne sammen med urenheden, som udgjorde nogenlunde det tilsatte, dog måske generelt lidt mindre end fra start. I de to steriliserede glas med mineralisering var urenheden dog meget højere, i FS4-ster hele 52% af det resterende ¹⁴C. Her må der altså uden tvivl være blevet dannet noget af den ukendte urenhed under inkubationen. De to glas uden jord viste nogenlunde det samme som i den aerobe inkubation – mindre urenhed og lidt ¹⁴C i startpletten.

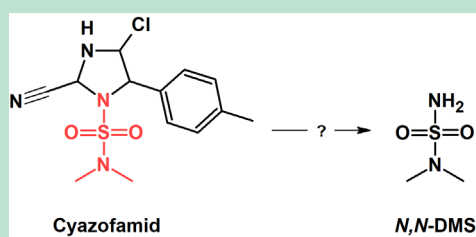
9.2.3 Delkonklusion, nedbrydning af 1,2,4-triazol

Alt i alt viser nedbrydnings- og mineraliseringsforsøgene nogenlunde samme billede. Eneste større diskrepans mellem de to forsøg var, at mineraliseringsforsøget viste en hurtigere nedbrydning i A-horisont fra kolonihaven (FS-1) end i det tilsvarende nedbrydningsforsøg, hvilket principielt ikke kan lade sig gøre.

Overordnet set nedbrydes 1,2,4-triazol hurtigere end DMS, særligt i jord udtaget under A-horisonten. Selvom 1,2,4-triazol nedbrydes hurtigst i overjorden, kan nedbrydningen også gå ret hurtigt i underjord og kan endda foregå under iltfrie forhold, hvor stoffet tilsyneladende kun nedbrydes og ikke mineraliseres. På den baggrund er det sandsynligt at nedbrydning er medvirkende årsag til, at den nedsivende 1,2,4-triazol ikke detekteres i iltfrit grundvand, i hvert fald ikke når man ser på det lidt dybereliggende grundvand (kapitel 8.1 og 8.2)

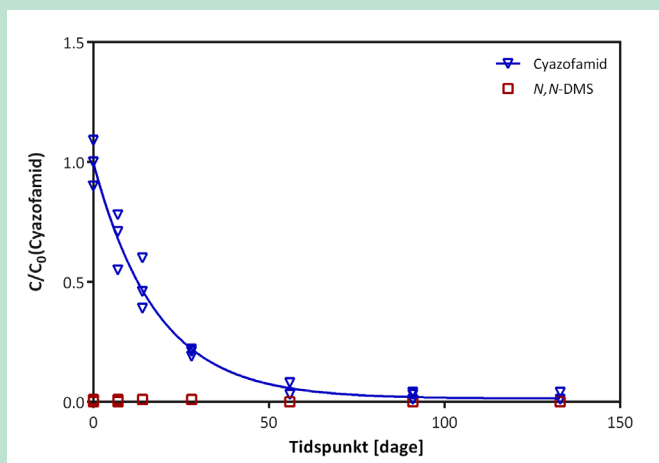
9.3 Alternative moderstoffer til DMS – nedbrydning af cyazofamid

Foranlediget af Hvidovre Kommune udførte Orbicon i 2018 en litteraturscreening for potentielle alternative moderstoffer til DMS (Orbicon, 2018). På baggrund af kemiske strukturer, konkluderedes det, at et par medicinske stoffer (f.eks. Mesulergine og Disulergine, som begge har DMS som en sidegruppe) kunne være mulige moderstoffer og at det samme gælder for pesticidet cyazofamid, som også indeholder DMS-strukturen i sit molekyle (se Figur 70). I godkendelsen af cyazofamid er DMS ikke detekteret som nedbrydningsprodukt, men for at udelukke stoffet som alternativt moderstof til DMS har vi udført to typer nedbrydningsforsøg, hhv. i et lukket system a'la nedbrydningsforsøg i godkendelsesordningerne for pesticider og biocider og i et søjlesystem med jævnlige udskylninger (Albers m.fl., 2022). DMS blev også undersøgt i Varslingssystemet for udvaskning af pesticider til grundvand, i forbindelse med at cyazofamid alligevel skulle testes på forsøgsmarkerne i 2020 (Badawi m.fl., 2022).



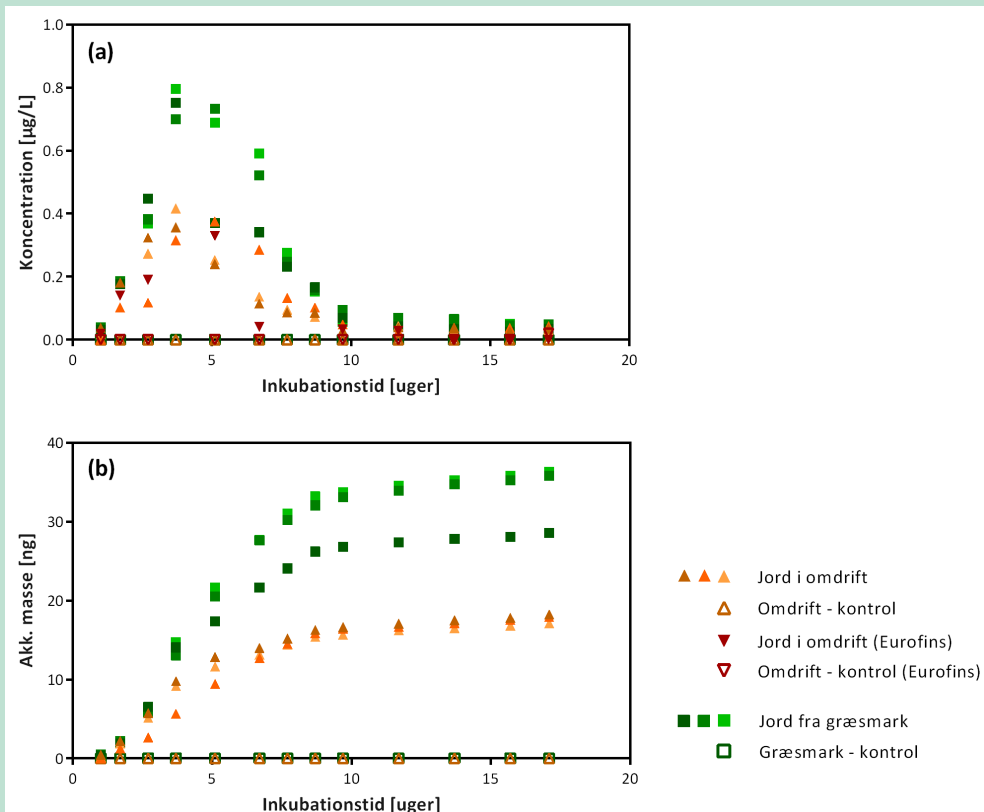
FIGUR 70. Struktur af cyazofamid med markering af den indlejrede DMS-struktur.

En hurtig nedbrydning af cyazofamid kan observeres i jord (Figur 71). Nedbrydningen følger DFOP-kinetik og DT₅₀ kan beregnes til 12,8 dage. Lave koncentrationer af DMS (<0,5 µg/kg, dvs. omkring 1% af tilsat cyazofamid) kunne påvises i prøverne i løbet af de første fire uger. Prøverne fra dag nul indeholdt dog en lignende koncentration. To scenarier kan tænkes at være årsag til at DMS detekteres allerede i nul-prøven: a) at cyazofamid-standardopløsning allerede indeholder DMS (forurening af standard, nedbrydning i acetonitril) eller b) at cyazofamid nedbrydes under ekstraktionen, som jo ikke var optimeret til stoffet. DMS kunne ikke detekteres i standardopløsningen. Den konstante forekomst tyder dog på, at der dannes yderligere DMS (nedbrydning af cyazofamid i jorden eller under ekstraktionen), da DMS nedbrydes under samme forhold med en halveringstid på ca. 69 dage (se afsnit 9.1.1).



FIGUR 71. Nedbrydning af 100 µg/kg cyazofamid i jord - batch-inkubation; DMS-koncentration relativt til cyazofamid ved T_0 .

Til at undgå ekstraktionstrinnet, blev der opsat et udvaskningsforsøg. Ugentligt perkolering af jordsøjler, som var spiket med en standard markdosis cyazofamid, viste en tydelig udvaskning af DMS. Efter 4 uger var DMS-koncentrationerne på deres maksimum på hhv. 0,35 og 0,75 µg/L i jord fra en økologisk landsbrugsmark i omdrift (FS-9) og jord fra en økologisk græsmark (FS-9b). Den akkumulerede masse nåede op på hhv. 15 og 30 ng, som svarer til 0,7% og 1,3% af den tilsatte mængde cyazofamid (Figur 72). Den tilsatte cyazofamid-standard blev analyseret for DMS, som ikke kunne påvises og derudover sorberer DMS ikke til jorden og ville hurtigt udvaskes (se kapitel 9.4). DMS tilsat med cyazofamid-opløsningen kan derfor ret sikkert udelukkes som kilde. Selvom omdannelsesprocenten af cyazofamid til DMS ser ud til at være langt lavere end for tolylfluamid og dichlofluamid, så bør pesticid-anvendelsen af cyazofamid tages med i betragtning af mulige kilder til DMS i grundvandet.



FIGUR 72. Udvaskning af DMS fra jordsøjler, tilsat cyazofamid: (a) koncentration og (b) akkumuleret masse.

Cyazofamid har været solgt siden 2004 til sprøjtning af kartofler og anvendes fortsat. Den nuværende ejer af den tidligere jordbærmark ved Havdrup har oplyst, at der ikke har været dyrket kartofler på arealet siden 2004 (og formentlig heller ikke længere tilbage), som er det tidspunkt, hvor cyazofamid blev godkendt til brug i kartofler. Selvom cyazofamid tydeligvis kan være kilde til DMS, er dette altså næppe tilfældet på den tidligere jordbærmark. Hvorvidt cyazofamid kan være kilde på lokaliteten ved Marbæk/St. Rørbæk er pt. ikke fuldt afklaret. Før år 2000 har der været dyrket kartofler på lokaliteten, men på de tilgængelige flyfotos fra 2004 og frem, er der ikke noget, der tyder på dyrkning af kartofler.

9.3.1 Delkonklusion, Cyazofamid som moderstof til DMS

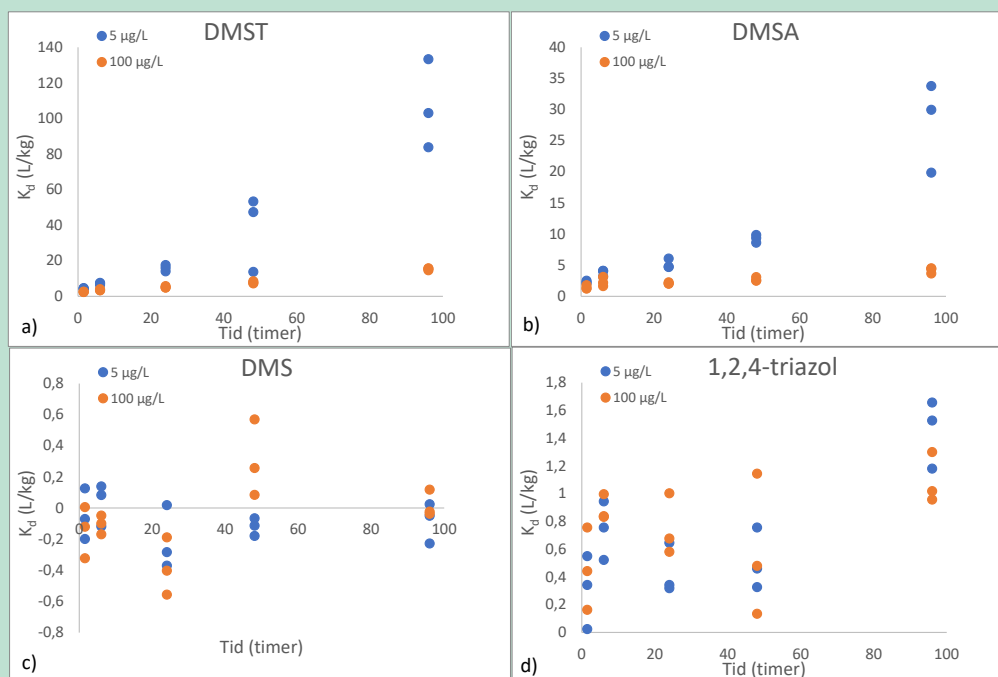
Svampemidlet cyazofamid (anvendt på kartoffelmarker siden 2004) kan nedbrydes til DMS. Selvom omdannelsesprocenten af cyazofamid til DMS ser ud til at være langt lavere end for tolylfluorid og dichlofluorid, så bør pesticid-anvendelsen af cyazofamid tages i betragtning som mulig kilde til DMS i grundvandet.

9.4 Sorption af DMS, DMSA, DMST og 1,2,4-triazol

Udover nedbrydning er sorption til jord en vigtig parameter for skæbnen af alle miljøfremmede stoffer. Vi har derfor udført en række sorptionsforsøg med DMS og dets moderstoffer samt med 1,2,4-triazol. Sorptionen af moderstoffer til 1,2,4-triazol er velbeskrevet i både den videnskabelige litteratur og i godkendelserne under EFSA/ECHA, og disse har vi derfor ikke inkluderet i eksperimenterne. Det skal understreges, at sorptionskoefficienter udledt i laboratoriet kan afvige fra sorptionskoefficienter i det naturlige jordmiljø. Det skal også understreges, at vi ikke har fulgt strengt standardiserede metoder, hvilket kan være vigtigt at holde for øje, hvis der f.eks. sammenlignes med værdier fra godkendelsesordningerne under EFSA/ECHA.

9.4.1 Sorptionskinetik

Det indledende kinetik-forsøg gav anledning til meget forskellige konklusioner for de fire stoffer. For DMST og DMSA sås en øget sorption gennem hele inkubationsperioden, mest ved den lave koncentration (se Figur 73). Dette er en kraftig indikation af nedbrydning og fortæller derfor ikke noget om sorptionskinetikken. For DMS sås ingen målbar sorption ved hverken 5 eller 100 µg/L. For 1,2,4-triazol sås ved begge koncentrationer en øget sorption fra 1,5 til 6 timer, hvorefter fordelingskoefficienten ikke ændrede sig før det sidste udtag, hvor den igen øgedes let, mest for den lave koncentration. Dette antyder, at der kan være en smule nedbrydning af 1,2,4-triazol i løbet af 96 timers inkubation. På denne baggrund blev det besluttet at anvende 24 timer som inkubationsperiode i efterfølgende forsøg. Det blev også besluttet at anvende 5 µg/L, da det i hvert fald for DMS og 1,2,4-triazol må anses som den mest realistiske koncentration i jordens porevand, omend koncentrationen ikke så ud til at have den store betydning for fordelingskoefficienten for DMS og 1,2,4-triazol.



FIGUR 73. Sorptionskinetik for to startkoncentrationer af a) DMST, b) DMSA, c) DMS og d) 1,2,4-triazol. De enkelte rør er vist (triplikate inkubationer).

9.4.2 Sorption til forskellige jorde

Sorption af DMST og DMSA blev bestemt i 5 overjorde og sorption af DMS og 1,2,4-triazol blev herudover bestemt i de to uforstyrrede kerner, dvs. i totalt 13 jordprøver. Sorption af moderstoffer til 1,2,4-triazol blev ikke bestemt, da det fra tidligere studier kendes, at disse stoffer udviser en høj sorption i overjord og derfor ikke formodes at bevæge sig ud af denne (EFSA, 2014; EFSA, 2017). DMST udviste den største sorption af de fire testede stoffer (K_d fra 3,6-33 L/kg, Tabel 29), efterfulgt af DMSA (K_d fra 1,7-14 L/kg). Sorptionen af 1,2,4-triazol var lille, men målbar, i alle jordtyper (K_d fra 0,2-1,7 L/kg), mens sorptionen af DMS i alle jorde var for lille til at adskille fra nul med den anvendte metode (dvs. maksimal K_d = 0,2).

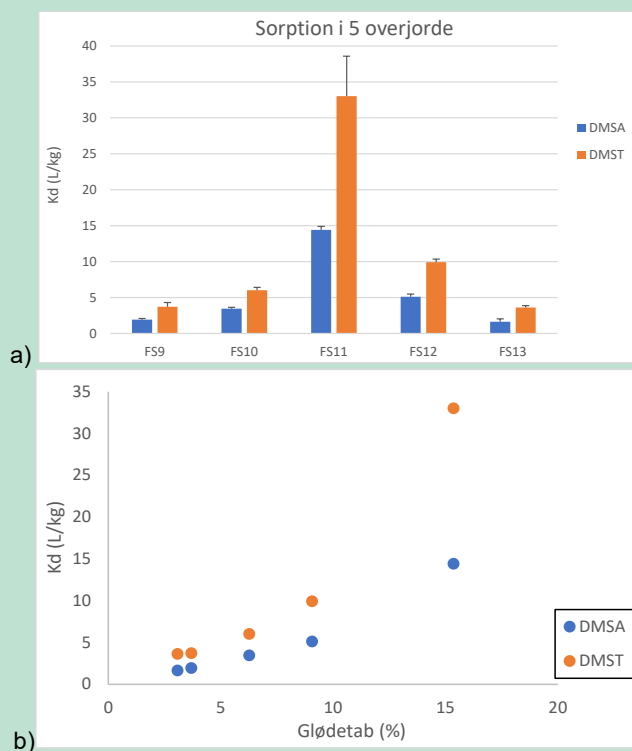
Tabel 29. Sorptionskoefficient (K_d) for DMST, DMSA, DMS og 1,2,4-triazol i de samme 13 jordprøver, som anvendtes i nedbrydningsforsøgene. Sorptionen er bestemt ved en udgangskoncentration på 5 µg/L. "N.D." angiver at parameteren ikke blev bestemt i denne jordtype. "≤" angiver maks-værdi idet parameteren ikke kunne adskilles sikkert fra nul på grund af for lavt

indhold / for lille sorption. Udvalgte jordparametre er vist. Se Bilag 7 for samtlige målte jordparametre i de 13 jorde.

Jordprøve			Udvalgte jord-parametre			K _d (L/kg)		
Navn	Lokalitet	Dybde (m.u.t.)	Ler (%)	Glødetab (%)	DMST	DMSA	DMS	1,2,4-trz
FS1	Kolonihave/Brøndg.	0,1-0,2	6,4	9,14	N.D.	N.D.	≤0,2	1,0
FS2	Kolonihave/Brøndg.	0,5-0,6	5,6	1,45	N.D.	N.D.	≤0,2	0,85
FS3	Kolonihave/Brøndg.	3,8-4,0	8,0	N.D.	N.D.	N.D.	≤0,2	1,6
FS4	Kolonihave/Brøndg.	6,8-7,0	4,6	N.D.	N.D.	N.D.	≤0,2	1,2
FS5	Jordbærmærk/Marb.	0,1-0,2	4,7	3,29	N.D.	N.D.	≤0,2	0,62
FS6	Jordbærmærk/Marb.	0,5-0,6	6,4	1,50	N.D.	N.D.	≤0,2	1,7
FS7	Jordbærmærk/Marb.	6,7-6,9	6,0	N.D.	N.D.	N.D.	≤0,2	1,7
FS8	Jordbærmærk/Marb.	15,4	≤1	N.D.	N.D.	N.D.	≤0,4*	0,20
FS9	Mark/Svanholm	0-0,2	2,2	3,69	3,7	1,9	≤0,2	0,17
FS10	Kolonihave. Græs.	0-0,2	6,3	6,27	6,0	3,5	≤0,3*	1,1
FS11	Kolonihave. Bed.	0-0,2	8,9	15,4	33,0	14,4	≤0,2	1,5
FS12	Jordbærmærk/Havdr.	0-0,2	19,4	9,06	9,9	5,1	≤0,2	0,82
FS13	Jordbærmærk/Marb.	0-0,2	3,7	3,08	3,6	1,7	≤0,2	0,44

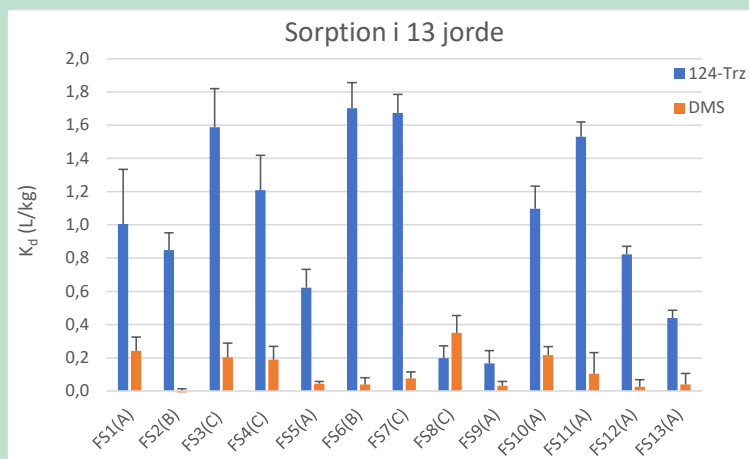
*Forøget usikkerhed pga. baggrund af DMS i jordprøven

Selvom størrelsen af sorptionen af DMST og DMSA var forskellig, fulgte de to stoffer samme mønster i de fem jorde og sorptionen ser, som forventeligt, ud til at være bestemt af indholdet af organisk stof (her bestemt som glødetab).



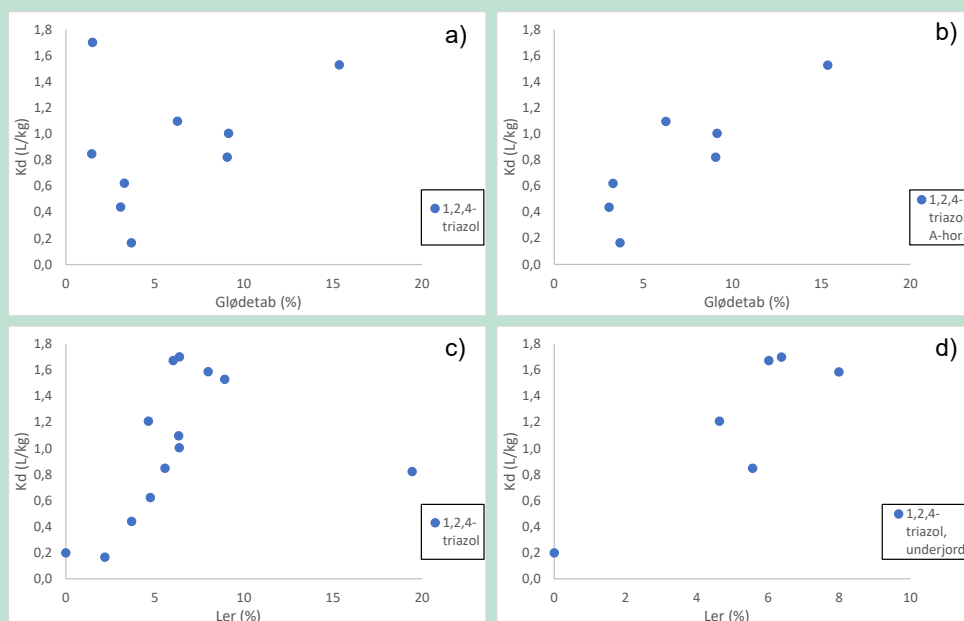
FIGUR 74. Sorption af DMST og DMSA i fem overjorde (øverste 20 cm af A-horisonten). a) K_d i de enkelte jorde med angivelse af standardafvigelse ($n=3$). b) K_d som funktion af organisk stofindhold, bestemt som glødetab.

Sorption af DMS var for lille til at kunne ikke bestemmes sikkert med den anvendte metode, hvorimod der var en ikke ubetydelig sorption af 1,2,4-triazol i alle jorde bortset fra de to meget sandede prøver (FS-8 og FS-9). Der var ikke umiddelbart nogen større systematik i forhold til jorddybde og sorption af 1,2,4-triazol (Tabel 29 og Figur 75). Det kan således ikke være jordens organiske indhold, der styrer sorption af 1,2,4-triazol, sådan som det ellers ses for de fleste organiske stoffer.



FIGUR 75. Sorption som K_d af 1,2,4-triazol og DMS i 13 jordprøver fra forskellig dybde (hhv. A-, B- eller C-horisonter, som angivet i parentes) med angivelse af standardafvigelse ($n=4$). Sorption af DMS er angivet, men kunne i samtlige jordprøver ikke med sikkerhed adskilles fra nul.

Sættes K_d for 1,2,4-triazol op som funktion af det organiske stof bestemt som glødetab, ses da heller ikke nogen god sammenhæng (Figur 76a). Organisk stofindhold i C-horisonter er typisk for lille til at bestemme med glødetab, men hvis C-horisonterne var inkluderet i Figur 76a, ville sammenhængen se endnu dårligere ud. Ses alene på de 7 A-horisonter, kunne det dog se ud til, at organisk stof har en betydning for sorption af 1,2,4-triazol (Figur 76b). Sættes K_d op som funktion af lerindhold ses en pæn sammenhæng (Figur 76c), særligt, hvis der kun fokuseres på 6 underjorde (B- og C-horisonter, Figur 76d). Det kunne altså se ud til at lerindhold har mindst lige så stor betydning for sorption af 1,2,4-triazol i jord, som indhold af organisk stof. Det betyder, at der i områder med ler i underjorden kan forventes en forsinkelse i transporten af 1,2,4-triazol i forhold til vandtransporten. En K_d på 1 betyder typisk en retardationsfaktor på mindst 5, hvis man estimerer denne via ligningen $R_f = 1 + K_d \times P/N$, hvor P er densitet og N er porøsitet (Li and Shuman, 1997; US-EPA, 1999). Den målte sorption af 1,2,4-triazol er altså ikke uden betydning for transporten til og i grundvandsmagasinerne.



FIGUR 76. Sorption af 1,2,4-triazol som funktion af organisk stof (glødetab) (a og b) og lerindhold (c og d).

K_d for 1,2,4-triazol er tidligere bestemt i fire overjorde til mellem 0,7 og 0,8 (bestemt som K_F , men med Freundlich-eksponent tæt på 1 og dermed $K_d \approx K_F$) (EFSA, 2014; EFSA, 2017), hvilket passer fint med vores data (K_d fra 0,2 til 0,8 i de 5 mark-A-horisonter). Der er dog ikke tidligere bestemt sorption af 1,2,4-triazol i underjorde/grundvandsmagasiner og i en udvaskningsmodel vil man derfor typisk anvende sorptionskoefficienterne fra overjorde normaliseret med hensyn til indhold af organisk stof. 1,2,4-triazol er altså et eksempel på, at man i modellering vil undervurdere sorptionen i underjorde/grundvandsmagasiner, fordi det ikke er det organiske indhold, der styrer sorptionen.

9.4.3 Delkonklusion, sorptionsforsøg

DMS sorberede ikke i de undersøgte jordtyper og grundvandssedimenter. Det gjorde til gengæld begge de to mellemprodukter DMST og DMSA, i begge tilfælde med sorptionen styret af indhold af organisk stof. Den relativt høje sorption kombineret med den relativt lave persistens gør det usandsynligt at DMST og DMSA nedsiver til grundvandet, hvor vi da heller ikke har fundet stofferne. 1,2,4-triazol sorberede relativt lidt i overjord, men sorberer til gengæld i lige så høj grad i underjord og grundvandssedimenter, sandsynligvis hovedsageligt styret af jordens lerindhold. Både nedbrydning og sorption kan altså have en betydning for 1,2,4-triazols skæbne i underjord og grundvandssediment.

10. Modellering af nuværende og fremtidig status for DMS

Én af hypoteserne, som undersøges i projektet, er, at den nuværende udbredte grundvandsforurening med DMS vil være langvarig, hvis de øvrige hypoteser om lav sorption, fravær af nedbrydning i underjord, og fortsat nedsivning efter stop for brug af tolylfluorid og dichlorfluorid kunne bekræftes, hvilket kapitel 8 og 9 viste, at de kunne. Med baggrund i alle indsamlede data vedrørende brug af moderstoffer, opmålte træarealer, fortsat nedsivning, nedbrydning i overjord, men ikke i grundvandssediment og ingen sorption, forsøger vi i kapitel 10 at modellere nuværende og fremtidige koncentrationer af DMS på to kildepladser domineret af hhv. by og jordbrug. Koncentrationen af DMS i det indvundne vand kan ret præcist simuleres på den by-dominerede kildeplads. Afhængig af det opstillede model-scenarie, er der en forventet varighed af DMS over den nuværende kravværdi i det indvundne vand frem til et sted mellem midten af 2040'erne og starten af 2070'erne på den pågældende kildeplads. På den jordbrugs-dominerede kildeplads overvurderes koncentrationen af DMS i boringer, som indvinder vand fra tidligere frugt-/bær-områder, mens de rammer nogenlunde i boringer som indvinder vand dannet under nærliggende landsbyer. Vi er altså tilsyneladende lykkedes med at opstille et koncept, som kan forudsige DMS-koncentrationer i grundvandet under byområder, mens en stor variation i frugt-/bær-avlernes anvendelse af tolylfluorid-holdige svampemidler sandsynligvis generelt gør det vanskeligt at forudsige DMS-koncentrationer under jordbrugsområder.

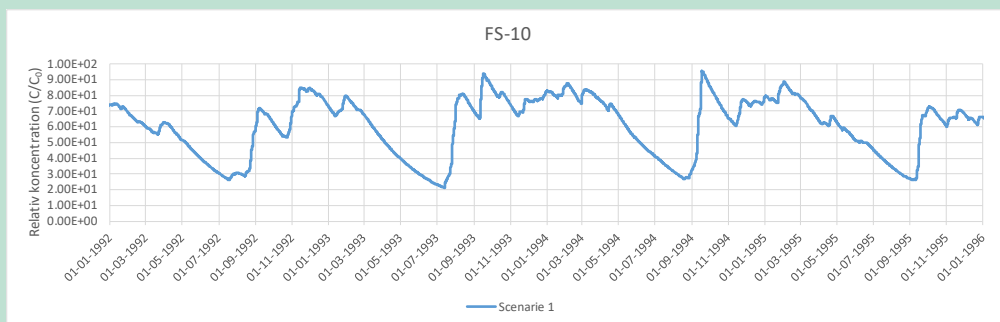
10.1 Simulering af nedbrydning af DMS i overjord

Mens sorption af DMS ser ud til at være tæt på ikke-eksisterende, også i overjord, vil den observerede nedbrydning i overjord sandsynligvis forårsage en mindsket nedsivning i forhold til, hvor meget DMS, der dannes på jordoverfladen. De simulerede relative koncentrationer af DMS, der forlader den umættede zone efter nedbrydning i overjorden for jordene FS1, FS10, FS11 og FS12, er vist i Figur 78. Ved anvendelse af de udledte nedbrydningshastigheder ved 10°C (scenarie 1) simuleres en gennemsnitlig nedbrydning af DMS i overjorden på 18-47%, se Tabel 30. Der simuleres mindst nedbrydning på jordbærmarken, hvilket hovedsageligt skyldes den langsommere nedbrydning observeret for denne (se Tabel 26). For alle fire jorde gælder det, at de simulerede koncentrationer når deres maksimum- og minimumkoncentrationer ved henholdsvis scenarie 2 og 3, hvor der simuleres med hhv. halv og dobbelt nedbrydningsrate.

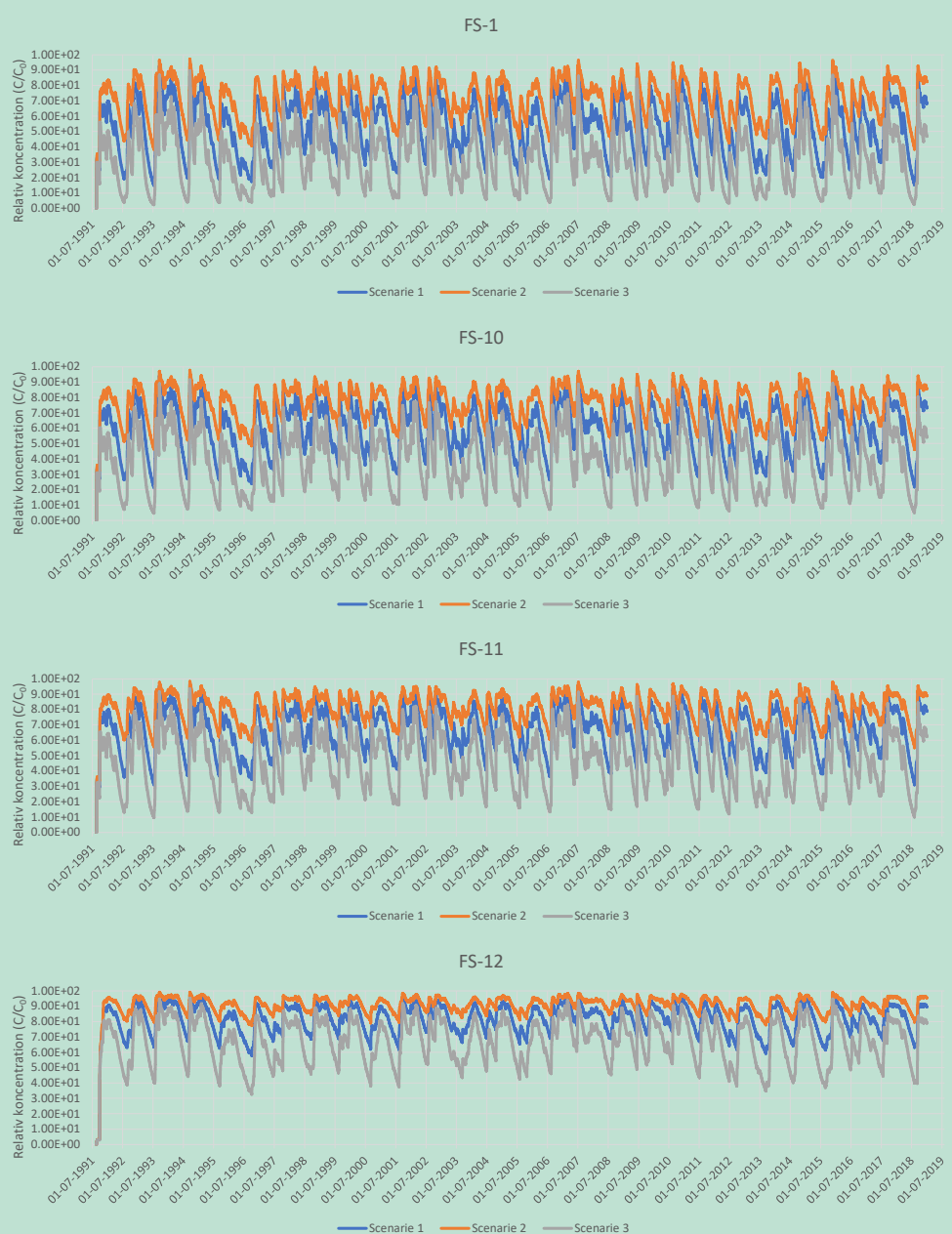
Tabel 30. Simulerede gennemsnitlige relative koncentrationer (%) fra den umættede zone.

Jorde	Scenarie 1 (DT50)	Scenarie 2 (DT50 × 2)	Scenarie 3 (DT50 × 0,5)
FS-1 Kolonihave Græs	53,2	71,5	33,0
FS-10 Kolonihave Græs	59,4	76,1	39,2
FS-11 Kolonihave Bed	66,5	81,2	47,2
FS-12 Jordbærmærk Havdrup	82,2	91,0	68,0

Et eksempel på den tidlige variation i den simulerede relative koncentration fra overjorden er givet i Figur 77. Som forventet fremgår det, at der i de våde perioder med formodet lille opholdstid i overjorden simuleres de højeste koncentrationer, mens der i de tørre perioder med formodet lang opholdstid simuleres de laveste koncentrationer.



FIGUR 77. Eksempel på den tidlige variation i simulerede koncentrationer fra bunden af modeldomænet over en 5-årig periode.



FIGUR 78. Simulerede koncentrationer for de fire jorde, FS-1, -10, -11 og -12, i tre scenarier, hvor nedbrydningsraten er varieret jf. Tabel 8

Som input til MIKE SHE-modellerne og varighedsberegningerne for kolonihaveområdet og Havdrup-området (kapitel 10.2 og 10.3) har vi på baggrund af de simulerede udløbskoncentrationer (Tabel 30) valgt at sætte følgende faktorer på inputkoncentrationen i de to inputmodeller "tilgængelig viden" og "bedste bud" (se definitioner i kapitel 10.2 og 10.3):

Kolonihaveområder/byområder: Der kan forventes afvaskning af moderstoffer til DMS året rundt og det vurderes således mest rimeligt at anvende simuleringerne i scenarie 1 (nedbrydningsrater v. 10°C). For de tre kolonihave-jorde simuleres hhv. 47, 41 og 33% nedbrydning (Tabel 30) og på den baggrund antages det at 40% af den dannede DMS nedbrydes i overjorden og dette fratrækkes i modellens input til mættet zone.

Jordbærmarker/frugtplantager: Der kan forventes input af DMS' moderstoffer fra forår til senest midt på sommeren. Disse må derfor forventes at nedbrydes til DMS særligt i løbet af sommeren og nedbrydningen af DMS i overjorden må forventes især at foregå i sommer- og efterårsmåneder, hvor jordtemperaturen er høj. For jordbærmarker vurderes det derfor mest rimeligt at anvende resultaterne fra scenarie 3, hvor de anvendte nedbrydningsrater repræsenterer højere temperaturer. For jorden fra Havdrup er simuleret en nedbrydning på 32% i scenarie 3 og på den baggrund antages det at 30% af den dannede DMS nedbrydes i overjorden og dette fratrækkes i modellens input til mættet zone.

Det understreges, at der er tale om meget grove estimater af nedbrydningen, da der er mange ukendte faktorer, men ikke desto mindre må estimaterne forventes at være mere repræsentative for dét, som er foregået i miljøet, end hvis der ses helt bort fra nedbrydning i input til varighedsberegningerne.

10.2 Modellering af varighed på Kilde XI

Varigheden af DMS-forureningen på Kilde XI er modelleret med det opstillede hydrologiske modelkoncept for perioden 1973-2100.

Som beskrevet i kapitel 5.1, formodes den umiddelbart eneste forureningskilde til DMS i grundvandet ved Kilde XI at være udvaskning fra træarealer tilknyttet hhv. nyttehave-, haveforerings- og parcelhuse. Med udgangspunkt i viden indsamlet i FungiSource projektet er der opstillet tre modelscenarier for Kilde XI:

- Worst case
- Tilgængelig viden
- Bedste bud

De tre modelscenarier varierer i graden af omdannelse, nedbrydning og tilbageholdelse af tolylfluorid og DMS. De forskellige faktorer til beregning af kildestyrker til de tre modelscenarier fremgår af Tabel 31. Værdierne bygger på laboratorieresultaterne gennemgået i kapitel 9.1, 9.1.2 og 10. I modelleringsscenariet "Bedste bud" udvaskes de fastholdte 50% i overjorden efterfølgende lineært over 20 år. Dette er inkluderet i scenariet af to grunde. For det første på baggrund af analyseresultaterne af intermediater og DMS fra dræn- og jordprøver ved Kilde XI jf. afsnit 8.1.1, som viser, at der fortsat findes en pulje af stofferne i overjorden, som udvasker til hhv. drænvand og grundvand. For det andet er der påvist indhold af DMS og intermediater i dræn- og jordprøver ved jordbærmarkerne ved både Havdrup og Marbæk jf. kapitel 8.2, hvor anvendelsen er kendt til at være stoppet flere år (14+ for Havdrup) før analysetidspunktet.

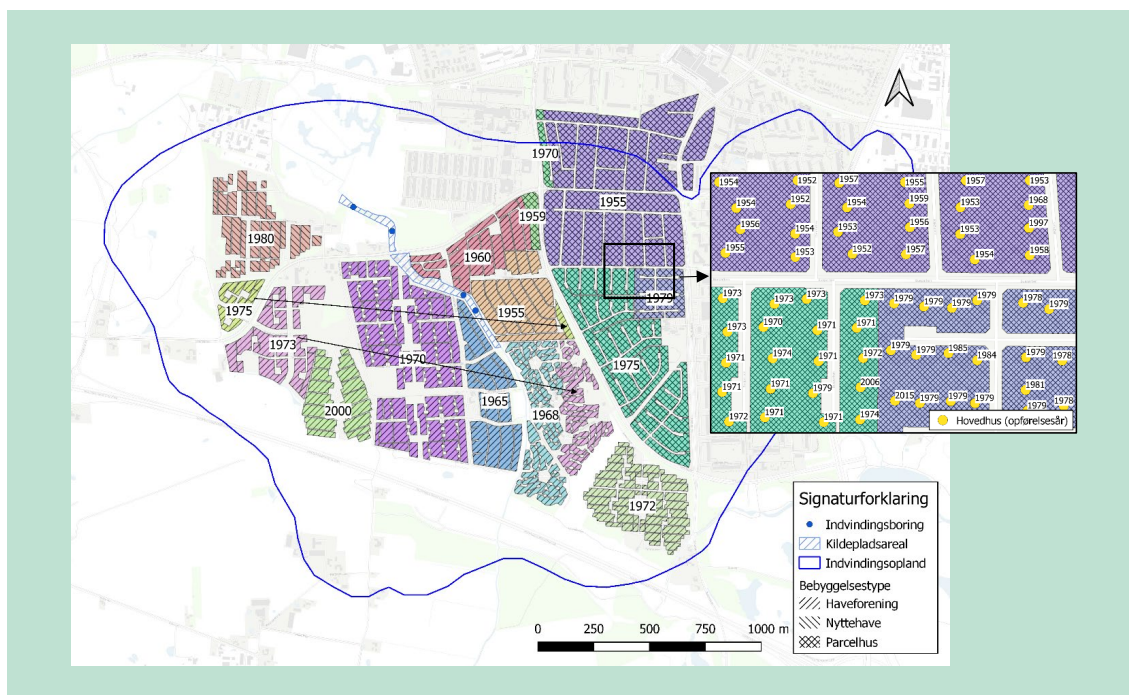
Tabel 31. Oversigt over væsentlige faktorer til kildestyrkeberegninger i de tre forskellige modelleringsscenarier.

Faktor	Worst Case	Tilgængelig viden	Bedste bud
Andel af træareal, der udsættes for udvaskning	100%	100%	100%
Andel af træareal, der er behandlet med tolylfluoridholdig maling	100%	100%	100%
Molær omregningsprocent af "aktivt" tolylfluorid til DMS	35,8	35,8	35,8
Andel af tolylfluorid, der omdannes til DMS	100%	50%	50%*
Resterende DMS efter nedbrydning i overjord	100%	60%	60%
Forsinket udvaskning	-	-	Lineært aftagende over 20 år.*

* De fastholdte 50% i overjorden inkluderes i "bedste bud" scenariet, hvor den fastholdte mængde udvaskes lineært over 20 år (forsinket udvaskning).

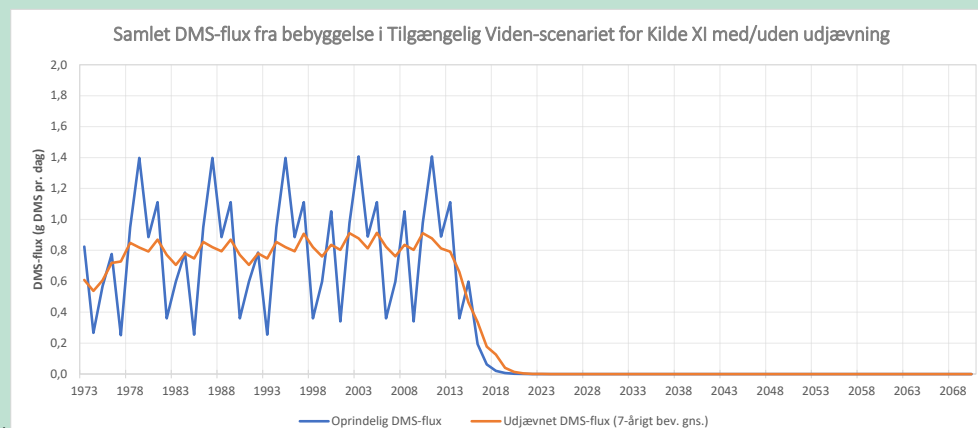
10.2.1 Beregnede kildestyrker ved kilde XI

I oplandet til Kilde XI er der udvalgt 3 bebyggelsestyper; nytehaver, haveforeninger og parcelhuse, som antages at være relevante i kildestyrkeberegningerne. Udstykningen til bebyggelse af området ved Kilde XI er sket af flere omgange, mens opførelsen af bebyggelsen typisk er sket over en årrække efter udstykningen. Figur 79 viser en opdeling af de kortlagte arealer med relevant bebyggelse indenfor oplandet til Kilde XI. Der er kortlagt i alt 15 arealer baseret på bebyggelsestype og det generelle årstal for opførelse af bygninger i området. Det generelle årstal for opførelse af bebyggelsen er baseret på medianen af byggeåret for hovedhusene indenfor hvert område, se kortudsnit. Den geografiske udbredelse er i vid udstrækning baseret på offentligt tilgængelige matrikelgrænser. For haveforeninger og nytehaver har det dog været nødvendigt at øge detaljeringsgraden af den geografiske udbredelse manuelt, da den enkelte bygning ikke nødvendigvis relaterer sig direkte til sit "eget" grundareal, men i stedet en større fælles matrikel. Dette er gjort for at undgå en overrepræsentation af disse områder pga. inddragelse af fællesarealer og lignende i beregningerne af træarealer. Alt i alt giver det et samlet træareal på knap 400.000 m² for den udvalgte bebyggelse i oplandet til Kilde XI.

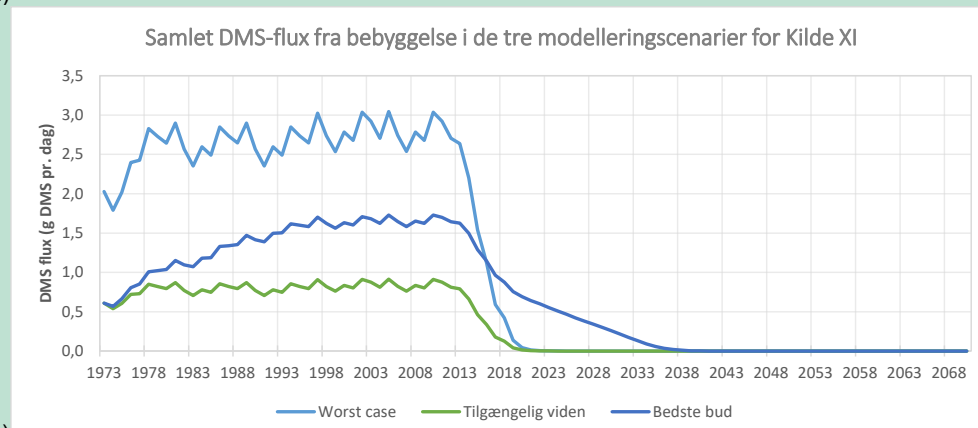


FIGUR 78. Oversigtskort over de kortlagte områder, der indgår i kildestyrkeberegningerne for modelområdet ved Kilde XI. Områderne er kortlagt på baggrund af bebyggelsestype og det generelle (median) årstal for opførelse af bebyggelsen (hovedhuset) indenfor området. I kortudsnittet ses, hvordan de enkelte hovedhuse indenfor området kan være opført over en årrække. Desuden kan der være sket nedrivninger og nybygninger siden den oprindelige udstykning af områderne.

Forenklingen af bebyggelsesområderne til 15 større områder har sammen med forudsætningerne omkring genbehandlingsfrekvensen, se afsnit 10.2.2, den effekt, at DMS-fluxen til grundvandet fluktuerer kraftigt i intervaller af 8 år (genbehandlingsfrekvensen). For at minimere denne effekt på den samlede DMS-flux er der efterfølgende foretaget en udjævning af DMS-fluxen fra hvert enkelt område med et 7-årigt glidende gennemsnit. DMS-fluxen med og uden udjævningen kan ses i Figur 80a.



a)



b)

FIGUR 79. a) Sammenligning af den samlede DMS-flux fra bebyggelse i Tilgængelig Viden-scenariet for Kilde XI med og uden udjævning (7-årigt bevægeligt gennemsnit). b) Tidserier over den samlede DMS-flux fra bebyggelse i de tre modelleringsscenarier for Kilde XI.

Tidserierne for DMS-flux'en fra bebyggelse i de tre modelleringsscenarier for Kilde XI er vist i Figur 80b. "Worst case" scenariet og "tilgængelig viden" scenariet følges ad i udvikling, men med den forskel at flux'en i "tilgængelig viden" scenariet udgør 30% af "worst case" scenariet. "Bedste bud" scenariet lægger sig i midten af de to andre scenarier. Her er udviklingen anderledes i og med, at der opbygges en pulje med DMS i overjorden, som langsomt udvasker lineært over 20 år. Dermed fortsætter udvaskningen af DMS fra overjorden til grundvandet også væsentligt længere end i de to andre scenarier.

10.2.2 Diskussion af antagelser

Antagelse: Træarealet fra øvrige bygningstyper (andre end haveforeninger, nyttehaver, rækkehuse, og parcelhuse) negligeres. Etagebebyggelse, industribebyggelse og lignende bebyggelsestyper kan ligesom de ovenstående udvalgte bygningstyper have tilknyttede træarealer, der behandles med maling, træbeskyttelse mv. Ofte er disse træarealer opført på befæstede arealer, f.eks. cykelskure, carporte mm., hvor regnvand, der rammer træarealet, ledes til kloak fremfor at nedsive ved bebyggelsen. Af den grund er udvaskning fra disse bygningstyper negligeret i nærværende udregninger. Det kan naturligvis ikke udelukkes, at der kan være træarealer ved disse bygningstyper, hvor regnvand, der rammer træarealet, ikke ledes til kloak, men i stedet nedsiver til grundvandet. Derfor kan der potentielt være et mindre ekstra bidrag af DMS til grundvandet fra disse arealer.

Antagelse: Træarealet ved en nyttehave udgør 15% af det opmålte træareal pr. grundareal ved haveforeninger. Da vi i vores undersøgelser ikke har lavet opmålinger af træareal pr. grundareal i nyttehaveforeninger, antages i stedet ovenstående relation mellem træarealet i nyttehaver og træarealet i haveforeninger. Dermed bliver træareal pr. grundareal antaget til 0,048 m² pr. m² for nyttehaver. Antagelsen er begrundet ved, at der ved nyttehaver typisk ikke er anlagt hegn, terrasser mm. i samme omfang som i haveforeninger. Hvis nyttehaver udgør en væsentlig del af et indvindingsopland, anbefales det at foretage opmålinger af træarealet indenfor området med henblik på at få fastsat et træareal pr. grundareal til efterfølgende modellering.

Antagelse: Alt nuværende opmålt træareal for de enkelte bygningstyper har eksisteret siden hovedhuset blev opført. Hegn, terrasser, skure mv. etableres i nogle tilfælde trin for trin over en årrække efter at hovedhuset er opført. De opmålinger af træareal pr. grundareal, der er foretaget i forbindelse med vores undersøgelse, giver et øjebliksbillede af virkeligheden i dag, men tilskrives i beregningerne af en DMS-flux fra bebyggelse at have eksisteret siden hovedhusets/områdets opførelse. Dermed kan der ske en overestimering af træarealet pr. grundareal – og dermed DMS-flux'en – tilbage i tiden.

Forsimpling: Alt inkluderet træareal genbehandles hvert 8. år. Husejere har meget forskellig tilgang til vedligeholdelse af træbeklædning, hvor nogle genbehandler hyppigt, mens andre gør det sjældnere. Da det ville være umuligt at få behandlingshistorikken fra alle boligejere, antages en genbehandlingsfrekvens på hvert 8. år på baggrund af anbefaling i vejledningen til produktet GORI-88. Andre produkter anbefaler hyppigere genbehandling, og denne forsimpling kan således muligvis underestimere udvaskningen lidt.

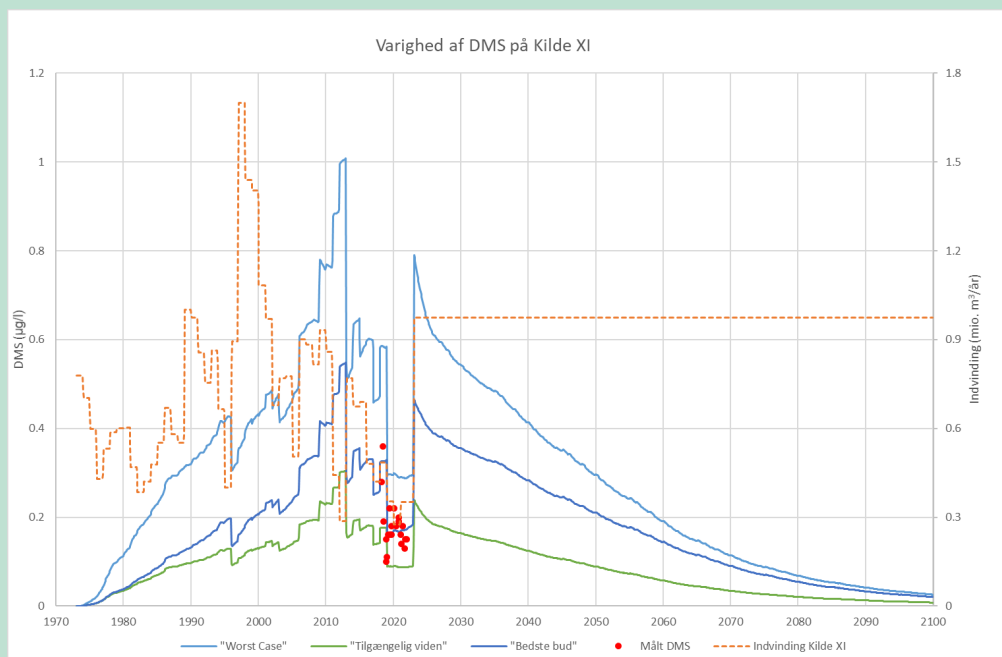
Antagelse: Alt træareal er behandlet med tolylfluanidholdig maling fra 1973-2015. Tolylfluanid kom på markedet i år 1971, men fremgår først af bekæmpelsesmiddelstatistikken fra år 1973 jf. Figur 38. På trods af, at det primært er den jordbrugsmæssige anvendelse, der er registreret i Bekæmpelsesmiddelstatistikken, så er dét det bedste bud på et startår for anvendelsen i maling og træbeskyttelse, da vi ikke har kunnet finde specifikke oplysninger om, hvornår anvendelsen af dichlofluanid/tolylfluanid som biocid blev udbredt. I SPIN-databasen jf. Figur 41 fremgår en faldende anvendelse af tolylfluanid i maling mm. fra år 2000 og frem til ophør i anvendelse i år 2015. Dette svarer godt overens med udtalelse fra brancheforeningen for Farve- og Limindustri (DFL) i 2018 om, at tolylfluanid skulle være udfaset i løbet af de seneste 3-10 år (Åbent samråd i Miljø- og Fødevareudvalget om pesticider i grundvandet, 23.08.2018, <https://www.ft.dk/aktuelt/webtv/video/20171/mof/td.1501277.aspx?as=1> (fra kl. 10:42:50)). Seneste år med anvendelse af tolylfluanidholdig maling antages derfor at være år 2015. At aktivstoffet i alt træmaling/-beskyttelse i denne periode udgøres af tolylfluanid er formentlig en væsentlig overestimering, men må betragtes som worst case i mangel på tilgængelig viden om fordelingen af aktivstoffer og forbrug af træmaling. Bebyggelse opført før år 1973 antages at være behandlet ved opførelse og derefter hvert 8. år. For disse bebyggelser antages første genbehandling efter år 1973 at være sket med tolylfluanidholdig maling. Dvs. at en bygning opført i 1955 første gang behandles med tolylfluanidholdig maling i år 1979, mens en bygning opført i 1960 har første behandling med tolylfluanidholdig maling i år 1976.

Antagelse: Alt træareal i beregningerne udsættes for nedbør og dermed udvaskning af tolylfluanid. Der er forskel på, hvor udsatte træarealer på/ved et hus er for kontakt med nedbør og dermed udvaskning af aktivstoffet fra maling. I de opmålinger af træarealer, der er udført i dette projekt, er der imidlertid taget hånd om dette ved kun at registrere træarealer, som vurderes at blive udsat for nedbør (inklusive vinddrevet regn) og dermed udvaskning. Derfor antages det, at alt træareal i beregningerne udsættes for nedbør og udvaskning af aktivstof fra malingen.

10.2.3 Resultat – varighed af DMS på Kilde XI

Udviklingen i DMS-koncentrationen i oplandet til Kilde XI er modelleret frem til år 2100. Den målte koncentration i samlevandet fra kildepladsen er vist i Figur 81 sammen med modelresultaterne fra de tre scenarier. I alle tre scenarier modelleres gennembrud af DMS på kildepladsen allerede få år efter at DMS introduceres i modellen i 1973. Herefter ses i alle tre scenarier en stødt stigende koncentration af DMS i samlevandet, med den stejleste stigning i "worst-case" scenariet, hvor kildestyrken er størst. De første analyser af DMS i samlevandet fra Kilde XI er fra 2018, hvor koncentrationen lå på 0,28-0,36 µg/L. I alle tre scenarier modelleres koncentrationer i denne størrelsesorden (fra knap 0,2 µg/L til knap 0,6 µg/L).

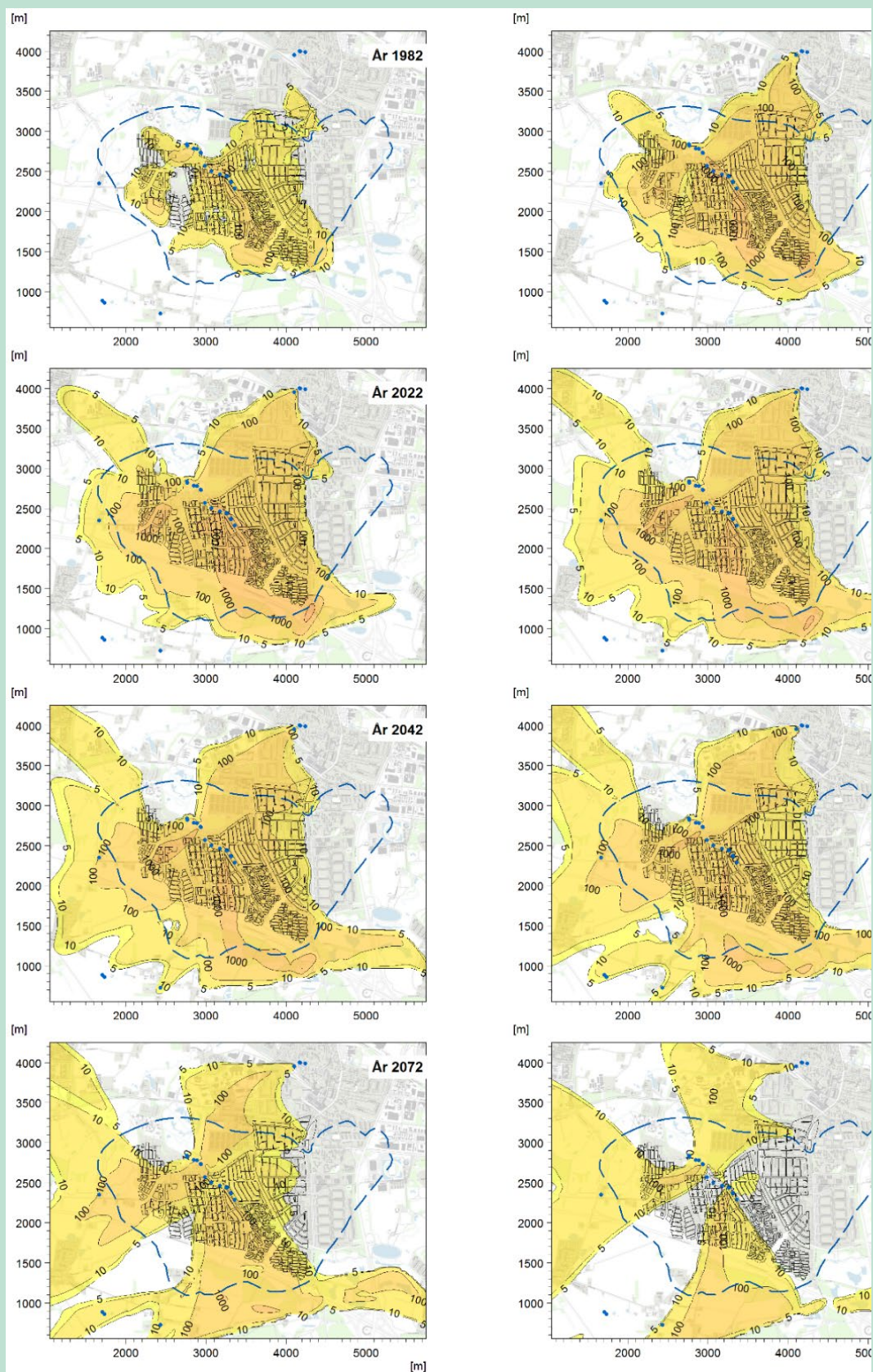
Som følge af de målte DMS-koncentrationer i samlevandet ved de første analyser i 2018, blev de to sydligste af indvindingsboringerne taget ud af produktion, hvilket resulterede i lavere indhold af DMS i samlevandet (0,10-0,22 µg/L). Dette fald i DMS-koncentrationer fanges også i modellen. Fra 2023 modelleres der igen med indvinding fra alle fire boringer og med en årlig indvinding svarende til den gældende tilladelse. Dette medfører en simuleret øget DMS-koncentration (fra 0,2 µg/L i "tilgængelig viden" scenariet til 0,8 µg/L i "worst case" scenariet). Koncentrationen i samlevandet aftager herefter gradvist, men kildepladsen vil være påvirket af DMS i mange år fremadrettet. I "tilgængelig viden" scenariet er koncentrationen i samlevandet under 0,1 µg/L fra midten af 2040'erne, i "bedste bud" scenariet betyder frigivelse af tilbageholdt DMS, at koncentrationen først er under 0,1 µg/L i slutningen af 2060'erne, mens de højere kildestyrker i "worst case" scenariet betyder, at koncentrationen når under 0,1 µg/L i starten 2070'erne.



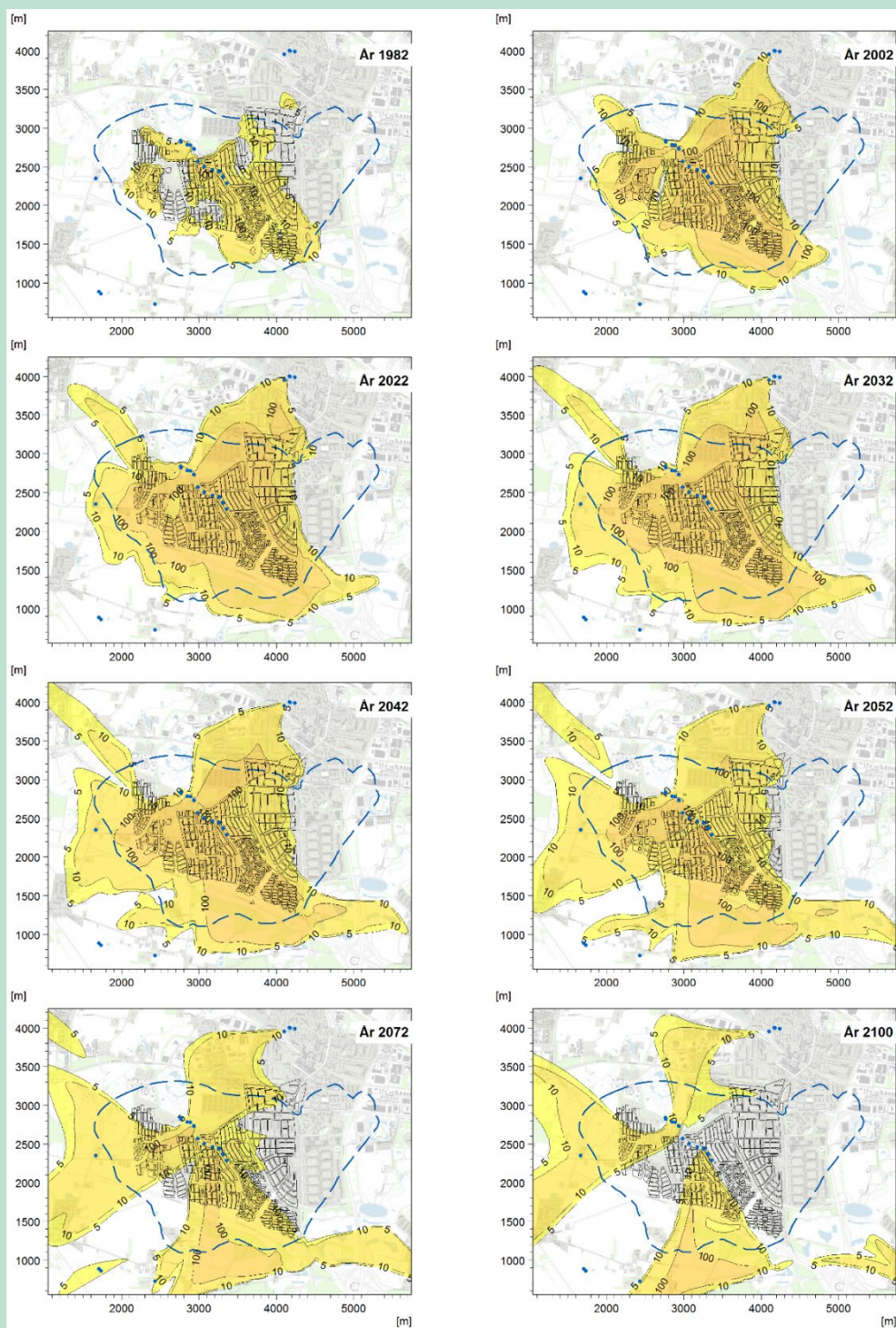
FIGUR 80. Modelleret varighed af DMS i samlevandet på Kilde XI.

Den simulerede udbredelse af DMS i kalkmagasinet fra 1982 til 2100 er vist for "worst case" scenariet i Figur 82, for "tilgængelig viden" scenariet i Figur 83 og for "bedste bud" scenariet i Figur 84. I alle tre scenarier ses allerede i 1982 en påvirkning af kalkmagasinet under de kortlagte områder, som indgår i kildestyrkeberegningerne, jf. Figur 79. Med tiden ses en spredning af DMS fra kildeområderne mod både nord, syd og øst, som følge af grundvandspotentialet. Området, der påvirkes, er i store træk ens i de tre scenarier, mens koncentrationen varierer

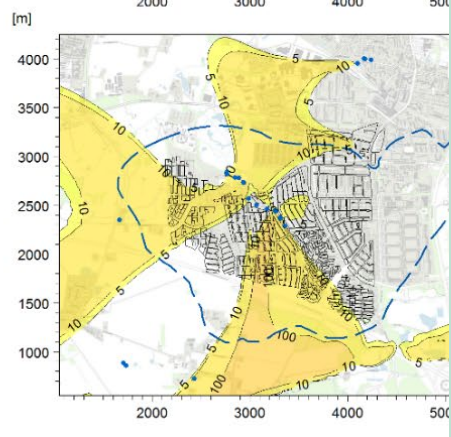
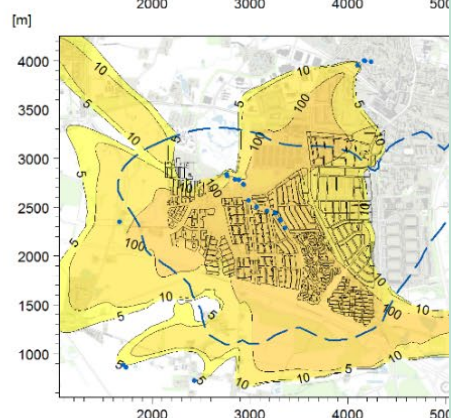
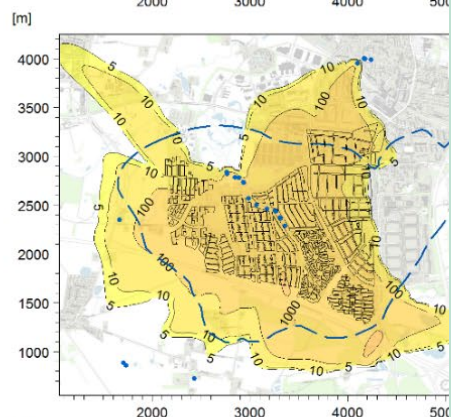
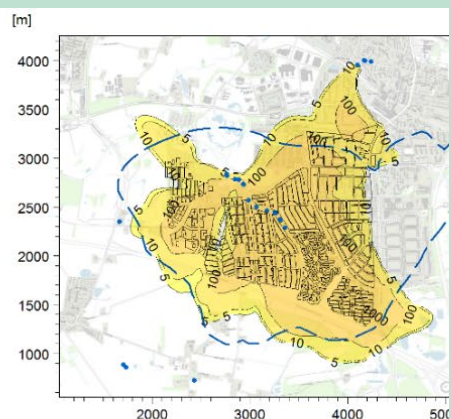
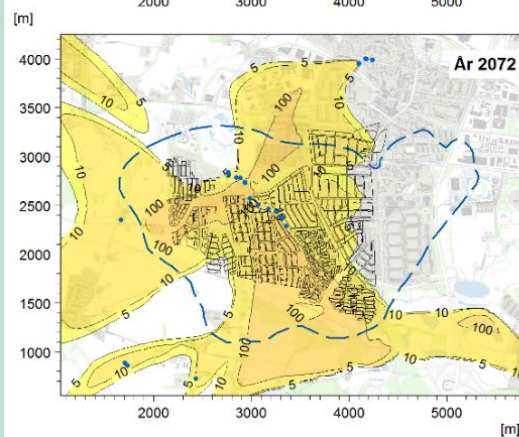
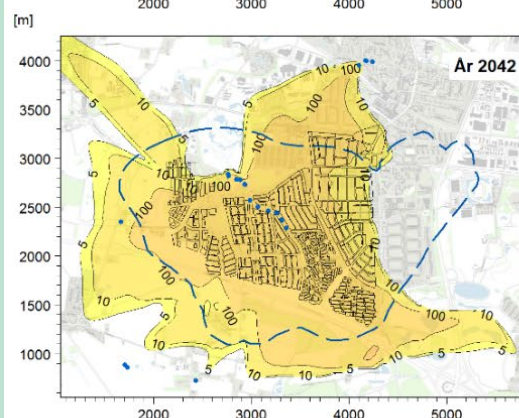
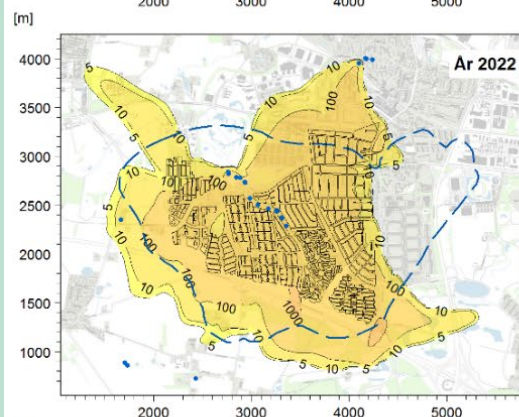
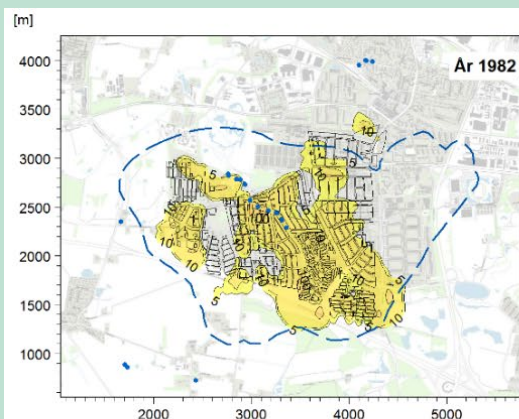
mellem scenarierne. I år 2100 simuleres fortsat en påvirkning af kalkmagasinet i alle tre scenarier, om end udbredelsen af områder med DMS samt koncentrationen er aftagende.



FIGUR 81. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet i "Worst Case"-scenariet. Koncentrationen er angivet i enheden $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (svarende til ng/l) og repræsenterer middel for den modellerede del af kalkmagasinet, dvs. de øverste 50 meter.



FIGUR 82. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet i "Tilgængelig viden" -scenariet. Koncentrationen er angivet i enheden $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (svarende til ng/l) og repræsenterer middel for den modellede del af kalkmagasinet, dvs. de øverste 50 meter.



FIGUR 83. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet i "Bedste bud" -scenariet. Koncentrationen er angivet i enheden $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (svarende til ng/l) og repræsenterer middel for den modellerede del af kalkmagasinet, dvs. de øverste 50 meter.

10.3 Modellering af varighed på Havdrup Kildeplads

Varigheden af DMS-forureningen på Havdrup Kildeplads er modelleret med det opstillede hydrologiske modelkoncept for perioden 1973-2100. Ved jordbrugslokaliteten ved Havdrup er der, som beskrevet i afsnit 5.2.1, registreret dyrkning af flere forskellige frugt- og bærsorter, som – foruden bybebyggelsen – indgår i kildestyrkeberegningerne for området. Med udgangspunkt i viden indsamlet i FungiSource-projektet er der, ligesom for Kilde XI, opstillet tre modelscenarier for Havdrup Kildeplads (Tabel 32):

- Worst case
- Tilgængelig viden
- Bedste bud

Tabel 32. Oversigt over væsentlige faktorer til kildestyrkeberegninger fra bær- og frugtavl i de tre forskellige modelleringsscenarier. Tilsvarende faktorer for bebyggelse, også anvendt for bebyggelse omkring Havdrup Kildeplads, ses i Tabel 31.

Faktor	Worst Case	Tilgængelig viden	Bedste bud
Nedsat anvendelse af sprøjtemidler (1997-2002)	-	45%	45%
Molær omregningsprocent af "aktivt" tolylfluorid til DMS	35,8	35,8	35,8
Andel af tolylfluorid, der omdannes til DMS	100%	50%	50%*
Resterende DMS efter nedbrydning i overjord	100%	70%	70%
Forsinket udvaskning	-	-	Lineær aftagende over 20 år.

* De fastholdte 50% i overjorden inkluderes i "bedste bud" scenariet, hvor den fastholdte mængde udvaskes lineært over 20 år (forsinket udvaskning).

Som baggrund for selve modelleringen gennemgås i de næste afsnit, hvor meget DMS der kan forventes at nedsive fra de øverste jordlag under forskellige afgrøder. Først gennemgås den viden, vi har indsamlet om dyrkningsmetoder inklusive sprøjtningsfrekvenser og dernæst de antagelser og forsimplinger, der ligger til grund for kildestyrkeestimerne.

10.3.1 Etablering af kulturer og sædskifte i frugt- og bærproduktion samt Euparen-sprøjtning fordelt på kulturer

I dette afsnit beskrives hvor ofte og i hvilken dosis og frekvens tolylfluorid har været anvendt i frugt- og bærproduktionen. Disse informationer er vigtige for at kunne anslå kildestyrker til modellering af DMS-udvaskningen fra frugtplantager, marker med buskfrugt eller jordbærmarker. Maren Korsgaard (Institut for Plante- og Miljøvidenskab) oplyste, at jordbær typisk dyrkes 3-4 år på samme mark. Etableringstiden er 1 år og man høster typisk 2 år på marken. Tidligere høstede man ofte 3 år. Euparen blev brugt mod gråskimmel, så det blev typisk kun anvendt i høstårene. Man anbefaler mindst 4-6 års pause inden man bruger marken til jordbær igen. Buskfrugt dyrkes typisk 12-15 år på samme mark. Derefter kan man rydde den eller klippe buskene helt ned og begynde forfra med de samme buske. Etableringstiden er 3-4 år, længst for ribs. Igen vil Euparen typisk være blevet brugt i høstårene, som jo så er 8-11 år. Man anbefaler ikke helt så lang en dyrkningspause inden genplantning, måske et par år. Dan Haunstrup (HortiAdvice) oplyste, at i sædskiftet for solbær, ribs (og stikkelsbær) var det ikke usædvanligt

at man faktisk plantede solbær efter solbær altså uden et sædskifte. Det afhang af, om der var jord nok i området, og om der var styr på ukrudtet i den gamle mark. For jordbær afhænger sædskifte også af tilgangen. Nogle steder dyrkes der jordbær igen efter bare 3 jordbærfrie år andre steder går der 20 år. Dan Haunstrup vurderer, at der som gennemsnit har været 5 jordbærfrie år. Selve jordbæravlen sættes til 1 etableringsår og 3 plukkeår. Man ville normalt ikke bruge Euparen i etableringsåret. For moreller går der 1-2 år efter plantning før der plukkes første gang, mens der i surkirsebær går 3-4 år. Træerne skulle tidligere stå længere tid, før man høstede på dem. Måske skal der derfor lægges et år til begge kategorier. Men om man i de første plukkeår vurderede det nødvendigt at sprøjte, eller om det først var når træerne blev større, vides ikke ifølge Dan Haunstrup.

Den vigtigste kilde til informationer om dosering og anvendelse er Euparen Multi's brugsanvisning (Bilag 1). Det er ikke lykkedes at finde brugsanvisninger for andre tolylfluamid-produkter. Brugsanvisningen for Euparen indeholder dels en tabel med maksimale antal behandlinger per år fordelt på kulturer, dels en beskrivelse af, i hvilke vækststadier sprøjtning anbefales. Da Euparen Multi er et ikke-systemisk middel, anbefales at dække ny vækst ved gentagne sprøjtninger.

Æbler og pærer sprøjtes mod skurv i stadiene grøn spids, fuld blomst, blomsterfald, august og 14 dage før høst med en dosis på 2,0 kg Euparen/ha. De foreslåede sprøjtninger i æbler og pærer løber op i 6 gange per år, hvilket er mere end de 4, der er beskrevet i brugsanvisningens maksimale anvendelse pr. år.

Buskfrugt sprøjtes mod gråskimmel i åben blomst med en dosis på 3,0 kg Euparen/ha. Jordbær sprøjtes mod gråskimmel ved begyndende blomstring, 20% blomstring, 50% blomstring og 80% blomstring med en dosis på 3,0 kg Euparen/ha. Afstanden mellem sprøjtningerne bør ikke overstige 5-7 dage. Virkningen mod jordbærsortråd forbedres ved også at sprøjte lige inden blomstringen og på udløberne lige efter plukning. Det øger virkningen mod gråskimmel at veksle med Teldor WG 50 (20% blomstring og 80% blomstring).

Planteaviskonsulent Maren Korsgaard har givet følgende oplysninger: "Man betragtede Euparen som noget fuldstændigt harmløst og sprøjtede, som jeg husker det, hver anden-tredje dag med det i jordbærrene i regnvejrsperioder." Sprøjtetfrekvenser kan derfor i våde somre have været højere end angivet i brugsanvisningen.

Planteaviskonsulent Dan Haunstrup og pensionerede kolleger har givet følgende oplysninger: "Det gennemsnitlige antal gange man brugte Euparen i kernefrugt var nok 4 gange især i den senere periode, hvor det var godkendt. I starten var der andre midler, som var billigere, derfor tog det lidt tid før brugen af Euparen kom op på 4 gange. Euparen blev kun sjældent brugt i moreller/surkirsebær, så her er antallet jo tydeligvis under 1 pr år. I jordbærrenes plukkeår vil jeg tro, at man ville bruge Euparen 2 måske 3 gange pr. sæson. Man havde jo også Daconil og Rovral at bruge dengang". De vurderer derudover, at for solbær og ribs brugte man i gennemsnit Euparen én gang om året.

Sprøjtetfrekvenser for fungicider i jordbær er rapporteret for seks jordbæravlere for perioden 1998-2000 af Lindhart m.fl. (2003). Det faktiske antal Euparen-sprøjtninger per år for de seks avlere (

Tabel 33) var betydeligt lavere end angivet i Euparens brugsanvisning, men svarer fint til de meget lave tolylfluamid-salgstal i netop disse år. Det samlede antal sprøjtninger med fungicider svarer på den anden side til det anbefalede antal i Euparens brugsanvisning. Ifølge rapporten blev Euparen anvendt på dispensation i årene 1999 og 2000, men der foreligger ikke oplysninger om forbud/mangel på godkendte produkter i oplysningerne fra Miljøstyrelsen for produkter med tolylfluamid som aktivstof.

Tabel 33. Behandlingsindeks (sprøjtninger per år) for jordbær. Gennemsnit for seks avlere i perioden 1998-2000 (bearbejdet efter Lindhardt m.fl. 2003). Det fremgår ikke, hvor repræsentative de seks avlere vurderedes at være, eller hvor stor variationen var.

	Fungicider	Euparen Multi
1998	6,4	1,4
1999	5,3	2,8
2000	4,8	1,3

For nyligt er der publiceret data for anvendelse af tolylfluamid og udvaskning af DMS fra en tysk forsøgsplantage for perioden 1993-2006 (Herrmann og Sur, 2021). De årlige doser afveg betydeligt fra de danske data. De forskellige doseringer og sprøjtfrekvenser er opsummeret i Tabel 34.

Tabel 34. Oversigt over sprøjtninger med Euparen Multi per år og årlig dosis aktivstof per ha per år fordelt på kulturer.

	Euparen Multi brugsanvisning		HortiAdvice.	Herrmann og Sur, 2021
	Euparen dosering (kg/ha)	Frekvens og årlig dosis	Frekvens og årlig dosis	Årlig dosis (kg/ha)
Æbler	2,0	2–(3) sprøjtninger =4–(6) kg/ha	4 sprøjtninger =4 kg/ha	1,5
Pærer	2,0	4–(6) sprøjtninger =4–(6) kg/ha	4 sprøjtninger =4 kg/ha	1,5
Kirsebær	-	Ikke godkendt	<1 sprøjtning	3,0
Ribs	3,0	2 sprøjtninger =3 kg/ha	1 sprøjtning =1,5 kg/ha	5,0
Solbær	3,0	2 sprøjtninger =3 kg/ha	1 sprøjtning =1,5 kg/ha	5,0
Brombær	3,0	4 sprøjtninger =6 kg/ha	-	-
Hindbær	3,0	4 sprøjtninger =6 kg/ha	-	-
Jordbær	3,0	(4)–5 sprøjtninger =(6)–7,5 kg/ha	2–3 sprøjtninger =3–4,5 kg/ha	6,0

10.3.2 Beregnede kildestyrker ved Havdrup Kildeplads

De forskellige områder, der bidrager til kildestyrkemodellen, er fremhævede i Figur 85. For bybebyggelsen er der fokuseret på de fire største byområder opstrøms Havdrup Kildeplads; Havdrup, Gadstrup, Snoldelev og Gammel Havdrup. Fordelingen af bebyggelsen i disse byer er vist i forstørret udgave i kortudsnit A-D i Figur 85 og beskrevet nærmere i næste afsnit. I bidraget fra frugt-/bæravlen er der fokuseret på tre områder, hhv. nord, syd og øst for Havdrup by. De tre områder er udvalgt på baggrund af udtræk fra Conterra Aps og fly-/ortofotos, som beskrevet i 5.2.1. Kildestyrken for bær- og frugtavl er gennemgået nærmere i de følgende afsnit.



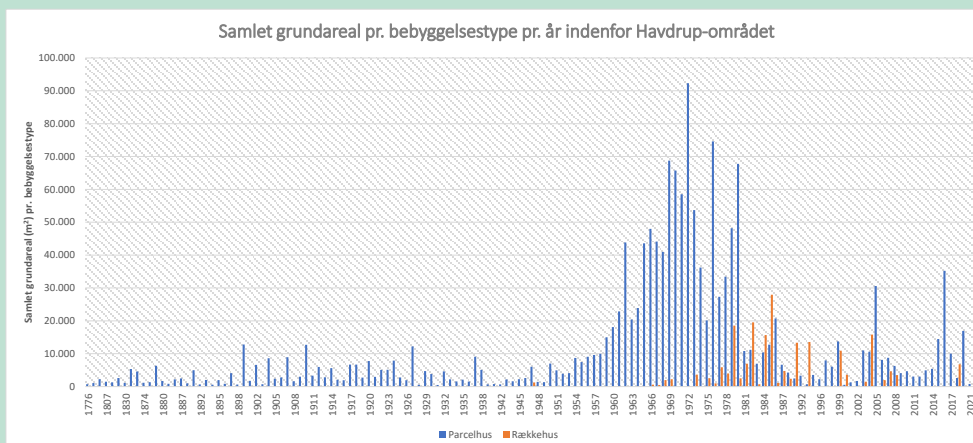
FIGUR 84. Oversigtskort over de forskellige bidrag, hhv. bybebyggelse og frugt-/bærravl, til kildestyrkemodellen for lokaliteten ved Havdrup. I området er der udbredt jordbrug, hvorfor bidrag fra bybebyggelse er fokuseret på de fire største byområder opstrøms Havdrup Kildeplads. Bebyggelsesfordelingen i de fire byområder er fremhævet i kortudsnit (A-D). Intensiteten i farven og kombinerede farver på markerne med frugt-/bærravl skyldes skiftende afgrøder (æble/solbær, nord for Havdrup) eller overlap af jordbærravl med forskellige dyrkningsperioder (syd og øst for Havdrup).

Kildestyrker fra træarealer

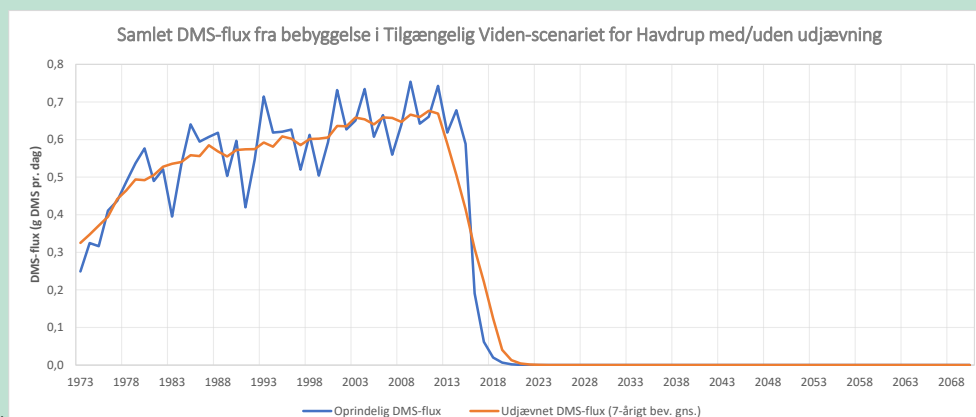
På samme måde som for lokaliteten ved Kilde XI, er kildestyrken for DMS fra bebyggelse ved Havdrup og omegn beregnet ved hjælp af en kombination af data fra matrikelkort, BBR og funktionen for DMS-kildestyrken fra bebyggelse.

I oplandet til Havdrup er der inkluderet to bygningstyper; parcelhuse og rækkehuse. Byudviklingen i de fire byer; Havdrup, Gadstrup, Snoldelev og Gammel Havdrup er foregået over en lang årrække fra 1700-tallet til i dag, men med et klart byggeboom i årene fra 1960-1980 jf. Figur 86. Bebyggelsen ved Havdrup er blevet grupperet direkte på baggrund af data om bygningstype og byggeår fra BBR fremfor den yderligere gruppering, som det blev gjort ved Kilde XI. Dette skyldes bl.a. at udstykningen af områder i Havdrup og omegn er sket mere gradvist og mere spredt end ved Kilde XI. Resultatet er 172 unikke polygoner for bebyggelse, der er kategoriseret på baggrund af bygningstype og byggeår, f.eks. parcelhuse opført i 1972.

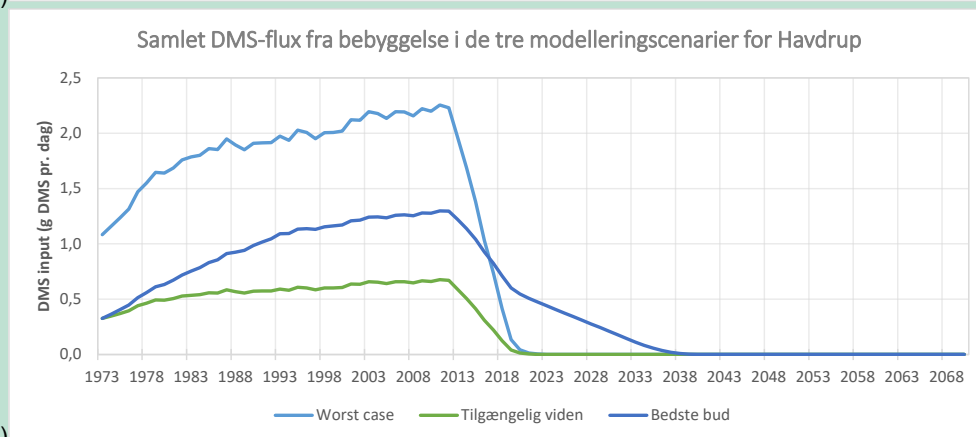
På trods af den øgede detaljeringsgrad af byggeår er der også for Havdrup indlagt en udjævning af DMS-fluxen med et glidende gennemsnit over en 7-årig periode, se Figur 87. Dette er sket for at minimere udsving på baggrund af antagelsen om genbehandling hvert 8. år.



FIGUR 85. Fordelingen af samlet grundareal pr. bebyggelsestype pr. år indenfor Havdrup-området. Fordelingen viser tydeligt resultatet af et byggeboom i årene fra 1960-1980.



a)



b)

FIGUR 86. a) Sammenligning af den samlede DMS-flux fra bebyggelse i Tilgængelig Viden-scenariet for Havdrup med og uden udjævning (7-årigt bevægeligt gennemsnit). b) Tidserier over den samlede DMS-flux fra bebyggelse i de tre modellerings-scenarier for Havdrup.

Tidserierne for DMS-flux'en fra bebyggelse i de forskellige modellerings-scenarier for Havdrup er vist i Figur 87b. "Worst case" scenariet og "tilgængelig viden" scenariet følges ad i udvikling,

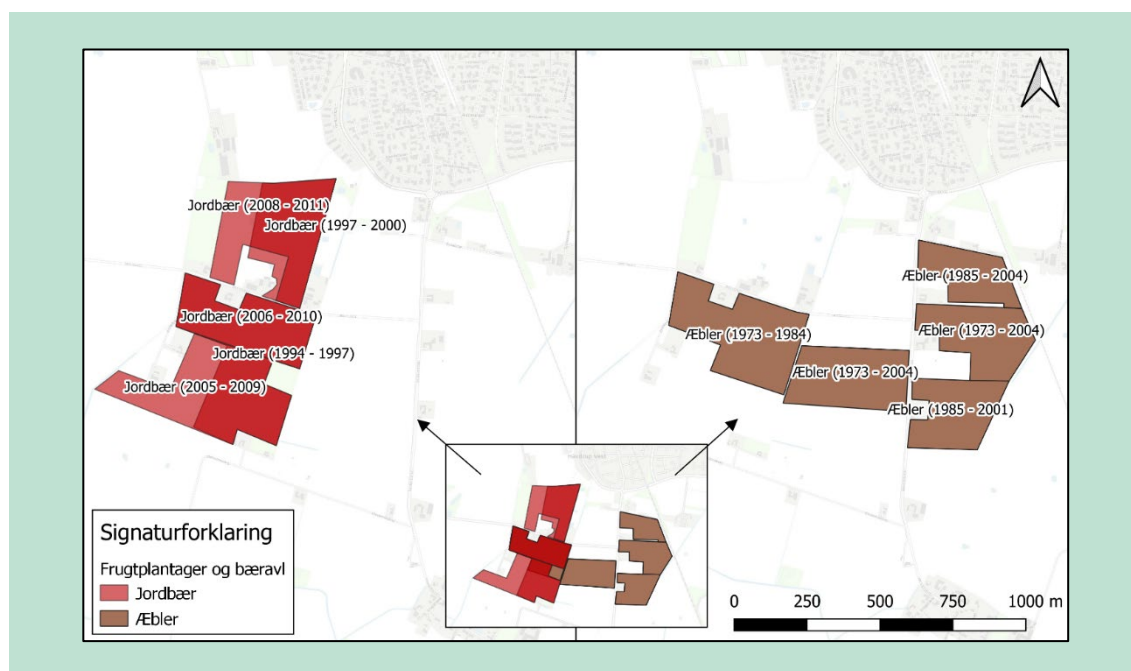
men med den forskel at flux'en i "tilgængelig viden" scenariet udgør 30% af "worst case" scenariet. "Bedste bud" scenariet lægger sig i midten af de to andre scenarier. Her er udviklingen anderledes i og med, at det antages, at der opbygges en pulje med DMS i overjorden, som langsomt udvasker lineært over 20 år. Dermed fortsætter udvaskningen af DMS fra overjorden til grundvandet også væsentligt længere end i de to andre scenarier.

Kildestyrker fra bær- og frugtavl

Med udgangspunkt i fremgangsmåden beskrevet i afsnit 5.2.1 er der identificeret i alt 37 markarealer, hvor der er dyrket enten æbler, kirsebær, solbær eller jordbær. Arealerne, der er afgrænset til tre områder, er alle vist i Figur 85 og gennemgået nærmere i nærværende afsnit.

Område, Havdrup Syd

Syd for Havdrup by er der identificeret flere markarealer, hvor der har været dyrket hhv. jordbær og træfrugt løbende igennem perioden 1973-2011, se Figur 88. Udbredelse, etableringsår og slutår for produktionen er anslået på baggrund af fly- og ortofotos. For arealerne med jordbær er der i Conterras udtræk over ansøgt hektarstøtte tilkendegivet produktion af jordbær, der kan underbygge observationerne fra fly- og ortofotos, mens der for arealerne med træfrugt ikke er nogen registreringer i Conterras udtræk. Det er dog tydeligt på fly- og ortofotos, at der på disse arealer dyrkes en form for træfrugt. På grund af manglende viden er det antaget, at der er tale om æbleplantager. Summeret op er der samlet registreret ca. 35 hektar med æbleplantager og 45 hektar med jordbærproduktion i perioden 1973-2011.

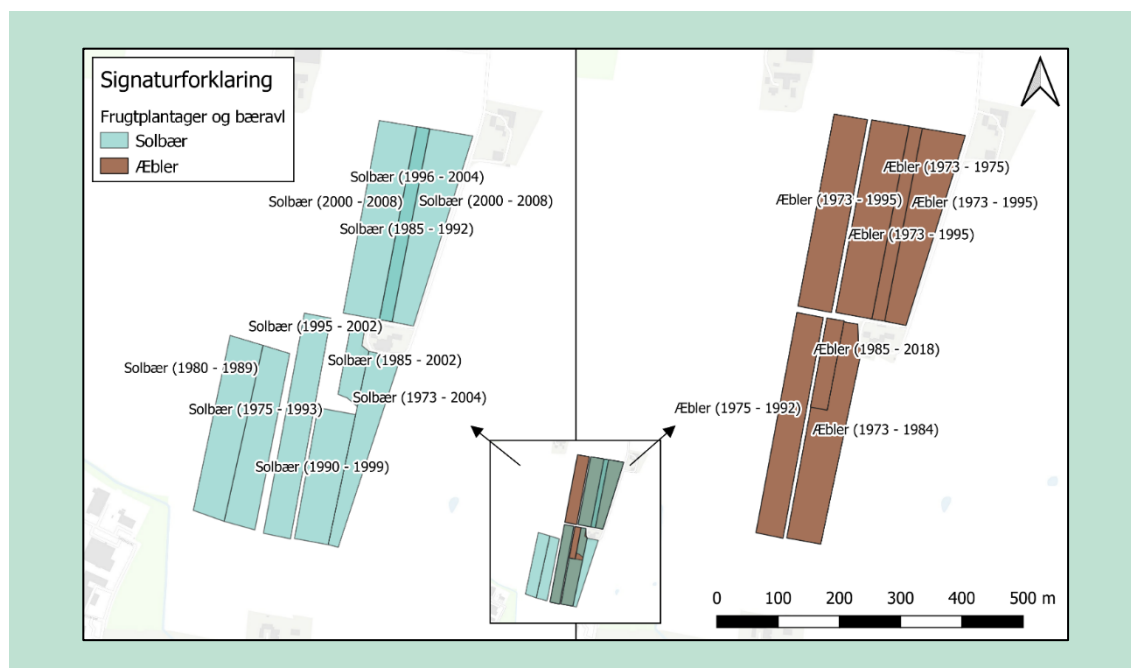


FIGUR 87. Oversigtskort over markarealer med dyrkning af hhv. jordbær og træfrugt (antaget til æbler) i området syd for Havdrup by. Årstal for produktion er angivet på baggrund af gennemgang af flyfotos/ortofotos. Der er overlap mellem flere markarealer i det vestligste af området pga. sædskifte igennem perioden.

Område, Havdrup Nord

Nord for Havdrup by er der påvist et område med markarealer, hvor der har været dyrket hhv. solbær og æbler løbende igennem perioden 1973-2018, se Figur 89. Udbredelse, etableringsår og slutår for produktionen er anslået på baggrund af fly- og ortofotos. I udtrækket fra Conterra fremgår områderne med angivelse af produktion af hhv. solbær og æbler, hvorfor disse afgrøder er brugt i kildestyrkeberegningerne. Summeret op er der samlet registreret ca.

12,5 hektar med solbærproduktion og ca. 10,5 hektar med æbleplantager i perioden 1973-2018.



FIGUR 88. Oversigtskort over markarealer med dyrkning af hhv. solbær og æbler i området nord for Havdrup by. Årstal for produktion er angivet på baggrund af gennemgang af flyfotos/ortofotos. Der er overlap mellem flere markarealer i området pga. sædskifte igennem perioden.

Område, Havdrup Øst

Lige øst for Havdrup Kildeplads, ca. 2,5 km øst for Havdrup by, er der registreret et større område, hvor der har været dyrket primært jordbær, men også solbær og kirsebær igennem perioden fra 1973 og frem til i dag, se Figur 8. Udbredelse, etableringsår og slutår for produktion for de enkelte markarealer er anslået på baggrund af fly- og ortofotos. I udtrækket fra Conterra fremgår flere af markarealerne desuden angivet med jordbærproduktion, mens interviewundersøgelser udført af WSP for Region Sjælland (Stella Agger og Nanette Christiansen, Region Sjælland, personlig kommunikation) har suppleret med information om produktion af hhv. jordbær på marken umiddelbart sydøst for den østlige ende af Havdrup Kildeplads (Jordbær (1995-2010)), samt markarealerne med solbær og kirsebær. Summeret op er der samlet registreret ca. 98 hektar med jordbæravl, ca. 6 hektar med kirsebærplantage og ca. 4 hektar med solbærproduktion i perioden 1973-2020.

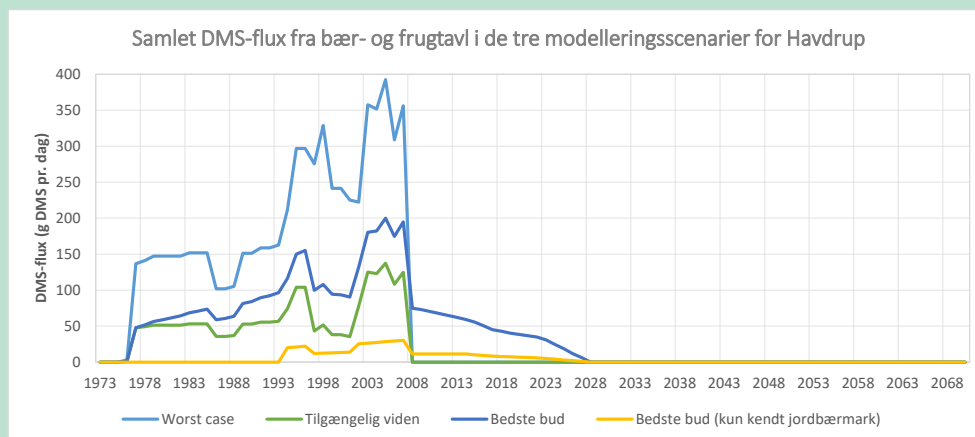
Blandt jordbærmarkerne er der to, hvor der er registreret omdrift med jordbær indenfor markarealet – og dermed skal tilskrives en anden kildestyrke jf. Bilag 11. Dette er de to arealer med jordbærproduktion i mere end 5 år i træk, hhv. marken sydøst for den østlige ende af Havdrup Kildeplads (Jordbær (1995-2010)) og den østligste mark, tæt ved kirsebær- og solbærarealet, (Jordbær (2009-2020)). Den sidste er dog ikke relevant ift. DMS, da dyrkning af jordbær foregik efter ophør af brug af tolylfluorid i jordbruget.

Samlet kildestyrke fra bær- og frugtavl

Tidserierne for DMS-flux'en fra de udvalgte markarealer i de tre modelleringsscenarier for Havdrup er vist i Figur 90. "Worst case" scenariet og "tilgængelig viden" scenariet følges ad i udvikling, men med den forskel at flux'en i "tilgængelig viden" scenariet udgør ca. 31% af "worst case" scenariet. "Bedste bud" scenariet fordobler det samlede input af DMS til grundvandet i forhold til "tilgængelig viden" scenariet, og udgør således ca. 62% af "worst case" scenariet. Her er udviklingen dog anderledes i og med, at der opbygges en pulje med DMS i overjorden,

som langsomt udvasker lineært over 20 år. Dermed fortsætter udvaskningen af DMS fra overjorden til grundvandet også væsentligt længere end i de to andre scenarier.

Herudover er der på Figur 90 vist den beregnede DMS-flux, hvor der kun indgår den undersøgte jordbærmark sydøst for Havdrup Kildeplads ("jordbær (1995-2010)" på Figur 8). Fluxen er beregnet som i "bedste bud" scenariet. DMS-flux'en i dette scenarie udgør samlet 7% af "worst case" scenariet, og strækker sig kun over årrækken, hvor marken er aktiv + de 20 år med efterfølgende udvaskning fra jordpuljen. Alt i alt en periode fra 1995-2027.



FIGUR 89. Tidserier over den samlede DMS-flux fra de udvalgte markarealer i de modelleringsscenarier for Havdrup samt alene fra den undersøgte jordbærmark ("jordbær (1995-2010)" på Figur 8).

10.3.3 Diskussion af antagelser for mark-kildestyrker

Antagelse: Alt tolylfluamid ender i jordmiljøet og omdannes straks til DMS. Denne antagelse anvendes i worst-case scenarierne, men er sandsynligvis ikke korrekt. I jorden omdannes tolylfluamid hurtigt til DMST (N,N-dimethyl-N'-p-tolylsulphamid (typisk DT50 = 1,8 dage ifølge PPDB), som også omdannes forholdsvis hurtigt (typisk DT50 = 3,5 dage ifølge PPDB, hvilket passer fint med vores resultater (kapitel 9.1.2)), sandsynligvis til DMS. Vores laboratorieforsøg (Figur 64) har dog også vist, at kun ca. 50% (på molbasis) af den tilsatte tolylfluamid blev omdannet til DMS. I "tilgængelig viden" scenarierne reduceres kildestyrkerne derfor med faktor 0,5. De resterende ca. 50% af massebalancen kan muligvis udvaske som DMS på et senere tidspunkt (se diskussion i kapitel 12.5), hvorfor vi inkluderer modelkørsler med "tilgængelig viden" scenarier, men hvor det resterende stof udvasker som DMS over 20 år (såkaldt "bedste bud" scenarier).

En del tolylfluamid vil optages i planterne, inden det kan nedvaskes til jordmiljøet, mindst i jordbær, hvor der er meget åbent jord mellem rækkerne, og mest i kernefrugt og kirsebær, hvor der er et stort bladareal per jordareal. Tolylfluamid er dog ifølge Euparen Multis brugsanvisning (Bayer, Bilag 1) et ikke-systemisk fungicid, hvilket betyder, at det kun i mindre grad optages og transporteres i planterne og fortrinsvis ligger som en udvendig hinde. Det optagne tolylfluamid omdannes til 4-hydroxymethyl-DMST-glucoside og i mindre grad til 2-hydroxyphenyl-DMST-glucoside (PPDB) samt en række mindre betydende DMST-derivater (FAO, ukendt årstal). Disse stoffer må formodes at ende i jordmiljøet ved løvfald bortset fra den andel, der fjernes ved høst af frugter/bær. Plantemetabolitterne har alle en fri $\text{SO}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ -gruppe (FAO, ukendt årstal) ligesom DMST og må derfor formodes at omdannes til DMS. Optagelse i bladmassen af tolylfluamid vil dog forsinke DMS-udvaskningen, hvilket der delvist tages højde for i "bedste bud"-scenarierne, hvor udvaskningen fra overjorden aftager lineært over 20 år. Optag og metabolisme af tolylfluamid i planterne vil også øge sandsynligheden for, at tolylfluamid indbyg-

ges i jordens humus efter løvfald. Vi har dog ikke data til at kunne tage højde for denne proces. Der kan muligvis også være et mindre DMS-optag i planterne gennem rødderne, men polære stoffer kan generelt ikke passere frit over røddernes endodermis og følger derfor ikke passivt med transpirationsstrømmen. Der er derfor ikke taget højde for passivt optag i planterne.

På planterne og på jordoverfladen kan der forekomme fotonedbrydning. Tolyfluanid fotonedbrydes til DMST, der yderligere kan fotonedbrydes med DMS som hovedprodukt (Cai m.fl., 2021, fotonedbrydning i vand), eller evt. udvaskes til jordmiljøet, hvor det omdannes til DMS. Der findes ikke estimater for DMS' foto-stabilitet (ECHA 2016). Tolyfluanids fordampning fra planterne eller jordoverfladen formodes at være af begrænset betydning, da tolyfluanid har et lavt damptryk på 1.5×10^{-6} mm Hg ved 20 °C (PubChem). Det kan dog ikke udelukkes, at der sker et mindre tab ved fordampning.

Antagelse: DMS binder ikke til overjorden/grundvandssedimenterne, dvs. fuld mobilitet.

Sandsynligvis korrekt idet DMS' binding til jorden er så lille, at den ikke kan bestemmes (ECHA, 2016), hvilket bekræftes i vores laboratorieforsøg med forskellige jorde fra forsøgsslokaliteterne (kapitel 9.4). Som diskuteret i afsnit 8.2.2 og kapitel 12.5 tyder vores feltdata på, at langt fra alt DMS udvaskes umiddelbart efter sprøjtning og at en fraktion af DMS dannes og/eller udvaskes over flere årtier fra de øverste jordlag. F.eks. finder vi DMS over grænseværdien i dræn placeret i umættet zone i ca. 1 m's dybde i den tidligere jordbærmark ved Havdrup. Et andet eksempel, der understøtter denne observation, er, at i landovervågningens boring DGU nr. 165.285 blev der i 2021 detekteret 2,4 µg/L i det øvre grundvand 5 m under terræn (Jupiterdatabasen, www.geus.dk). Boringen er placeret i en kernefrugtplantage, som sandsynligvis kun blev sprøjtet med tolyfluanid i perioden 2005-2006 og alligevel udvaskede der 2,4 µg/L 15 år efter sprøjtningerne.

Hvis der forekommer en forsinket dannelse af DMS, vil dette have stor betydning for varigheden, og vi har derfor indført modelkørsler, hvor de resterende 50% udvasker lineært over 20 år ("bedste bud"-scenarier). En mekanisme, der leder til forsinket dannelse, vil sandsynligvis kunne ske på alle jordtyper. Samtidig kan DMS i lerjorde sandsynligvis diffundere fra makroporer ind i lermatricen, hvilket vil give en forsinkelse mellem tolyfluanidsprøjtning og DMS-udvaskning til det dybere grundvand samt en langsommere transport i lerede sedimenter. Selvom dette muligvis kunne være en medvirkende årsag til den observerede forsinkede ned-sivning, har vi ikke taget højde for en sådan eventuel forsinkelse i kildestyrkeberegningerne.

Antagelse: Ingen omsætning af DMS i jorden eller grundvandet. Denne antagelse anvendes i worst-case scenariet, men er sandsynligvis forkert. På den ene side er DMS' typiske DT50 i pløjelaget opgivet til 699 dage ved 20 °C og omregnet til 1325 dage ved 12°C af ECHA (2016), hvilket i praksis svarer til stort set ingen omsætning i overjorden i den forholdsvis korte periode, der går fra dannelse af DMS til udvaskning fra overjorden. Men på den anden side viser nedbrydningsforsøgene (kapitel 9.1), at der i nogle jorde kan forekomme en betydelig omsætning af DMS i overjorden, hvilket bekræfter lignende resultater rapporteret af Dalkmann m.fl. (2012) og upublicerede nedbrydningsforsøg af rapporteret i Herrmann og Sur (2021). I scenarierne "tilgængelig viden" og "bedste bud" antages det derfor, på baggrund af simuleringer af betydningen af de observerede nedbrydningsdata (se kapitel 10), at i gennemsnit 30% af det dannede DMS nedbrydes igen i overjorden, inden det udvasker. Under grundvandsbetingelser var omsætningen ikke-målbart (kapitel 9.1), hvorfor det i modellerne antages, at DMS ikke omsættes efter udvaskning fra rodzonen.

Antagelse: Færre sprøjtninger i jordbær i 1997-2002. Dette er baseret på faktiske sprøjtninger hos 6 jordbæravlere (1,8 euparensprøjtninger/år, data for 1998-2000, Lindhard m.fl., 2003) samt betydeligt mindre salg af tolyfluanid i 1997-2002 (Miljøstyrelsens salgsstatistik, Figur 38). På baggrund af de faktiske sprøjtninger hos jordbæravlerne anslås kildestyrken at have været

reduceret til 45% i perioden 1997-2002, hvilket er mindre end indikeret af faldet i salgsstatistikken. De faktiske sprøjtninger er her vægtet højere end salgsstatistikken, idet man fra statistikken ikke kan adskille variationen i de forskellige anvendelser (sprøjtemiddel, træbeskyttelse osv.). I varierende grad kan der også i andre år have været anvendt alternativer til Euparen f.eks. Teldor, Rovral og Daconil. I "worst case" scenarierne antages uændret sprøjtepraksis i disse år, hvorimod sprøjtefrekvenserne i "tilgængelig viden" og "bedste bud" scenarierne reduceres med faktor 0,45 i perioden 1997-2002.

Forsimpling: Sprøjtefrekvenser i forskellige kulturer. Euparen sprøjtefrekvenser i forskellige kulturer, er baseret på information fra brugsanvisningen til Euparen Multi, interview med nuværende og pensionerede konsulenter fra HortiAdvice og Maren Korsgård fra KU Institut for Plante- og Miljøvidenskab, Afgrødevidenskab (afsnit 10.3.1). Det vurderes, at der kun sprøjtes med Euparen i høstår, dvs. der forventes ingen sprøjtning i etableringsår. Der kan være variation i sprøjtefrekvens fra år til år pga. varierende klima og tilgængelighed/pris af alternative fungicider, samt variation i sprøjtepraksis og dyrkningspraksis mellem forskellige frugt/bær producenter. Denne variation har ikke kunnet bestemmes, men vi har f.eks. talt med en jordbæravler, som opstartede konventionel jordbærproduktion i 1995, men udelukkende anvendte andre fungicider end Euparen.

Forsimpling: Sædskifte. Sædskifterne, etableringsperioder og høstperioder er baseret på estimaterne fra de danske planteavlskonsulenter. Sædskiftet i jordbær i den tyske forsøgsplantage (Herrmann og Sur, 2021) er meget anderledes end planteavlskonsulenternes estimater med op til 11 års konstant dyrkning af jordbær efterfulgt af korte sædskifter med ned til ét dyrkningsfrit år mellem jordbærrene. Hvis man nogle steder i Danmark har haft lignende dyrkningspraksis, kan kildestyrkerne fra disse marker have været betydeligt højere end anslået nedenfor.

Risiko for overestimering. På baggrund af ovenstående faktorer er det meget sandsynligt, at worst case kildestyrke-beregningerne i høj grad overestimerer de faktiske kildestyrker. Først og fremmest er DMS sandsynligvis i nogen grad omsat i overjorden inden udvaskning fra rodzonen. Desuden er der sandsynligvis i nogle år på nogle arealer anvendt andre fungicider end tolylfluamid i én eller flere sprøjtninger, specielt i perioden 1997-2002, hvor det samlede tolylfluamidsalg har været lavt, og hvor registrerede Euparen sprøjtefrekvenser har været lavere hos jordbæravlere. Derfor reduceres kildestyrken for jordbær i scenarierne "tilgængelig viden" og "bedste bud" i denne periode, men vi har ikke data til at vurdere effekten i andre år. Endelig har der været lokale forskelle i sprøjtefrekvens og dosis, hvilket jo tydeligt fremgår af ovenstående gennemgang af brugsanvisning, tyske data fra en forsøgsstation og interviews med de to plantekonsulenter (Tabel 34). I beregning af kildestyrker har vi baseret sprøjtefrekvenserne på en samlet vurdering af de tilgængelige informationer. I beregning af kildestyrker for jordbrugslokaliteten for scenariet "tilgængelig viden" reduceres kildestyrken med faktor 0,5, da det var denne fraktion af tolylfluamid, vi observerede blev omdannet til DMS i overjord (Figur 64) og faktor 0,7 pga. nedbrydning af DMS i overjorden (kapitel 10), dvs. i alt faktor 0,35.

I Bilag 11 vises eksempler på beregnede kildestyrker for forskellige afgrødetyper.

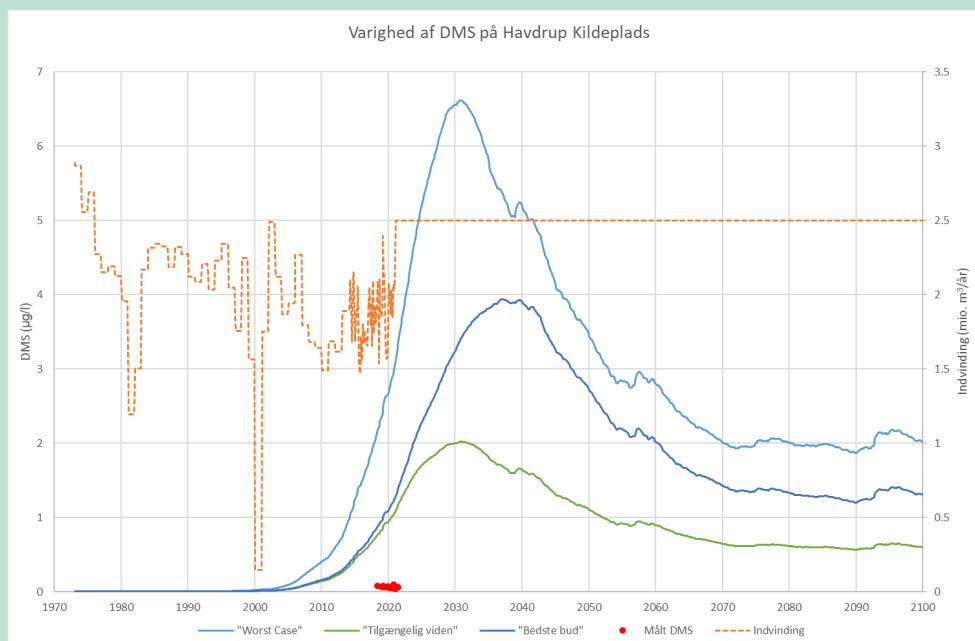
10.3.4 Resultat – varighed af DMS på Havdrup Kildeplads

Udviklingen i DMS-koncentrationen i oplandet til Havdrup Kildeplads er modelleret frem til 2100. Den målte koncentration i samlevandet fra kildepladsen er vist i Figur 91 sammen med modelresultaterne for de tre scenarier.

I "worst case" scenariet modelleres et gennembrud af DMS i samlevandet fra kildepladsen ($>0,01 \mu\text{g/L}$) i slutningen af 1990'erne, mens det modellerede gennembrud i de to andre scenarier først sker i midten af 2000'erne og således 20-30 år efter at DMS introduceres i model-

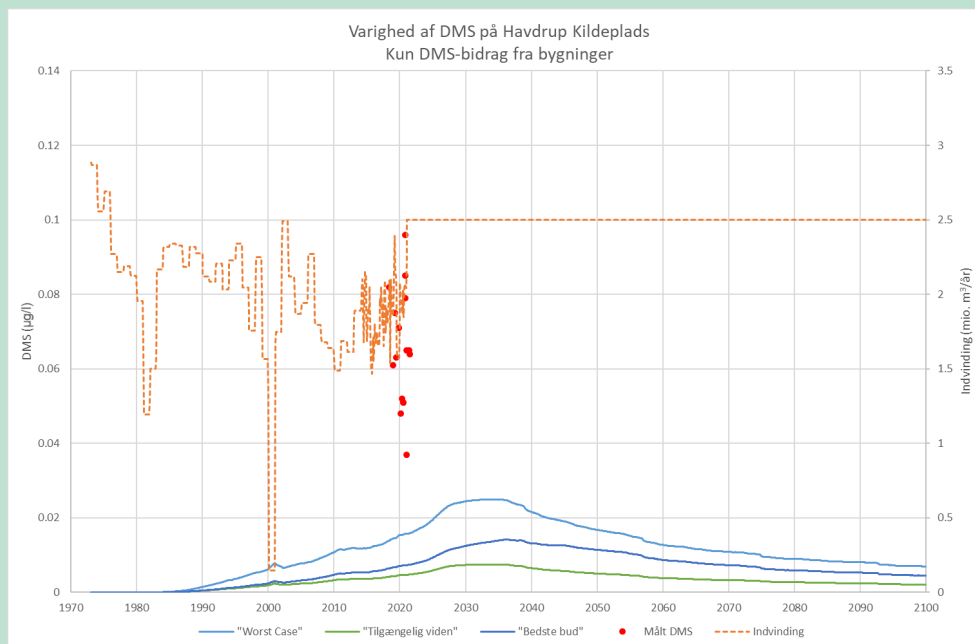
len i 1973 (både fra dele af bebyggelserne, samt fra flere plantager med frugttræer og bærbuske, jf. afsnit 7.13.1). Den første analyse af DMS i samlevandet fra Havdrup Kildeplads er fra 2018, hvor koncentrationen lå på 0,082 µg/L. Siden har koncentrationen svinget mellem 0,037 og 0,096 µg/L uden entydig stigende eller faldende tendens (dette ses tydeligere af Figur 92, hvor skalaen på y-aksen er en anden end på Figur 91). I alle tre scenarier modelleres markant stigende koncentrationer i denne periode (2018-2021) og de modellerede koncentrationer ligger betydeligt over de målte koncentrationer. I scenarierne "tilgængelig viden" og "bedste bud" simuleres koncentrationer, der stiger fra ca. 0,7 µg/L til ca. 1,4 µg/L (en faktor 15-20 højere end de målte koncentrationer). I "worst case" scenariet stiger koncentrationen fra 2,1 µg/L til 3,3 µg/L i perioden (en faktor 30 højere end de målte koncentrationer).

I alle tre scenarier simuleres en fortsat stigning i den kommende tid. I "worst case" scenariet og "tilgængelig viden" scenariet modelleres stigende koncentrationer af DMS i samlevandet frem til starten af 2030'erne, mens koncentrationen i "bedste viden" scenariet først toppe i slutningen af 2030'erne. Den simulerede koncentration af DMS falder herefter, men flader ud / er svagt aftagende, fra 2070'erne. I ingen af de tre scenarier falder koncentration til under 0,1 µg/L indenfor modelleringsperioden og kildepladsen vil ifølge modellen være påvirket af DMS i mange år fremadrettet.



FIGUR 90. Modelleret varighed af DMS i samlevandet på Havdrup Kildeplads

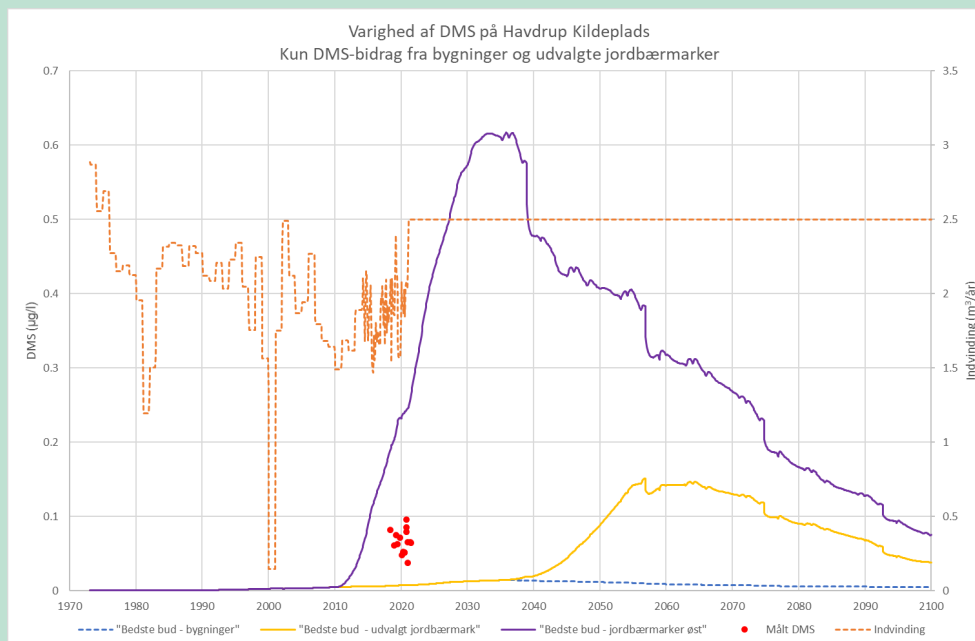
Kilderne til DMS på Havdrup Kildeplads formodes dels at udgøres af udvaskning fra træarealer i bybebyggelse og dels anvendelse af moderstofferne til DMS ved dyrkning af flere forskellige frugt- og bærsorter. Bidraget af DMS alene fra træarealer i bybebyggelse til samlevandet på Havdrup Kildeplads er vist på Figur 92. Bidraget stammer primært fra bebyggelsen i Havdrup by (umiddelbart vest for kildepladsen, jf. Figur 94) og bidraget udgør kun en meget lille del af den samlede simulerede påvirkning af kildepladsen. Således overstiger den simulerede koncentration ikke 0,01 µg/L i "tilgængelig viden" scenariet, mens den i "worst case" scenariet toppe omkring 0,024 µg/L. I forhold til de målte koncentrationer ligger de simulerede koncentrationer alene fra bebyggelse en faktor 5-10 *under* de målte koncentrationer.



FIGUR 91. Modelleret varighed af DMS i samlevandet på Havdrup Kildeplads – kun DMS-bidrag fra bygninger.

Anvendelse af moderstofferne til DMS i bær- og frugtavl udgør sandsynligvis den væsentligste kilde til DMS på Havdrup Kildeplads, men kildestyrken er behæftet med væsentlig usikkerhed, særligt da det for de fleste marker ikke vides, hvilke pesticider, der eventuelt er blevet anvendt, samt hvor hyppigt de er blevet anvendt. På baggrund af interviewundersøgelserne udført af WSP for Region Sjælland, vides det, at der har været produktion af jordbær på marken umiddelbart sydøst for den østlige ende af Havdrup Kildeplads (Jordbær (1995-2010) på Figur 8), samt at der har været anvendt tolylfluorid-holdige produkter i forbindelse med dyrkningen (jf. afsnit 5.2.1). Det er denne mark, der er udvalgt som forsøgslokalitet i området ("Mark 1") og hvor vi har kunnet bekræfte spor af DMST (og DMSA) i jorden (afsnit 8.2.1).

Det simulerede bidrag til samlevandet på Havdrup Kildeplads fra bebyggelse samt kun denne ene jordbærmark er vist på Figur 93 for "bedste bud" scenariet. Der ses en påvirkning af samlevandet fra midten af 2030'erne, hvorefter koncentrationen stiger og toppe i midten af 2050'erne med 0,15 µg/L. Der simuleres således en meget lang strømningstid fra anvendelse af tolylfluorid på marken (startende i 1995) til der ses gennembrud i samlevandet (midten af 2030'erne) set i lyset af de tynde dæklag over kalkmagasinet og den meget korte afstand fra marken til kildepladsens nærmeste boring (350 m). Dette skyldes grundvandets overordnede strømningssretning, der fra marken er i retning mod sydvest og kort herefter mod sydøst, væk fra kildepladsen (se potentialekort på Figur 85). Den simulerede strømning ses også af Figur 7., Figur 8 og Figur 9. i Bilag 11, der viser udbredelsen af fanen fra marken i "bedste bud" scenariet i hhv. 2022, 2052 og 2100. Grundet indvinding på kildepladsen trækkes en mindre del af grundvandet, der dannes på marken, dog til kildepladsen. Strømningen sker således ikke via den korteste vej fra mark til indvindingsboring, hvorfor en påvirkning med DMS fra jordbærmarken vil tage tid. Ifølge vores forståelse af strømningssretninger og modelsimuleringerne påvirkes kildepladsen således ikke i dag af DMS fra denne jordbærmark, men vil blive det fremadrettet. Det er dog usikkert om, hvornår og i hvilken grad kildepladsen påvirkes af DMS fra jordbærmarken, da små ændringer i forhold til den aktuelle forståelse af strømningssbilledet vil have betydning for om vandet fra marken strømmer til kildepladsen eller ej.



FIGUR 92. Modelleret varighed af DMS i samlevandet på Havdrup Kildeplads – "Bedste bud". Serien "bygninger" viser kun DMS-bidrag fra bygninger. Serien "udvalgt jordbærmark" viser DMS-bidrag fra bygninger samt jordbærmarken øst for kildepladsen (Jordbær (1995-2010) på Figur 8). Serien "jordbærmarker øst" viser DMS-bidrag fra bygninger samt alle jordbærmarker øst for kildepladsen (jordbærmarker på Figur 8).

På Figur 93 vises også den simulerede påvirkning af DMS-koncentration i samlevandet fra Havdrup Kildeplads fra bebyggelse samt alle jordbærmarkerne øst for kildepladsen (alle jordbærmarker vist på Figur 8). Der ses en betydeligt større påvirkning, når alle jordbærmarker øst for kildepladsen medtages. Den simulerede koncentration i samlevandet stiger i perioden 2018-2021 (perioden med målte data) fra 0,19 µg/L til 0,26 µg/L og ligger således ca. en faktor 3 over de målte data. Der simuleres en stigende påvirkning af kildepladsen frem til midten af 2030'erne, hvorefter koncentrationen langsomt aftager og falder til under 0,1 µg/L i midten af 2090'erne.

Den simulerede geografiske udbredelse af DMS i kalkmagasinet i 2022, 2052 og 2100 er vist i Figur 94-Figur 96 for "bedste bud" scenariet, mens tilsvarende figurer for de to øvrige scenarier er vist i Bilag 11. Der ses faner med retning mod kildepladsen fra alle tre områder med bær og frugt, samt fra både Havdrup by, Gammel Havdrup Snoldelev og Gadstrup. Ifølge modelresultaterne påvirker de forskellige kilder forskellige dele af kildepladsen, ligesom der ses forskelle i varigheden.

Ifølge modelsimuleringerne vil Havdrup Kildeplads ikke blive påvirket af DMS fra hverken Snoldelev, der ligger cirka 3 km nordøst for kildepladsen, eller Gadstrup, der ligger knap 4 km nordøst for kildepladsen. Kalkmagasinet ligger her dybt og er, særligt under Gadstrup, velbeskyttet af tykke lag af moræneler og Kerteminde mergel. Desuden er der pga. terrænforholdene opadrettet strømning fra kalkmagasinet, specielt i den nordlige del af Gadstrup. Koncentrationen i forureningsfanerne fra de to byer er lav (primært under 0,01 µg/L i alle tre scenarier) og når ikke kildepladsen (Figur 94-Figur 96, samt figurer i Bilag 11).

DMS fra bebyggelsen i Gammel Havdrup, der ligger knap 1 km nordøst for kildepladsen, påvirker, ifølge modellen, borerne på den østlige del af kildepladsen. Der simuleres aftagende påvirkning fremadrettet, hvor koncentrationen falder under detektionsgrænsen på 0,01 µg/L i

midten af 2030'erne (se f.eks. fanen i år 2052 på Figur 95). På Figur 97 er vist et zoom af kildepladsen for år 2022 med seneste målte koncentrationer af DMS i indvindingsboringerne. På kildepladsen påvises netop lave koncentrationer af DMS i indvindingsboringerne, der ligger i fanen fra Gammel Havdrup og der ses således en god overensstemmelse for graden af påvirkning mellem model og målte data.

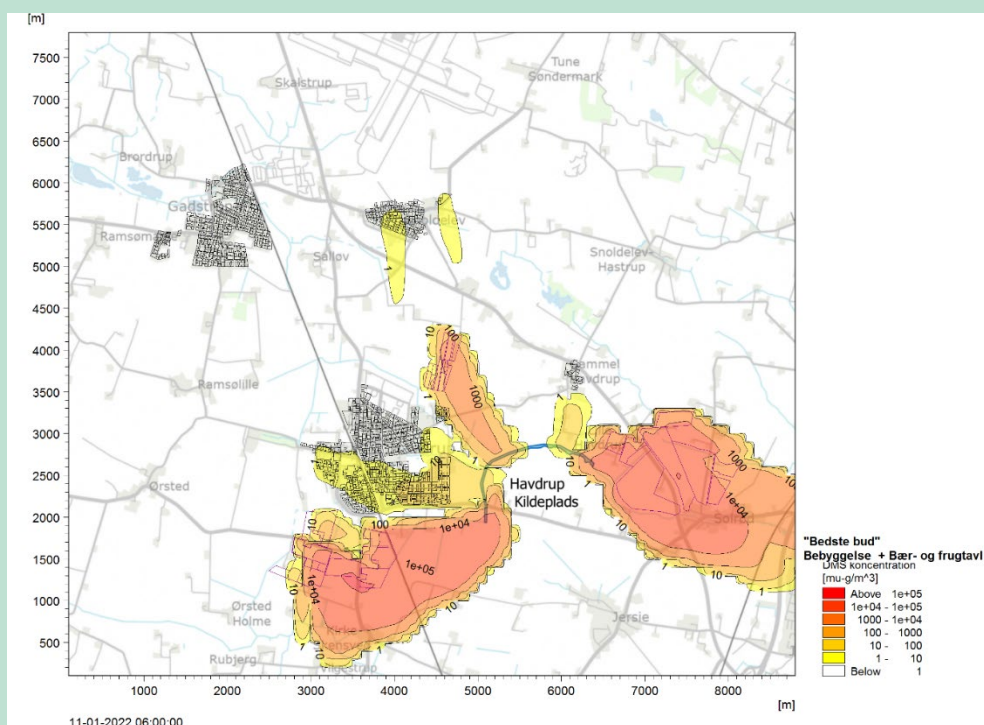
DMS fra bebyggelsen i Havdrup, der ligger 400 m vest for kildepladsen, påvirker, ifølge modellen, indvindingsboringerne nærmest byen, Figur 94-Figur 96. Den simulerede fane i kalkmagasinet under Havdrup ses primært i den sydlige del af byen, da koncentrationen under den nordlige del ligger under 1 ng/L i modellen, hvilket er den nedre grænse for koncentrationer angivet på kortene. Denne forskel skyldes muligvis de geologiske forhold under Havdrup, med mere sandede dæklag over kalkmagasinet i den sydlige del af byen, og mere lerede dæklag i den nordlige del. En nærmere forklaring på de lave koncentrationer i den nordlige del af Havdrup By, vil dog kræve en detaljeret analyse af den geologiske model og strømningsveje inklusive partikelbanesimuleringer. I 2022 simuleres koncentrationer mellem 0,01 og 0,1 µg/L i fanen ved kildepladsen (i "bedste bud" scenariet), hvilket stemmer godt overens med de målte koncentrationer i indvindingsboringerne (Figur 97). Der simuleres svagt stigende koncentrationer de kommende år op mod 0,1 µg/L, der aftager igen om 20-30 år. Også her vil ses en påvirkning af indvindingsboringerne lang tid fremover.

Foruden bebyggelsen simuleres en påvirkning af indvindingsboringerne fra de tre områder med bær- og frugtavl. Disse kilder er behæftet med stor usikkerhed, da det er uvist hvorvidt der er benyttet tolylfluandholdige midler og hvor hyppigt. Fra området med bær- og frugtavl syd for kildepladsen (Figur 88) simuleres en påvirkning af kildepladsens sydvestligste borer i alle tre scenarier, med koncentrationer over 1 µg/L i 2022 (Figur 94 og Bilag 11), der forventes at stige indtil 2050'erne-2060'erne, afhængig af scenarie og topper med koncentrationer over 10 µg/L. Der er dog endnu ikke påvist DMS i kildepladsens sydvestligste indvindingsboringer (Figur 97).

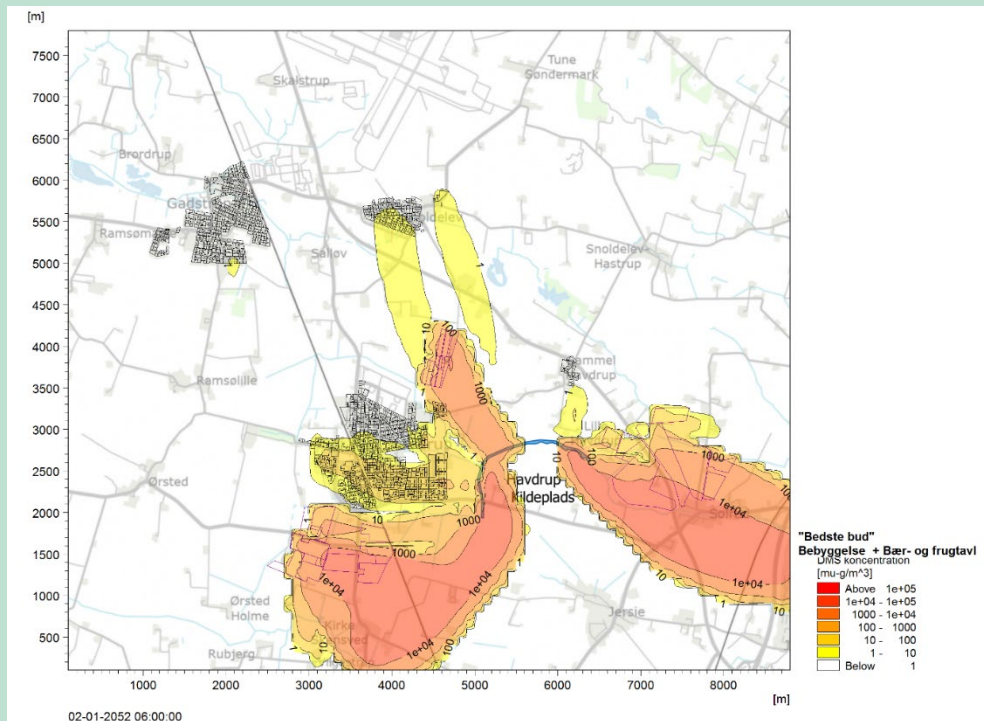
Fra området med bær- og frugtavl nord for kildepladsen (Figur 89) simuleres en påvirkning af indvindingsboringerne centralt på kildepladsen i alle tre scenarier, med koncentrationer over 0,1 µg/L i 2022 (Figur 94 og Bilag 11). Koncentrationerne på kildepladsen forventes at stige frem til 2070'erne-2080'erne afhængigt af scenarie og topper med koncentrationer over 1 µg/L. I indvindingsboringerne nær denne fane påvises DMS, men i meget lave koncentrationer, jf. Figur 97, der ligger cirka en faktor 10 under de simulerede koncentrationer.

Fra området med bær- og frugtavl øst for kildepladsen (Figur 8) simuleres en kraftig påvirkning af indvindingsboringerne på den østligste del af kildepladsen, hvor det særligt er DMS fra de nordligste jordbærmarker, der strømmer mod kildepladsen. Som diskuteret tidligere i dette afsnit, drejer grundvandsstrømningen fra den undersøgte jordbærmark (Mark 1 / "jordbær (1995-2010)" på Figur 8) hurtigt mod sydøst, og kun en lille del af fanen trækkes til kildepladsen. Området med kirsebær og solbær (Figur 8) strømmer direkte mod sydøst (væk fra kildepladsen) og der simuleres ingen påvirkning af kildepladsen fra disse plantager. De nordvestlige jordbærmarker ligger herimod direkte opstrøms kildepladsen og tillige meget tæt på (den nærmeste mark ligger mindre end 200 m fra en indvindingsboring). Der simuleres en hurtig transport af DMS fra disse marker, så der allerede få år efter anvendelse simuleres den første påvirkning af indvindingsboringerne. Varigheden af påvirkning fra jordbærmarkerne øst for kildepladsen fremgår af Figur 93, hvor det forventes at påvirkningen vil toppe i 2030'erne. Den simulerede koncentration vist på figuren er dog for samlevandet, mens det af Figur 94-Figur 96 samt figurer i Bilag 11 fremgår, at de simulerede koncentrationer i fanen ved de østligste indvindingsboringer i perioder overstiger 10 µg/L. I 2022 simuleres koncentrationer mellem >10 µg/L i den østligste indvindingsboring og 1-10 µg/L i den næst-østligste indvindingsboring. De simulerede koncentrationer ligger således på niveau til mere end en faktor 10 over de målte koncentrationer i 2022, jf. Figur 97. Den markant stigende tendens, der simuleres som følge af de

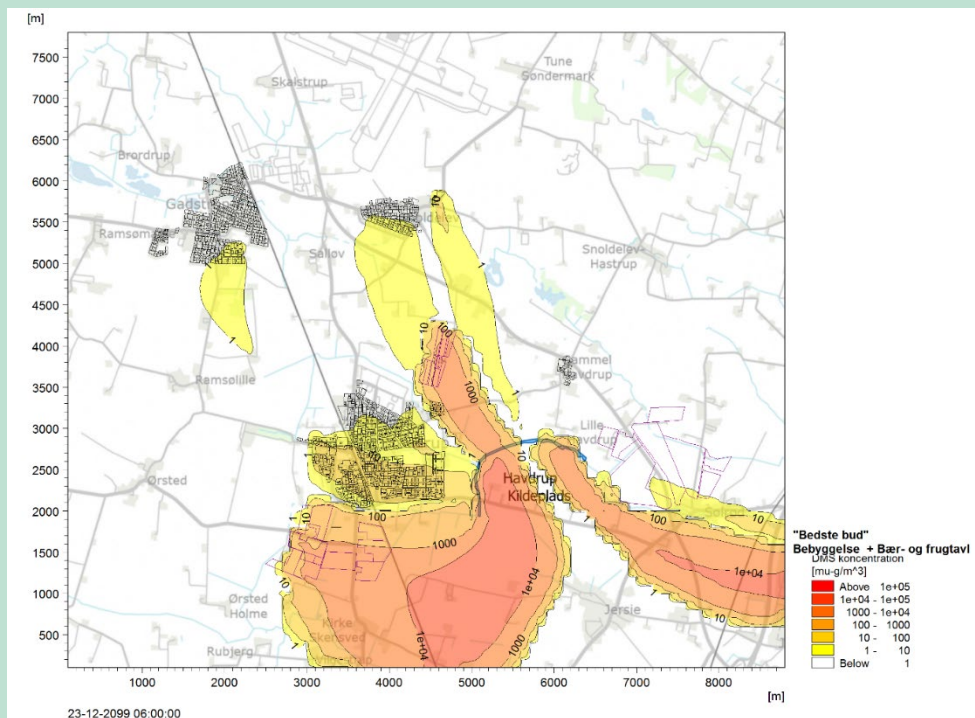
østlige jordbærmarker (Figur 93) ses ikke umiddelbart i indvindingsboringerne på den østlige del af kildepladsen i løbet af den korte monitoringsperiode (2019-2022), hvor DMS-koncentrationen er fluktuerende (Figur 10).



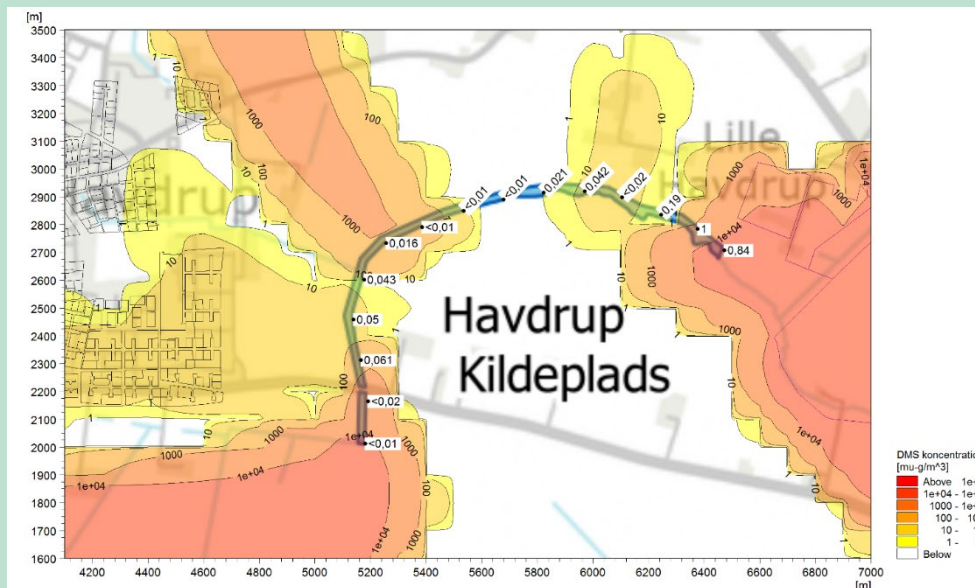
FIGUR 93. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet ved Havdrup Kildeplads i "Bedste bud" situationen i 2022. Koncentrationen er angivet i enheden $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (svarende til ng/l) og repræsenterer middel for den modellerede del af kalkmagasinet, dvs. de øverste 50 meter.



FIGUR 94. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet ved Havdrup Kildeplads i "Bedste bud" situationen i 2052. Koncentrationen er angivet i enheden $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (svarende til ng/l) og repræsenterer middel for den modellerede del af kalkmagasinet, dvs. de øverste 50 meter.



FIGUR 95. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet ved Havdrup Kildeplads i "Bedste bud" - situationen i 2100. Koncentrationen er angivet i enheden $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (svarende til ng/l) og repræsenterer middel for den modellerede del af kalkmagasinet, dvs. de øverste 50 meter.



FIGUR 96. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet ved Havdrup Kildeplads i "Bedste bud" situationen i 2022. Simulerede koncentrationer er angivet i enheden $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (svarende til ng/L). Herudover vises de seneste målte koncentrationer af DMS i indvindingsboringerne i enheden $\mu\text{g}/\text{L}$. Alle analyser er fra 2022.

10.3.5 Delkonklusion på simuleringerne ved Havdrup

Den simulerede påvirkning fra bebyggelserne er i rimelig god overensstemmelse med de observerede koncentrationer, ligesom det er tilfældet på Kilde XI (kapitel 10.2).

Den simulerede påvirkning fra bær- og frugtavl ser derimod samlet ud til at være betydeligt højere end de påviste koncentrationer, hvor de simulerede koncentrationer i samlevandet ligger en faktor 10-30 over de målte koncentrationer. Dette indikerer meget tydeligt, at kildestyrkerne på flere marker er overvurderet og at vores koncept for modellering med typiske kildestyrker fra frugt/bær-avl ikke virker på den konkrete kildeplads. Den største usikkerhed ligger nok i, hvorvidt og hvor hyppigt, der er anvendt tolylfluamid-holdige produkter. Simuleringerne afspejler scenarier, hvor det antages, at der på alle identificerede bær- og frugtplantager anvendes tolylfluamid i mængder svarende til den anbefalede dosering, men det har sandsynligvis ikke været tilfældet i området. Dette gælder i særlig grad i området med bær- og frugtavl syd for kildepladsen. Fanen, der her simuleres at være nået kildepladsen i 2022, stammer primært fra æbleplantagerne (der dyrkes først jordbær fra 1994, mens æbleplantagerne er fra før 1973). Hvis der ikke har været anvendt tolylfluamid i æbleplantagerne, men kun på jordbærmarkene i dette område, vil der først ses en påvirkning af kildepladsen engang i fremtiden. Og ligesådan, hvis der heller ikke har været anvendt tolylfluamid på jordbærmarkerne, vil den sydvestligste del af kildepladsen slet ikke være truet af DMS. Med de nuværende simuleringer udgør bær- og frugtavl i det sydlige område en potentiel fremtidig risiko for forurening af Havdrup Kildeplads med DMS. Hvis man ønsker at afklare, om der er en sådan risiko, bør der foretages yderligere undersøgelser sydvest for kildepladsen.

At DMS fra bær- og frugtavl påvirker kildepladsen er dog særlig tydelig i de østligste indvindingsboringer, hvor der påvises høje indhold af DMS. Dette skyldes højst sandsynligt anvendelse af moderstoffer til DMS ved dyrkning af jordbær, særligt på markerne nordøst for kildepladsen. Men også her overestimeres DMS i indvindingsboringerne i forhold til de målte koncentrationer, dog ikke så meget som i de øvrige områder med påvirkning af frugt/bær.

Det har således vist sig vanskeligt at simulere kildestyrker fra frugt/bær-avl, der afspejler observationerne. Mens de mange små bidrag fra træmaling i bebyggede områder udgør en samlet fladekilde, hvor usikkerheder omkring brug af tolylfluamidholdig maling "udjævnes" af de mange små individuelle bidrag, fremstår markblokke med bær- og frugtavl nærmere som potentielle punktkilder. Kildestyrken fra bær- og frugtavl er betydeligt større end fra bebyggelse samtidig med, at det er usikkert, om der i det hele taget har været anvendt tolylfluamid-holdige produkter og i så fald i hvilken udstrækning.

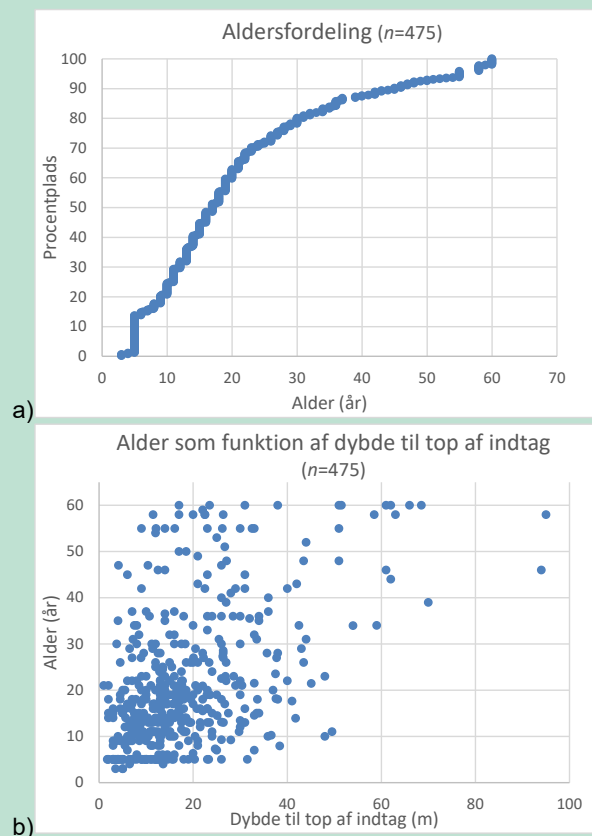
Udover usikkerhed i anvendelsen af tolylfluamid/dichlofluamid skal selvfølgelig lægges usikkerhed i den geologiske og hydrologiske model. Særligt for de østlige og sydlige marker (de to primære potentielle trusler i forhold til DMS på kildepladsen) er der usikkerhed, da markerne her ligger på "kanten" af indvindingsoplandet til Havdrup, hvor vandet måske/måske ikke strømmer til kildepladsen. Der har i projektet været stor fokus på at det simulerede potentiale matcher det målte potentiale. Men selv små ændringer i det modellerede strømningsbillede kan således have stor betydning for den simulerede påvirkning. Denne usikkerhed vil også være gældende for det faktiske strømningsbillede, hvor ændringer i f.eks. indvindingen kan påvirke hvilken vej, vandet fra markerne vil strømme.

11. Varighedsperspektivering - grundvandets alder og indhold af DMS og 1,2,4-triazol i GRUMO-boringer

I en stor del af indtagene i den danske grundvandsmonitoring er der foretaget grundvandsdatering. I dette kapitel ser vi på, om der er mønstre i forhold til grundvandet alder og indholdet af DMS og 1,2,4-triazol. Mønstre, som dels vil kunne supplere observationer i feltundersøgelserne og i modelleringen og dels måske forklares med observationer fra vores øvrige undersøgelser.

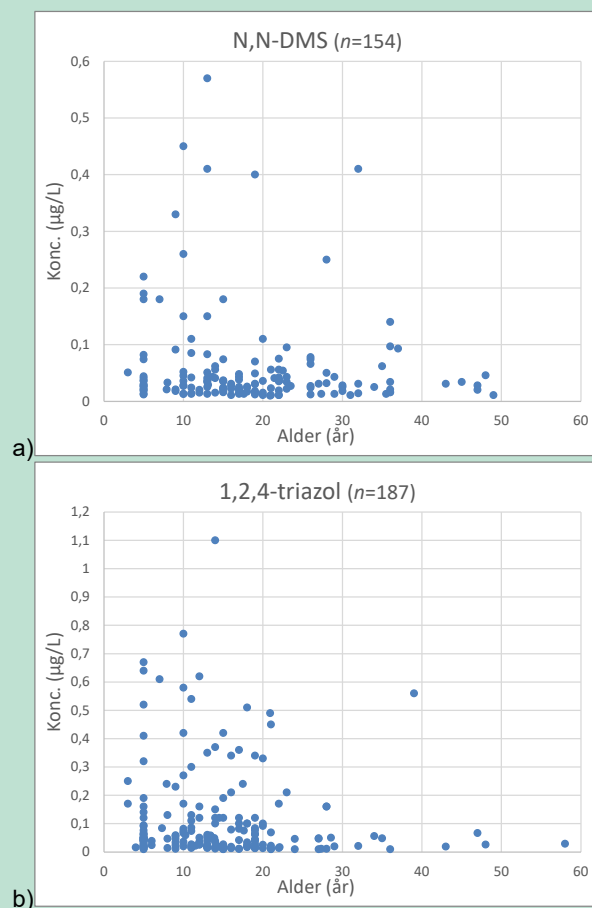
Grundvandsmonitoringen under NOVANA-programmet (GRUMO) har godt 1000 grundvandsindtag, hvor der jævnligt analyseres for indholdet af pesticidstoffer samt en række indtag, som ikke længere er aktive. I perioden 2018-2020 blev 1042 af disse analyseret for DMS og 1,2,4-triazol med fund i hhv. 26 og 22% af indtagene (Thorling m.fl., 2021). DMS og 1,2,4-triazol er dermed de næst- og tredje-hyppigst fundne blandt de analyserede pesticidstoffer.

I størstedelen af GRUMO-indtagene er der foretaget grundvandsdatering med enten CFC-metoden (udført i perioden 1997-2006) eller tritium-helium-metoden (udført i perioden 2012-2021). CFC-metoden har efterfølgende vist sig at være usikker i iltfrie grundvandsmagasiner, da CFC-gasserne kan nedbrydes via reduktiv dehalogenering (Thorling m.fl., 2021). Hvis dateringer i iltfrit vand, udført med CFC-metoden, udelukkes, er der 661 GRUMO-indtag, hvor grundvandet er dateret. Af disse er der i perioden 2018-2021 udført analyse for DMS og 1,2,4-triazol i 475 indtag. Fordelingen af estimeret alder i disse 475 indtag ses i Figur 98. Det er i den forbindelse vigtigt at understrege, at al grundvand i et boringsindtag ikke er dannet i nøjagtig det år, som dateringen angiver. Dateringen kan snarere betragtes som indikation for, hvornår grundvandet blev dannet, hvilket stadig er bedre i forhold til at undersøge tendenser end at se på f.eks. dybden af det prøvetagne grundvand (Thorling m.fl., 2021). Særligt når der generaliseres på baggrund af større datasæt, hvor usikkerhederne vil udligne sig.



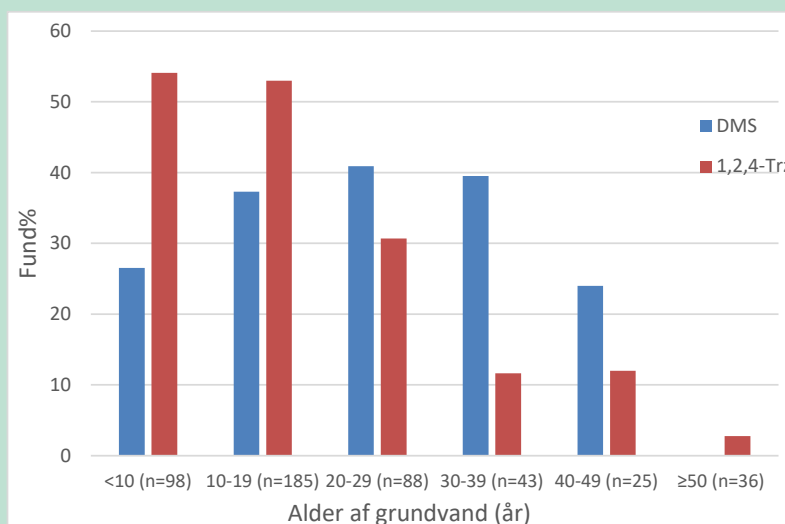
FIGUR 97. a) Aldersfordeling og b) alder som funktion af dybde for GRUMO-indtag, hvor der er foretaget grundvandsdatering med CFC-metoden (kun iltholdigt grundvand inkluderet) eller med tritium-helium-metoden og hvor der samtidigt er analyseret for DMS og 1,2,4-triazol. I de (få) indtag, hvor der er foretaget flere dateringer med CFC-metoden er gennemsnitsværdien for alderen beregnet. I de (få) indtag, hvor der er dateret med begge metoder, er gennemsnitsværdien af alderen bestemt med de to metoder beregnet. Indtag, som er vist med aldre >55 år har typisk haft en alder der ligger over, hvad der kan bestemmes med dateringsmetoderne, og den angivne alder er således en minimums-alder. Metoderne har endvidere typisk en nedre detektionsgrænse på 5 år, hvorfor indtag angivet med en alder på 5 år kan indeholde vand, som er endnu yngre (se Thorling m.fl., 2021 for uddybning).

I de 475 daterede indtag, var der i perioden fund af DMS i 154 indtag og af 1,2,4-triazol i 187 indtag. For DMS var alle fund i grundvand dateret til yngre end 50 år og alle fund over 0,1 µg/L i grundvand dateret til yngre end 40 år (Figur 99a). De højeste koncentrationer ses i grundvand, som er estimeret til at være dannet for ca. 10-30 år siden. For 1,2,4-triazol ses de fleste fund og de højeste koncentrationer i grundvand, som dateret til ca. 20 år eller yngre og der er kun et enkelt fund over 0,1 µg/L i grundvand, som har en estimeret alder over 30 år (Figur 99b).



FIGUR 98. Koncentration af a) DMS og b) 1,2,4-triazol analyseret i perioden 2018-2021 som funktion af estimeret alder i daterede GRUMO-indtag, hvor stoffer er fundet. I tilfælde med flere analyser i samme indtag er anvendt den højeste koncentration i perioden.

Ses på fund-procenter i stedet for koncentrationer bliver forskellen på DMS og 1,2,4-triazol endnu tydeligere (Figur 100). For DMS topper fundprocenten i grundvand mellem 10 og 39 år, hvor også de højeste koncentrationer ses. Dette stemmer godt overens med anvendelsesperioden af dichlofluanid og tolylfluanid (se kapitel 7.1). Dog er der stadig en høj fund-procent i det helt unge grundvand, hvilket bekræfter observationerne omkring en fortsat nedsivning i såvel byområder som tidligere jordbærmarker (se kapitel 8.1 og 8.2). Udover den fortsatte nedsivning af DMS fra den tidligere brug af tolylfluanid og dichlofluanid kan en del af fundene i GRUMO-indtag med helt ungt vand dog også have en oprindelse i anvendelsen af cyazofamid, som har været i brug i Danmark siden 2004 (se kapitel 9.3).



FIGUR 99. Fund-procent af DMS og 1,2,4-triazol i GRUMO-indtag opdelt efter alder af grundvandet (10-årsintervaller). Antallet af GRUMO-indtag i datasættet for hvert 10-års-interval er angivet i parentes.

For 1,2,4-triazol falder fundprocenten tydeligt med alderen af grundvandet med langt de fleste fund (og højeste koncentrationer) i grundvand, som er dateret til under ca. 20 år. Dette kan virke overraskende, da moderstoffer til 1,2,4-triazol har været i anvendelse i mere end 50 år og sandsynligvis har været anvendt på et nogenlunde konstant samlet niveau i de sidste 40 år. Umiddelbart kan der være to sandsynlige forklaringer på de højere koncentrationer og den større forekomst af 1,2,4-triazol i det helt unge vand. A). Der foregår en nedbrydning af 1,2,4-triazol i grundvandsmagasinerne. B). Nedsivningen af 1,2,4-triazol forsinkes på grund af sorption. I projektet har vi vist, at både nedbrydning i grundvandssediment og sorption til jord (også fra dybere horisonter) er processer, der forekommer (se afsnit 9.2.2 og 9.4.2). Begge forklaringer er således mulige, og det er ikke umiddelbart let at svare på, hvilken proces, der er den vigtigste forklaring. Det så dog ud til, at sorptionen af 1,2,4-triazol især er knyttet til lerindhold (Figur 76) og en nærmere geografisk analyse af sammenhæng mellem 1,2,4-triazols forekomst i grundvand under lerede og sandede aflejringer ville muligvis kunne vise, om stoffet især forsinkes eller nedbrydes.

I forhold til det samlede net af GRUMO-indtag er der i Figur 99 og Figur 100 en underrepræsentation af indtag med ilt og en underrepræsentation af vand med en høj alder. I begge tilfælde er årsagen, at CFC-dateringer i iltfrit vand er udeladt. Endvidere skal det understreges, at der altid er en betydelig usikkerhed på grundvandsdatering, særligt når denne foretages med en enkelt tracer, som der er tilfældet i GRUMO-programmet. For yderligere diskussion af usikkerheder ved grundvandsdatering se evt. Thorling m.fl., 2021. Antallet af indtag og fund af de to pesticidnedbrydningsprodukter er dog så stort, at det observerede mønster må forventes at stemme rimeligt overens med det generelle billede i dansk grundvand.

11.1 Delkonklusion – alder og forekomst af DMS og 1,2,4-triazol i GRUMO-boringer

For DMS ses de højeste koncentrationer i grundvand som er dateret til 10-30 år, mens de højeste fundprocenter ses i grundvand, som er dateret til 10-40 år. Der blev ikke fundet DMS i grundvand dateret til mere end 50 år. Dette mønster passer fint med anvendelsesperioden for tolylfluorid og dichlofluorid og dermed med en antagelse om, at DMS i det store hele følger vandets strømning. Hvis der foregår en nedbrydning i grundvandssedimentet, må denne være meget lille, langt under dét, som vi kunne detektere i nedbrydningsforsøgene i laboratoriet.

For 1,2,4-triazol falder fundprocenten tydeligt med alderen af grundvandet med langt de fleste fund og de højeste koncentrationer i grundvand, som er dateret til under ca. 20 år. Dette kunne i princippet både forklares med sorption, som vi har kunnet måle særligt på lerede jorde og med nedbrydning, som vi har observeret i alle testede dybder. Da GRUMO-boringer er placeret på tværs af sandede og lerede lokaliteter, virker det mest plausibelt, at nedbrydning i grundvandssedimentet er forklaringen på, at 1,2,4-triazol stort set ikke findes i grundvand som er ældre end ca. 20 år.

12. Samlet diskussion og perspektivering

Vi har på baggrund af de mange forskelligartede undersøgelser kunnet drage nogle generelle konklusioner om kilder til DMS og 1,2,4-triazol i grundvandet og om deres skæbne i jord og grundvand. Der er dog også åbnet for nye spørgsmål. Begge dele diskuteres nærmere i dette kapitel.

12.1 Byområder som kilde til grundvandsforurening med DMS

I projektet har vi utvetydigt vist, at byområder kan være kilde til forurening af grundvand med DMS. Kolonihaveområdet, hvor vi har udført de fleste af vores undersøgelser, blev udvalgt som et "worst-case" byområde, hvilket de opmålte træarealer bekræfter, at det er (se evt. afsnit 7.2.2). DMS-koncentration omkring 1 µg/L, som både er det niveau, vi kan måle i det mest påvirkede grundvand i området (afsnit 8.1.1.2) og det niveau, som vores modelberegninger angiver (afsnit 10.2.3), er dermed sandsynligvis det maksimale niveau forårsaget af almindelig biocidanvendelse i et byområde. Det undersøgte område i Hvidovre er til gengæld et ganske typisk dansk byområde. Grundstørrelserne er måske lidt mindre end gennemsnitligt, men til gengæld er der mange ældre huse fra 30'erne/40'erne med meget lidt træ og en del etageejendomme. Bymæssig bebyggelse, som er karakteriseret ved et stort antal parcel- og rækkehuse, må altså generelt forventes at kunne udvaske DMS fra biocid-anvendelse, også selvom de fleste parceller og rækkehuse er opført i mursten. Typiske DMS-koncentrationer i grundvand under danske byområder må derfor forventes at ligge på 0,1-1 µg/L, medmindre grundvandet er dannet før anvendelsen af tolylfluorid og dichlofluorid blev udbredt.

Byområder kan i nogle tilfælde forårsage DMS-koncentrationer i drikkevandsboringer over kravværdien (f.eks. Kilde XI og Hvidovre, afsnit 8.1.2 og 10.2.3) og i andre tilfælde under kravværdien (f.eks. nogle af boringerne på Havdrup Kildeplads, afsnit 10.3.3), afhængigt af, hvor bypåvirket boringen er. Eksemplet fra Havdrup Kildeplads viser en vigtig pointe, nemlig at også i jordbrugsområder kan der i nogle tilfælde være målbar DMS, som stammer fra mindre byer i oplandet. Ønskes det at beregne koncentrationer for et specifikt område, har vi i projektet opstillet et koncept, som ser ud til at kunne forudsige koncentrationer under byområder (kapitel 10.2). Konceptet kunne udbygges med opmåling af flere bygningstyper og eventuelt et større antal af nogle af de bygningstyper, hvor vi i projektet har opmålt et begrænset antal (f.eks. parceller i træ og forskellige typer rækkehuse). Det kunne også undersøges om vores antagelse om helt at "frikende" områder med etageboliger for nedsivning af DMS holder i virkeligheden.

12.2 Jordbrugsområder som kilde til grundvandsforurening med DMS

Vi har vist, at tidligere jordbærmarker kan være kilde til DMS-forurening af grundvandet over kravværdien, selv mange år efter anvendelse af moderstofferne. Det samme gælder sandsynligvis også f.eks. æbleplantager, hvor beregnede kildestyrker er på samme niveau (Bilag 11). Vi har i projektet ikke med sikkerhed fundet koncentrationer af DMS i nærheden af dét, som vi teoretisk kan beregne os frem til. Data fra særligt Tyskland (Herrmann og Sur, 2021) men også fra Luxemburg (Farlin og Gallé, 2020) og Marbæk/St. Rørbæk (Region Hovedstaden,

2022) indikerer dog, at de beregnede, meget høje værdier ikke er helt urealistiske at genfinde i områder, hvor stofferne har været brugt og hvor det ikke tyder på egentlige punktkilder.

Modellering af DMS-forekomst i grundvandet under et jordbrugsområde (oplandet til Havdrup Kildeplads, afsnit 10.3.3), ramte langt over de observerede koncentrationer på kildepladsen. Dette afspejler den store variation, der kan være i, om frugt-/bær-avlere har anvendt et tolylflu-anid-holdigt svampemiddel eller ej. Vores modelresultater skal altså mere ses som et niveau for DMS-forurening, hvis alle frugt-/bær-avlere i området havde anvendt tolylflu-anid på et niveau som estimeret i Bilag 11. I det konkrete tilfælde kunne det tyde på, at i hvert fald æbleavlerne i området nord og syd for området har anvendt andre svampemidler end tolylflu-anid. Det passer også med den geografiske fordeling af DMS-koncentration på kildepladsen (kun høj koncentration i østlige borer i det område, hvor modellen forudsiger, at der vil være påvirkning fra jordbærmarkerne øst for kildepladsen).

12.3 Byområder som kilde til grundvandsforurening med 1,2,4-triazol

Vi har vist, at 1,2,4-triazol nedsiver i byområder, med al sandsynlighed fra træbeskyttelse og maling. Det virker til gengæld usandsynligt, at biocidanvendelse i forbindelse med træbeskyttelse og maling kan forårsage 1,2,4-triazol over kravværdien i grundvand under byområder. Denne konklusion baseres dels på, at vi ikke har set koncentrationer over kravværdien i hverken dræn eller grundvand, kapitel 8.1) og dels på, at der må forventes en løbende nedbrydning af det 1,2,4-triazol, som trods alt nedsiver fra byområder (afsnit 9.2.1 og 9.2.2).

Udover den potentielle vigtighed af nedbrydning for 1,2,4-triazols skæbne, har vi vist at sorption vil kunne forårsage en forsinkelse af 1,2,4-triazol i visse jordtyper, hvilket man ikke ville forvente ud fra den forholdsvis svage sorption, som tidligere er bestemt i overjord i forbindelse med godkendelsen af triazol-fungicider. Sorptionen i underjord er sandsynligvis relateret til lerindhold (Figur 76). Nedbrydning ser dog ud til at foregå i alle undersøgte dybder under alle testede redox-forhold og det virker således sandsynligt, at selvom der er tale om en forsinkelse, vil nedbrydningen i kombination med den relativt lave kildestyrke for byområder forhindre høje 1,2,4-triazol-koncentrationer i grundvand, der alene er påvirket af biocidanvendelse. I projektet forholder vi os i princippet ikke til, om jordbrugsområder kan forårsage langvarig forurening af grundvand med 1,2,4-triazol. Det er dog tydeligt, at mange GRUMO-boringer, hvoraf de fleste er jordbrugspåvirkede, indeholder 1,2,4-triazol over kravværdien på 0,1 µg/L (Figur 99). Vores resultater for nedbrydning og sorption af 1,2,4-triazol kan dermed føde ind i en diskussion om, hvad årsagen er til den store forskel mellem GRUMO-boringer og vandværksboringer ift. forekomsten af 1,2,4-triazol (Thorling m.fl., 2021) og hvorfor 1,2,4-triazol tilsyneladende hovedsageligt forekommer i GRUMO-indtag <20 år (Figur 99).

12.4 Biocid versus pesticid som kilde til grundvandsforurening med DMS og 1,2,4-triazol

For begge de to fungicid-nedbrydningsprodukter er det entydigt, at både biocidbrug og pesticidbrug kan give målbare koncentrationer i grundvandet. Vores gennemgang af kilder til de to stoffer indikerer, at der er anvendt mest tolylflu-anid/dichloflu-anid i bebyggede områder, mens der er anvendt mest triazol-fungicid i jordbrugsområder. For 1,2,4-triazol passer denne fordeling nok rimeligt overens med, hvor grundvandsforurening med stoffet må forventes at være mest udbredt, som diskuteret ovenfor. For DMS, derimod, er billedet mere mudret. Vores resultater peger i retning af, at DMS er ret generelt udbredt under byområder, mens mange jordbrugsområder sandsynligvis vil være helt fri for forekomsten af stoffet. Koncentrationsniveauet vil til gengæld nok i mange tilfælde være lavere under byområder end under tidligere frugt/bærplantager, hvor der har været anvendt tolylflu-anid/dichloflu-anid, og grundvandskon-

centrationer på over 1 µg/L DMS kan næppe skyldes almindelig biocidpåvirkning, men må indikere en pesticidkilde, enten i form af regelret anvendelse i frugt/bær eller i form af punktkilder.

Under alle omstændigheder kan der forventes langvarig påvirkning, når først DMS er i grundvandet. Vores nedbrydningsdata, som er de eneste for grundvand/grundvandssedimenter, indikerer i hvert fald ingen nedbrydning. Nedbrydningsdata, som ville kunne detektere mindre grad af nedbrydning, ville dog være særdeles værdifulde til at bekræfte dette. Udvikling af metoder til detektion af nogle få procents nedbrydning pr. år ville i den sammenhæng være særdeles værdifuldt (men desværre alt andet end trivielt).

12.5 Uafklarede aspekter

Som beskrevet i afsnit 8.2.2 nedsiver der fortsat DMS over grænseværdien for grundvand igennem umættet zone i begge de undersøgte tidligere jordbærmarker. Dette på trods af, at tolylfluanid ikke har været anvendt siden i hvert fald 2007. Vi ser umiddelbart tre mulige forklaringer på dette:

1. Anvendelse af andre pesticider, som kan omdannes til DMS. I forbindelse med godkendelsesprocedurer for pesticider, er der ikke beskrevet at der kan dannes DMS fra andre pesticider end tolylfluanid og dichlofluanid. Som det ses i kapitel 9.3, kan DMS dog alligevel dannes ud fra pesticidet cyazofamid, som har været anvendt i kartofler siden 2004. På den tidligere jordbærmark ved Havdrup er vi af ejeren af marken blevet oplyst, at der ikke har været kartoffel dyrkning siden 2004 og cyazofamid kan umiddelbart udelukkes som kilde til DMS. Hvorvidt der kan findes andre pesticider, som kan omdannes til DMS, kan vi på nuværende tidspunkt ikke helt udelukke, da vi ikke systematisk har gennemgået alle de kemiske strukturer for pesticider, som har været i anvendelse i Danmark.

2. Forsinket nedsivning af DMS gennem jordlagene. Fra de utallige undersøgelser af forurening med klorerede opløsningsmidler er det velkendt, at diffusion ind i matrix forlænger varigheden af forureninger med disse stoffer betragteligt, særligt i lerede jorde og grundvandssedimenter. En sådan forsinkelse er ikke normalt noget man indtænker i forbindelse med nedsivning af pesticider, men der er som sådan ingen grund til at processen ikke skulle forekomme, bare uden så store konsekvenser, da koncentrationen af de nedsivende pesticider normalt er så lille, at en tilbagediffusion af koncentrationer over kravværdien synes usandsynligt. For DMS er nedsivende koncentrationer på mere end 100 gange kravværdien dog langt fra usandsynligt i forbindelse med frugt-/bæravl (Bilag 11). En nærmere undersøgelse af, om tilbagediffusion i så fald kunne være relevant og f.eks. kunne forårsage de observerede koncentrationer i umættet zone ville være interessant, men har desværre ligget uden for mulighederne i FungiSource-projektet. En observation, der taler imod denne mekanisme, som årsag til den observerede forsinkelse, er dog de manglende fund af DMS, når vi har ekstraheret underjord jf. afsnit 8.2.1 og den gode overensstemmelse mellem ekstraherede DMS-koncentrationer og koncentration i porevand jf. Figur 55.

3. Fortsat dannelse af DMS fra gamle sprøjtninger. Vi har vist, at der sidder målbare rester af DMST og DMSA i overjorden (Figur 53 og Figur 54), men samtidigt, at de målte koncentrationer ikke kan forklare størrelsen af den fortsatte nedsivning jf. afsnit 8.2.2. Man kunne dog godt forestille sig, at rester af tolylfluanid/dichlofluanid eller DMST/DMSA sidder bundet i jorden på en måde, som umuliggør ekstraktion, eller at andre ukendte intermediater, som vi ikke analyserer for, men som kan være moderstoffer til DMS, findes i overjorden. I forhold til alternative intermediater, er der ingen sådanne beskrevne for dichlofluanid og kun ét beskrevet for tolylfluanid, nemlig DMST-benzosyre, som er et oxidationsprodukt af DMST, hvor methylgruppen på den aromatiske ring er oxideret til en carboxylsyregruppe (4-[(dimethylsulfamoyl)amino]benzoic acid). Da DMST-benzosyre er et ret polært molekyle, er det svært at forestille sig, at det skulle sidde sorberet i overjord så mange år efter anvendelse. Endvidere har

tidligere biologiske nedbrydningsforsøg vist, at DMST-benzoesyre nedbrydes relativt hurtig til DMS (Koning m.fl., 2021). Da vi ikke har været i stand til at måle for stoffet, kan det omvendt heller ikke udelukkes. I forhold til risikoen for manglende ekstraktion af moderstoffer/intermedier kan man godt forestille sig en mekanisme, hvor stofferne sidder kovalent bundet via benzenringen, men fortsat er i stand til at frigive DMS fra sidekæden. Kovalent binding af aromatiske grupper til organisk stof via oxidativ kobling er en velkendt proces, specielt for phenoler og aniliner (f.eks. Bollag m.fl., 1992; Senesi, 1992, Huang og Weber, 2004). Man kunne sagtens forestille sig, at den aromatiske gruppe i DMST eller DMSA hydroxyleres til en phenolgruppe, som derefter bindes kovalent til jordens organiske stof, sådan som det kendes for f.eks. bentazon (Knauber m.fl., 2000). Normalt vil man betragte en sådan kovalent binding som en fuldstændig forsvinding, da stoffet inkorporeres som en del af jordens organiske stof. En sidekæde på den aromatiske ring vil dog muligvis kunne frigives via exo-enzym eller abiotiske processer i jorden, og da hele DMS-molekylet er placeret i sidegruppen (Figur 1), kunne man derfor godt forestille sig en løbende frigivelse af DMS efterfølgende.

I projektet har vi undersøgt biocidkilder til DMS og 1,2,4-triazol og sammenlignet dem med jordbrugskilder. Et andet uafklaret aspekt er derfor, hvorvidt der findes stoffer udover disse, som anvendes både i jordbrug og som biocid på/i byggematerialer. Vi har heller ikke taget stilling til, hvorvidt andre biocider, som anvendes i træbeskyttelse og -maling, udgør en potentiel trussel for grundvandet enten med stofferne selv eller deres nedbrydningsprodukter. Endelig har vi slet ikke fokuseret på eventuelle andre biocidanvendelser i byområder og deres potentielle påvirkning af grundvandskvalitet. Hvis man skulle kigge nærmere på disse problemstillinger, ville det nok bl.a. være oplagt at se på de biocider, som anvendes i størst mængde. Et forbedret datagrundlag i salgsstatistikkerne for biocider, herunder at de inkluderer alle anvendelser inklusive alt salg til private, ville i den forbindelse være særdeles brugbart.

13. Referencer

Albers, C.N., Bollmann, U.E., Badawi, N., Johnsen, A.R., 2022; Leaching of 1,2,4-triazole from commercial barley seeds coated with tebuconazole and prothioconazole, Chemosphere, 286: 131819, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131819>

Badawi, N., Karan, S., Haarder, E.B., Rosenbom, A.E., Gudmundsson, L., Hansen, C.H., Nielsen, C.B., Plauborg, F., Kørup K., Olsen, P., 2022; The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme, Monitoring results May 1999–June 2020, De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland

Bollag, J., Myers, C. J., Minard, R. D., 1992; Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter, The Science of the Total Environment, 123/124: 205-217

Bollmann, U.E, D. Fernández-Calviño, K.K. Brandt, M.S. Storgaard, H. Sanderson, K. Bester. Biocide Run-off from Building Material: Degradation Kinetics in Soil. Environ. Sci. Technol., 2017, 51, 3694–3702

Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Inlandsabsatz und Ausfuhr von Pflanzenschutzmitteln und deren Wirkstoffen. Salgsstatistik downloadet 1/2-2022. https://www.bvl.bund.de/DE/Arbeitsbereiche/04_Pflanzenschutzmittel/01_Aufgaben/02_Zulas-sungPSM/03_PSMInlandsabsatzAusfuhr/psm_PSMInlandsabsatzAusfuhr_node.html

Cai Y, Koning JT, Bester K, Bollmann UE. 2021. Abiotic fate of tolylfluanid and dichlofluanid in natural waters. Science of the Total Environment. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142160

Dalkmann P, Menke U, Schäfer D, Keppler J, Pätzold S. 2012. Aging of methabenzthiazuron, imidacloprid, and N,N-dimethylsulfamide in silty soils and effects on sorption and dissipation. Environmental Toxicology and Chemistry, 31: 556–565. doi:10.1002/etc.1734

ECHA - European Chemicals Agency, 2006; Assessment Report, Dichlofluanid, PT8

ECHA - European Chemicals Agency, 2009; Assessment Report, Tolyfluanid, PT8

ECHA - European Chemicals Agency, 2016. Regulation (EU) n°528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products. Evaluation of active substances. Assessment Report. Tolyfluanid http://dissemination.echa.europa.eu/Biocides/ActiveSubstances/0055-07/0055-07_Assessment_Report.pdf

EFSA, 2005; Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance Tolyfluanid, EFSA Scientific Report (2005) 29, 1-76

EFSA. 2013. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance pyroxsulam. EFSA Journal 2013;11(4):3182. doi:10.2903/j.efsa.2013.3182

EFSA, 2014; Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance tebuconazole, EFSA Journal 2014;12(1):3485

EFSA, 2017; Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance propiconazole, EFSA Journal 2017;15(7):4887

EU, 1998. Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 98/8/EF af 16. februar 1998 om markedsføring af biocidholdige produkter.

FAO. Tolyfluanide 162. Metabolism and environmental fate, plant metabolism pp1306-1310. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation02/tolyfluanidj.pdf

Farlin J., Gallé, T., 2020; PHYTOSANITARY RISK, Évaluation des risques de lessivage de produits phytosanitaires arboricoles dans les zones de protections des sources de Kopstal, rapport fra LIST-ERIN, Luxembourg (på fransk)

Herrmann M og 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, <https://doi.org/10.1186/s12302-021-00490-2>

Hvidovre Kommune, 2000. Kortlægning af tidligere gartnerier i Hvidovre, notat.

Huang, Q., Weber, W.J., 2004. Interactions of Soil-Derived Dissolved Organic Matter with Phenol in Peroxidase-Catalyzed Oxidative Coupling Reactions, Environ. Sci. Technol., 38, 1, 338–344.

Jackson, R., Ghosh, D., Paterson, G., 2000. The soil degradation of the herbicide florasulam. Pest Management Science 56:1065-1072.

Johnsen, A.R., Albers C.N., Badawi, N., Bollmann U.E., 2022. Triazolfungiciders persistens akkumulering og omdannelse til 1,2,4-triazol i jord. Triafung-rapport. Miljøstyrelsen (*foreløbig udgave*).

Knauber, W-R., Krotzky, A.J., Schink, B., 2000. Microbial metabolism and further fate of bentazon in soil. Environmental Science and Technology 34, 598-603.

Klamer, M. og Morsing, E., 2008. Udvaskningsstudie for Tolyfluanid fra udendørs træpaneler, gengivet i ECHA (2016)

Koning, J.T., Bollmann, U.E., Bester, K., 2020. The occurrence of modern organic antifouling biocides in Danish marinas. Mar. Pollut. Bull. 158.

Koning, J.T., Bollmann, U.E., Bester, K., 2021. Biodegradation of third-generation organic antifouling biocides and their hydrolysis products in marine model systems, Journal of Hazardous Materials, 406:124755.

Konradt, N., Kuhlen, J. G., Rohns, H. P., Schmitt, B., Fischer, U., Binder, T., ... & Panglisch, S. (2021). Removal of Trace Organic Contaminants by Parallel Operation of Reverse Osmosis and Granular Activated Carbon for Drinking Water Treatment. Membranes, 11(1), 33.

Lassen C, Skårup S, Mikkelsen SH, Kjølholt J, Nielsen PJ, Samsøe-Petersen L. 2001. Inventory of Biocides used in Denmark. Environmental Project No. 585, Miljøstyrelsen.

Li and Shuman, 1997; Estimation of retardation factor of dissolved organic carbon in sandy soils using batch experiments. Geoderma 78, 197–206. doi: 10. 1016/S0016-7061(97)0 0 048-7.

Lindhard H, m.fl. 2003. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 38 2003. Vurdering af muligheder for forebyggelse og alternativ bekæmpelse i frugt og bær. Bilag 4 til rapporten "Muligheder for forebyggelse og alternativ bekæmpelse inden for gartneri og frugtavl".

Miljøstyrelsen, 2017. Pesticider og biocider, salgstal 1956-2014. Miljøstyrelsen 14. december 2017.

Miljøstyrelsen, 2018. Notat. Screening for N,N-dimethylsulfamid (CAS nr. 3984143) - nedbrydningsprodukt fra tolylfluamid (CAS nr. 731271) og dichlofluamid (C nr. 1085-98-9) i grundvands-overvågningen. Notat af 9. juni, 2018. Revideret 14. august 2018.

Miljøstyrelsen, 2022. Bekæmpelsesmiddelstatistik 2020. Behandlingshyppighed og pesticidbelastning baseret på salg og forbrug. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 54.

Naturstyrelsen, 2014. Præciseringer af anbefalinger i GeoVejledning 2 mht. afgrænsning af indvindings- og grundvandsdannende oplande". Oktober 2014

OECD, 2000. Guideline for the testing of chemicals 106. Adsorption-desorption using a batch equilibrium method. Org. Econ. Coop. Dev., Paris.

Orbicon, 2018. Udredning vedr. moderstoffer til N,N-dimethylsulfamid. Del af Hvidovre Kommunes projekt "Opsporing af kilder til N,N-DMS". Udgivet 27-09-2018.

Paternoster R., Brame R., Mazerolle P., Piquero A., 1998. Using the correct statistical test for the equality of regression coefficients. *Criminology* 3(4) 859-866

PPDB, Pesticides Properties DataBase, <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>

PubChem database, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Region Hovedstaden, 2022. Undersøgelse af DMS-udvaskning fra jordbærmark. Undersøgelser og rapport udarbejdet af Gry Sander Jensen m.fl., NIRAS.

Schaap. M. G.; Leij. F. J.; van Genuchten. M. T. ROSETTA: a computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions. *J Hydrol.* 2001. 251, (3-4), 163-176.

Schmidt, C.K., Brauch, H.-J. 2008. N,N-Dimethylsulfamide as Precursor for N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation upon Ozonation and its Fate During Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 6340-6346

Scholz, K. 1988. Metabolism of [benzene ring-U-14C] tolylfluamid (Euparen M) in soil under aerobic conditions. Bayer AG Report No. PF2984. Unpublished. Cited in: Draft Assessment Report for Tolylfluamid, Vol. 3, annex B, B.8, Environmental Fate and Behavior, 2005

Senesi, N., 1992; Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances, *The Science of the Total Environment*, 123/124: 63-76

Šimůnek, J.; Šejna, M.; Saito, H.; Sakai, M.; van Genuchten, M.T. The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably Saturated Media, Version 4.17, HYDRUS Software Series 3, Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, Riverside, California, USA. 2018, pp. 348.

Stisen, S., Ondracek, M., Trolborg, L., Schneider, R.J.M., van Til, M.J., 2019. National Vandressource Model. Modelopstilling og kalibrering af DK-model 2019. GEUS-rapport 2019/31

Sültenfuß, J.; Roether, W.; Rhein, M. The Bremen Mass Spectrometric Facility for the Measurement of Helium Isotopes, Neon, and Tritium in Water. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 2009, 45 (2), 83–95. <https://doi.org/10.1080/10256010902871929>.

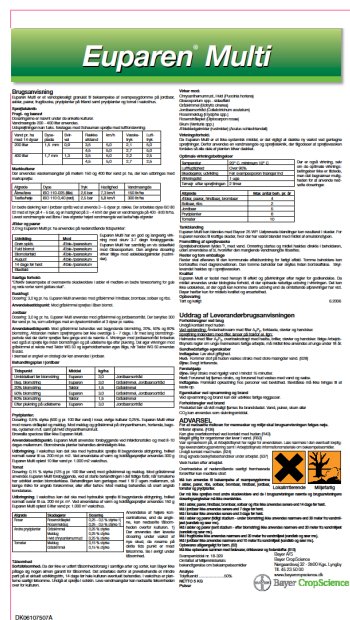
Thorling, L., Albers, C.N., Ditlefsen, C. Hansen, B., Johnsen, A.R., Mortensen, M.H. & Trolborg, L., 2021: Grundvand. Status og udvikling 1989–2020. Teknisk rapport, GEUS 2021.

US-EPA, 1999; Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values: volume I, The K_d Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes. Office of Air and Radiation, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC 20460.

Vianello, A., U. Bollmann, K. Bester, J. Vollertsen: Partikelbårne biocider. Miljøstyrelsen, 2021, BEKF nr. 196, 96 p.

Yang C, Li R, Song Y, Chen K, Li S, Jiang J. 2011. Identification of the Biochemical Degradation Pathway of Triazophos and its Intermediate in *Diaphorobacter* sp. TPD-1. *Curr Microbiol* 62:1294–1301. DOI 10.1007/s00284-010-9859-z

Bilag 1. Euparen Multi etikette



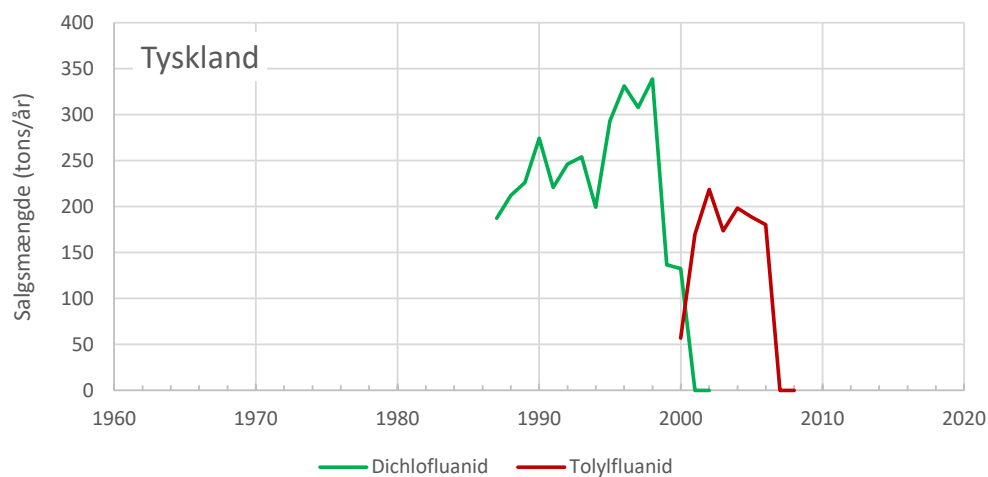
PMBL: DK06107501A Form: 10x280 mm Article: 54886 Job no: 20-2008	Bayer CropScience DK Date: 07-08-2008 Country: DK Colour: CMYK	Use only for connections Print Ready PDF for updated to Server
---	---	--

Bilag 2. Produkter med aktivstoffet tolylfluamid i Middeldatabasen

(søgning i november 2020)

Produkt	Anvendelse (Miljøstyrelsens godkendelse)	Indhold af aktivstof	Behandlings indeks	Registreringsindehaver -distributør	Godkendelses-interval
Euparen M 50 WG	Jordbrug (prydplanter, frugttræer og frugtbu-ske samt jordbær)	500 g/kg	ingen	Bayer A/S - Bayer A/S	12/8-1991 til 6/3-1996 På forbudsliste fra 1/6-2011
Euparen Multi	Frilandsgartneri, Væksthusgartneri (æbler, pærer, ribs, solbær, brombær, hindbær, jordbær, to-mater og prydplanter	500 g/kg	ingen	Bayer A/S - Bayer CropScience	5/5-2003 til 1/3-2006 På forbudsliste fra 1/6-2011
ND Tolylfluamid	Frilandsgartneri, Væksthusgartneri (æbler, pærer, ribs, solbær, brombær, hindbær, jordbær, to-mater og prydplanter	500 g/kg	ingen	NEDAB ApS - NEDAB ApS	18/3-2005 til 1/4-2006 På forbudsliste fra 1/6-2011
Euparen Multi (Bejdsemiddel)	Jordbrug (Dispensation: Må kun anvendes til indendørs bejdsning af roefrø beregnet til eksport.)	500 g/kg	ingen	Bayer A/S - Bayer CropScience	Anvendelsesperi-ode ikke oplyst. På forbudsliste fra 1/6-2011
Euparen Multi til bejdsning	Industriel anvendelse (Må kun anvendes til indendørs bejdsning i lukkede anlæg af roefrø beregnet til ek-sport.)	500 g/kg	ingen	Bayer A/S - Bayer CropScience	12/9-2006 til 19/12-2007 På forbudsliste fra 1/6-2011

Bilag 3. Tysk salgsstatistik for dichlofluanid og tolylfluanid i plantebeskyttelsesmidler



Reference: Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit

Bilag 4. Eksempler på off-label anvendelse af propiconazol i buskfrugt og jordbær

Dansk Planteværn 2007 og 2015

Uddrag af bogen "Vejledning i Planteværn 2007" udgivet af [Landbrugsforlaget](#)



PROPICONAZOL

Middelnavn, pakningsstørrelse og firma

Tilt 250 EC, 5 l, Makhteshim Agan
Bumper 25 EC, 5 l, Makhteshim Agan
T-2 Propiconazol, 1 l og 5 l, Protector International Aps ♦

Aktivstof g/kg-l

Propiconazol 250 g/l

Fareklasse



Bilmærke

Intet

Risikosætninger

Farlig ved indtagelse. Irriterer øjnene. Giftig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet.

Behandlingsindeks

0,5 l/ha = 1 BI

Godkendt til samt behandlingsfrist

Bumper 25 EC

Må kun anvendes til bekæmpelse af svampesygdomme i hvede, byg, rug og havre. Må ikke anvendes senere end 6 uger før høst.

Tilt 250 EC

Må kun anvendes til bekæmpelse af svampesygdomme på korn, frøgræs, planer og bederoer. Må i korn, frøgræs og bederoer ikke anvendes senere end 30 dage før høst.

Off-label godkendelse

Tilt 250 EC

Må anvendes til bekæmpelse af meldug og rust i planteskoler og bekæmpelse af meldug og rust i solbær, ribs, stikkelsbær og jordbær efter bærhøst.

Forbehold

Må ikke anvendes nærmere end 20 m fra vandmiljøet (soer og vandløb m.v.).

Virkemåde

Propiconazol er systemisk, optages gennem blade og hæmmer svampenes ergosteroldannelse.

Virkningstid: ca. 3-4 uger ved fuld dosis.

Optimale virkningsforhold

	min.	optimum	maks.
Temperatur	6°	10-15°	25°
Luftfugtighed		høj	
Timers tørvej	2	4	

Brugsanvisning

Tilt 250 EC

Afgrøde	Skadegører	Dosis l/ha	Tidspunkt
Hvede	Meldug, gulrust, brunrust, hvedebrumplet, hvedegråplet, hvedebladplet	0,3-0,5	Vækststadium 30-71, ved begyndende angreb eller når skadeterskel er overskredet.
Byg	Bygrust, skoldplet, bygbladplet	0,3-0,5	Vækststadium 26-65, ved begyndende angreb eller når skadeterskel er overskredet.
Rug	Brunrust, skoldplet	0,3-0,5	Vækststadium 26-65, ved begyndende angreb eller når skadeterskel er overskredet.
Havre	Meldug, kronrust	0,3-0,5	Vækststadium 26-65, ved begyndende angreb eller når skadeterskel er overskredet.
Triticale	Brunrust, gulrust, skoldplet, meldug, hvedebrumplet, hvedegråplet	0,3-0,5	Vækststadium 26-65, ved begyndende angreb eller når skadeterskel er overskredet.
Frøgræs	Rust, meldug	0,5	Vækststadium 32-45, ved begyndende angreb eller når skadeterskel er overskredet.
Bederoer	Bedemeldug, bederust	0,5	August/september ved begyndende angreb.
Græsplaner	Meldug, rust, visse bladpletsvampe	0,5	Ved begyndende angreb.
Jordbær (Off-label)	Meldug	0,5	Må kun anvendes efter høst og indtil 1. oktober, maksimalt 2 gange.
Solbær, ribs, stikkelsbær (Off-label)	Meldug	0,5	Må kun anvendes efter høst og indtil 1. oktober, maksimalt 2 gange.
Planteskolekulturer (Off-label)	Meldug, rust	0,5	

Midler



PROPICONAZOL (fortsat)

Brugsanvisning (Tilt 250 EC fortsat)

Afgrøde	Skadegører	Dosis l/ha	Tidspunkt og bemærkninger
Triticale	Meldug, brunrust, gulrust, skoldplet, hvedebladplet og hvedegråplet	0,3-0,5	Afgrødens vækststadi 26-65 Det anbefales at sprøjte ved begyndende angreb eller efter varslings. Produktet giver moderat effekt på brunrust, gulrust, skoldplet, hvedebrunplet og hvedegråplet. Max 2 behandlinger pr. år.
Roer	Bedemeldug, bederust og Ramularia	0,3-0,5	Aug./sept. Ved første tegn på angreb eller efter varslings. Moderat effekt på meldug. Max 2 behandlinger pr. år.
Frøgræs	Meldug, rust og visse bladpletsvampe	0,3-0,5	Afgrødens vækststadi 31-55 Ved første tegn på angreb eller efter varslings. Moderat effekt på meldug. God effekt på rust og visse bladpletsvampe. Max 2 behandlinger pr. år.
Plæner	Meldug, rust og visse bladpletsvampe	0,3-0,5	Ved første tegn på angreb eller efter varslings. Moderat effekt på meldug. God effekt på rust og visse bladpletsvampe.
Solbær, ribs, stikkelsbær og jordbær (Off-label)	Meldug og filtrust Meldug	0,5 0,5	Må kun anvendes efter høst og indtil 1. oktober, max 2 gange.
Planteskolekulturer (Off-label)	Meldug og rust	0,5	Anvendes forebyggende, men også til bekæmpelse af etablerede angreb. Behandling kan gentages 1 til 2 uger efter første behandling. Kan virke vækstreterende.

Bilag 5. Jordekstraktion af dichlofluanid og tolylfluanid

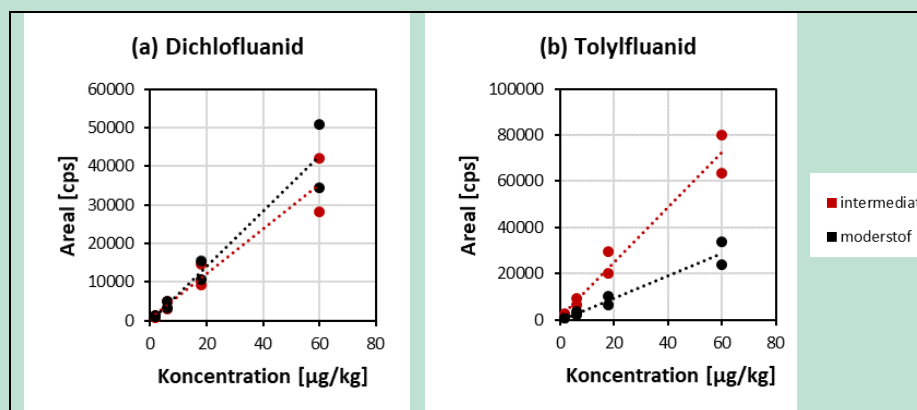
Metode

Både tolylfluanid og dichlofluanid hydrolyserer meget hurtigt til hhv. DMST og DMSA. Det er således svært at analysere stofferne. Vi gennemførte derfor et forsøg til at vurdere, i hvilket omfang moderstofferne omdannes under ekstraktionen.

To helt nye standarder blev fremstillet i acetonitril lige inden forsøget. 2g-jordprøver blev spiket direkte fra en fortynding (0,05 µg/mL, AcN) til hhv. 1 µg/kg og 10 µg/kg og ekstraheret med det samme ved at følge jordekstraktionsmetoden (jf. afsnit 6.4). Efter inddampning og reopløsning i acetonitril / MQ-vand (15 vol-%) blev prøverne analyseret på UPLC-MS/MS (for metode se afsnit 6.6). Både en kalibreringsrække af de to moderstoffer i ren acetonitril og en almindelig kalibreringsrække af DMST og DMSA i MQ-vand (15 vol-% acetonitril) blev analyseret sammen med prøverne.

Resultater

Selvom standarderne til de to moderstoffer blev fremstillet i ren acetonitril, så var det meget tydeligt, at hydrolyseprocessen allerede var i gang kort efter fremstilling. Beregning af koncentrationerne af nedbrydningsprodukterne i kalibreringsstandarderne (Figur 101) ved DMST&DMSA-kalibrering viser, at i gennemsnit 49% tolylfluanid og 41% dichlofluanid var omdannet til hhv. DMST og DMSA.



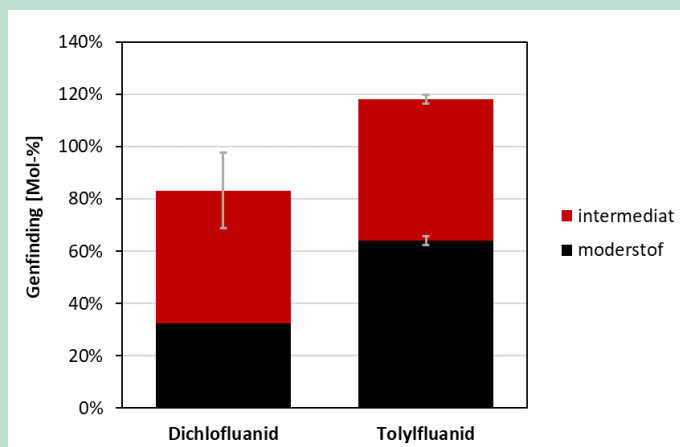
FIGUR 100. Kalibreringskurver fremstillet i ren acetonitril for (a) dichlofluanid og (b) tolylfluanid i sort, samt arealerne fra deres intermediater/nedbrydningsprodukter i rød.

Som vist i

Figur 102, blev dichlofluanid og tolylfluanid delvist omdannet under ekstraktion af jordprøver. Da selve kalibreringsstandarderne allerede hydrolyserede delvist (se ovenfor), var koncentration-beregningerne dog lidt usikre. Ved tilsætning af 10 µg/kg moderstof, blev 32% genfundet

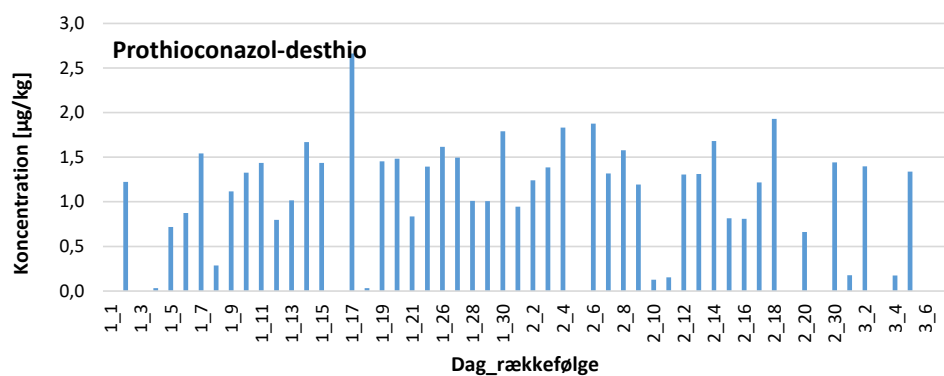
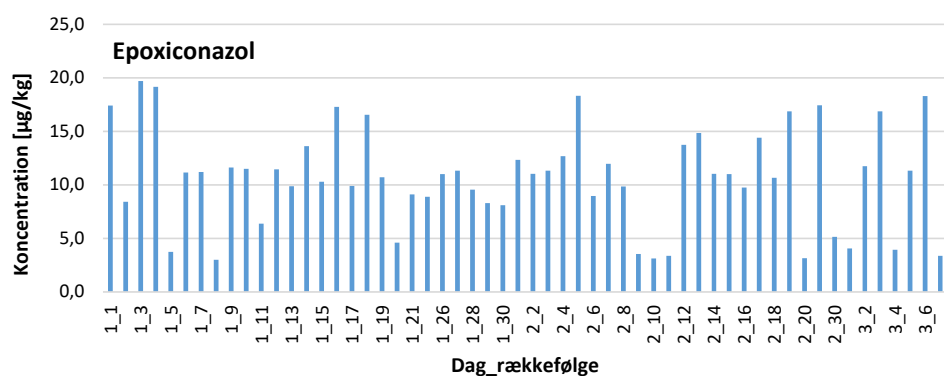
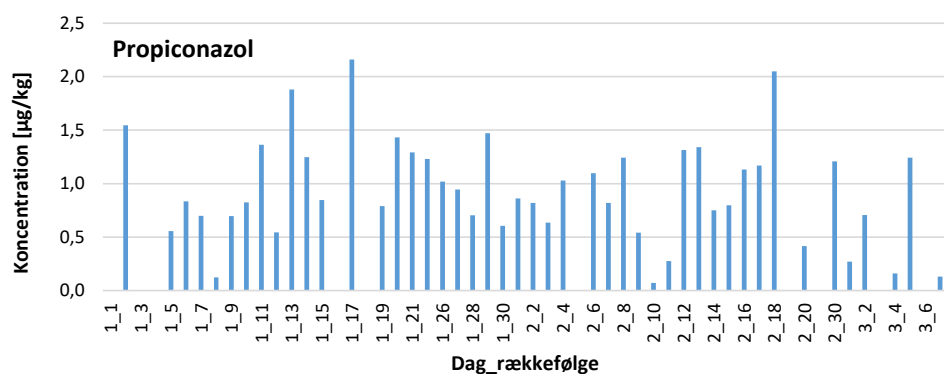
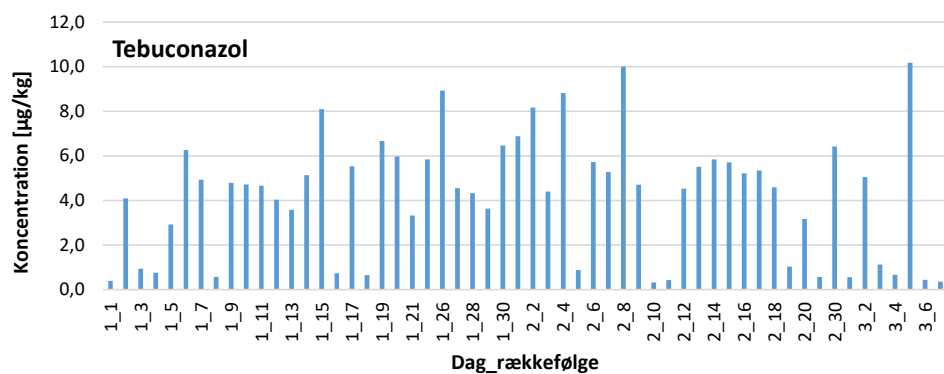
som dichlofluamid, mens 51% var omdannet til DMSA; genfinding af tolylfluamid i de samme prøver lå lidt højere på 64%.

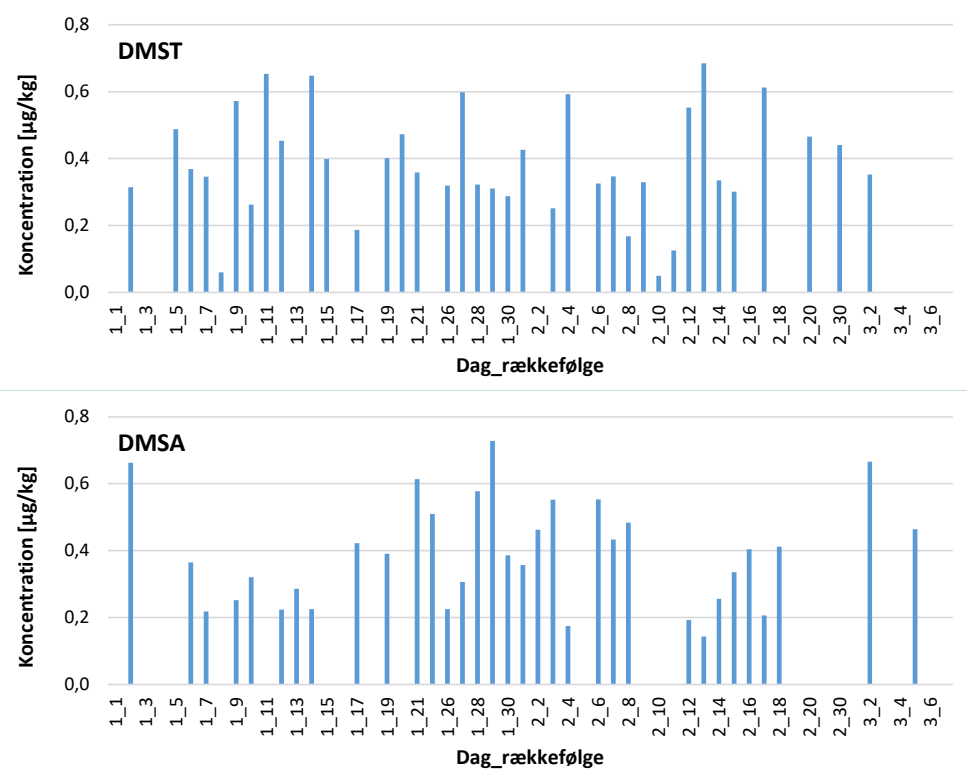
Selvom forholdene mellem moderstof og intermediat var relativt konstante indenfor dette forsøg, så var det svært at udelukke at yderligere hydrolyse skete, mens en lang batch af prøver skulle analyseres på UPLC-MS/MS. Til at undgå at en sådan gradvis hydrolysering forstyrrede kvantificeringen, blev alle prøver fra nedbrydningsforsøgene gemt i køleskabet i 24 t før analyse (dvs. efter overførsel i vand / 15% acetonitril). Koncentrationen af hhv. DMST og DMSA viser således en kombinations-koncentration for moderstof og intermediat.



FIGUR 101. Genfinding fra dichlofluamid og tolylfluamid i sort, samt deres intermediater/nedbrydningsprodukter i rød, ved tilsætning af 10 µg/kg moderstof til jord.

Ved analyse af feltprøver, blev det undladt at hydrolysere prøverne før analyse – til disse prøver blev ionsporene af tolylfluamid og dichlofluamid analyseret, dog aldrig fundet.





FIGUR 2. Prøveresultater arrangeret efter batch (dag) og analyserækkefølge.

Analyseresultaters afvigelser fra den sande middelkoncentration i markens prøvefelter, dvs. støj i koncentrationsbestemmelsen, kan opstå på mange niveauer:

- Primær sampling af markerne i felten (ikke-repræsentativ sampling).
- Sekundær sampling af prøven i laboratoriet.
- Tørvægtsbestemmelse.
- Ekstraktion af prøve (afvejning, pipettering f.eks. af interne standarder, solventvolumen, ekstraktionseffektivitet).
- Eventuel prøveoprensning/opkoncentrering på SPE (pipettering, SPE effektivitet, inddampning)
- Analyse på LCMS (pipettering, tilfældig instrumentstøj, instrumentdrift).

Oftest anses den primære sampling for langt den mest betydende kilde til støj efterfulgt af den sekundære sampling af prøven i laboratoriet (prøveneddeling). Man antager ofte at tilfældig signalstøj og drift fra selve analyseinstrumentet er ubetydelig sammenlignet med de tidligere trin i prøveforberedelsen. Vi har duplikater på tre niveauer. Feltduplikaterne viser den samlede variation fra alle støjklender og bruges til QAQC af det samlede datasæt. Duplikater på lavere niveauer kan bruges til at sige noget om hvor i processen støjen opstår. Lab-duplikaterne viser variationen i den sekundære sampling i laboratoriet og alle efterfølgende trin. Instrumentduplikaterne er prøveekstrakter kørt på LCMS'en på forskellige dage. Da de er kørt i samme rækkefølge, siger de kun noget om støj fra injektionsvolumen og instrumentstøj, men ikke noget om en eventuel drift på instrumentet.

Afvigelserne mellem duplikaterne er vist i figur 3, både som biplots, hvor de to replikatkoncentrationer er plottet mod hinanden, og som relative afvigelser plottet mod duplikaternes middelkoncentration. Detektionsgrænsen kan f.eks. estimeres ud fra biplottet, som den højeste koncentration, hvor stoffet kun er detekteret i det ene duplikat. Analyseusikkerheden som funktion af koncentrationen ses i det relative plot.

Tebuconazol: Stoffet er detekteret i alle replikater, hvilket betyder, at detektionsgrænsen er $<0,4 \mu\text{g/kg}$. Det meste støj stammer fra instrumentet. Den relative afvigelse er $<20\%$ og betydeligt lavere ved høje koncentrationer. Labduplikaterne ligger lidt over 1:1 stregen i biplottet, hvilket viser en systematisk men mindre batcheffekt.

Propiconazol: I ét af instrumentduplikaterne er propiconazol kun påvist i det ene replikat, hvilket giver en detektionsgrænse på ca. $0,14 \mu\text{g/kg}$. Den relative afvigelse stiger kraftigt ved koncentrationer $<0,25 \mu\text{g/kg}$. Stort set al støj stammer fra instrumentet. Ved koncentrationer $>0,25 \mu\text{g/kg}$ er den relative afvigelse $<20\%$ og koncentrationsuafhængig.

Epoxiconazol: Stoffet er detekteret i alle replikater, hvilket betyder, at detektionsgrænsen er $<3 \mu\text{g/kg}$. Det meste støj stammer fra instrumentet, men ved lave koncentrationer $<7 \mu\text{g/kg}$ synes der også at være en del støj fra den primære sampling på marken, dvs. at feltduplikaterne viser større relativ afvigelse end instrumentduplikaterne ved disse koncentrationer. Den relative afvigelse er $<24\%$ og falder med stigende koncentration.

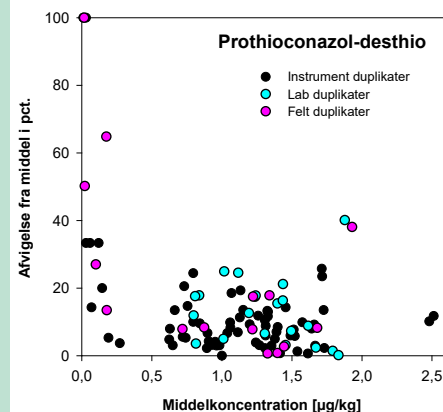
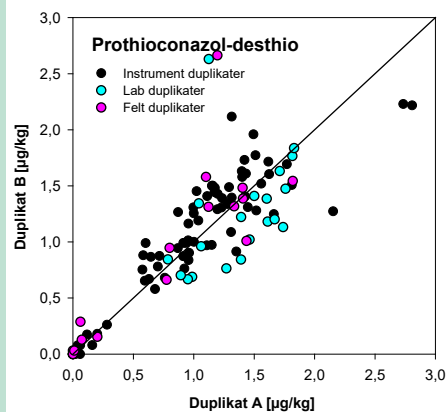
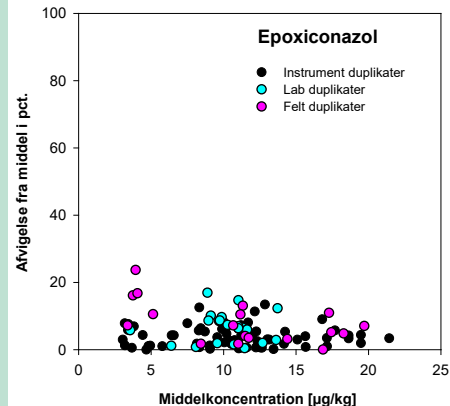
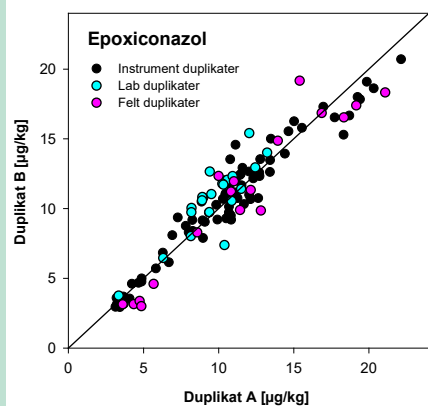
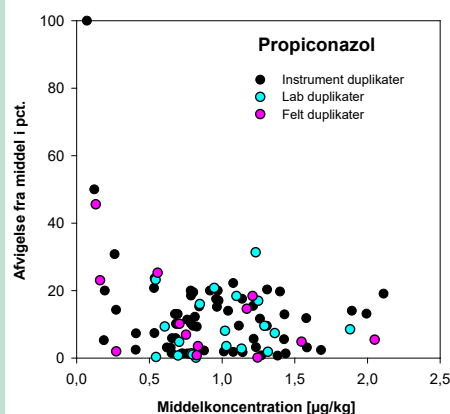
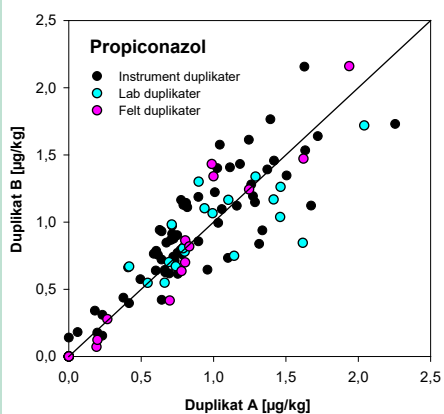
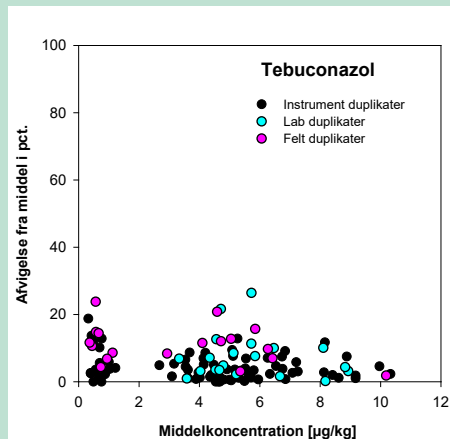
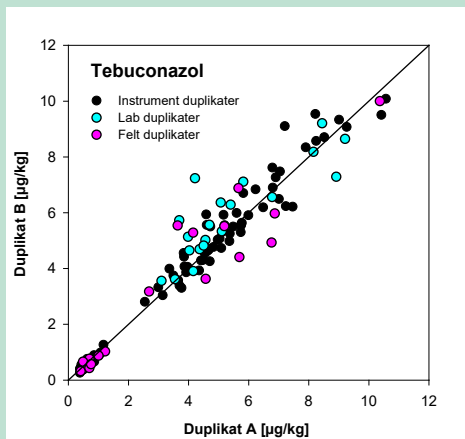
Prothioconazol-desthio: I ét feltduplikat og ét instrumentduplikat er prothioconazol-desthio kun påvist i det ene replikat, hvilket giver en detektionsgrænse på ca. $0,06 \mu\text{g/L}$. I både feltduplikater og labduplikater er der en outlier, som f.eks. kan skyldes en fejl i afvejning af den ene replikatprøve. Labduplikaterne ligger under 1:1 stregen i biplottet, hvilket indikerer en batcheffekt f.eks. hvilken dag prøverne er kørt. Der er også en batcheffekt for instrumentprøverne, idet der er flere punkter over 1:1 linjen end under. Da afvigelserne ikke ses for alle stoffer, skyldes instrumentafvigelserne ikke fordampning af solvent fra vials. Stort set al støj stammer fra instrumentet. Den relative afvigelse er kraftigt stigende ved koncentrationer $<0,2 \mu\text{g/kg}$, men koncentrationsuafhængig og $<25\%$ ved højere koncentrationer.

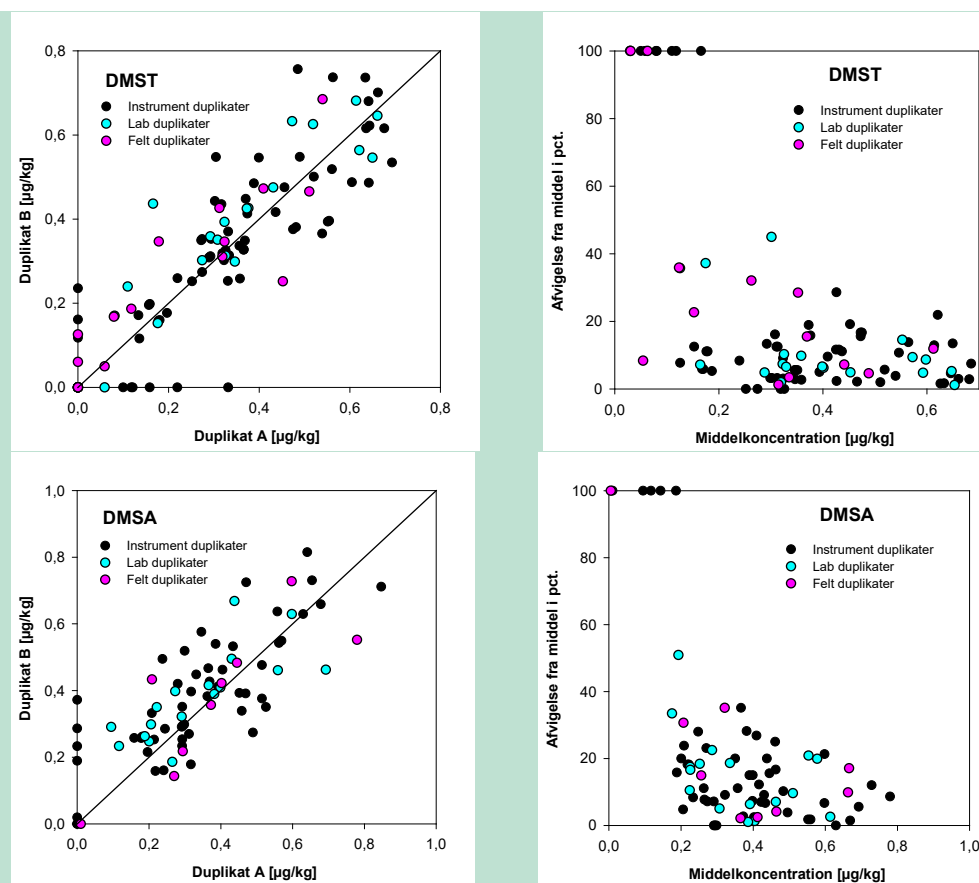
DMST: I alle datatyper er der duplikater, hvor DMST kun påvist i det ene replikat, hvilket giver en detektionsgrænse på ca. $0,25 \mu\text{g/kg}$. Et enkelt instrumentduplikat kun med fund i det ene replikat ligger højere ($0,33 \mu\text{g/kg}$), men samtidig er der pænt kvantificerede duplikater ved lavere koncentrationer. Ved lave koncentrationer ($>0,2$ og $<0,35 \mu\text{g/kg}$) er den relative støj for feltduplikater og labduplikater ($<45\%$) betydeligt højere end instrumentstøjen ($<20\%$). Ved koncentrationer $>0,35 \mu\text{g/kg}$ er alt støjen instrumentstøj.

DMSA: I ét feltduplikat og fem instrumentduplikater er DMSA kun påvist i det ene replikat, hvilket giver en detektionsgrænse på ca. $0,25 \mu\text{g/kg}$. Et enkelt instrumentduplikat kun med fund i det ene replikat ligger højere ($0,37 \mu\text{g/kg}$), men samtidig er der pænt kvantificerede feltduplikater ved lavere koncentrationer. Labduplikaterne ligger lidt over 1:1 stregen i biplottet, hvilket antyder en lille batcheffekt. Den relative afvigelse er meget koncentrationsafhængig og falder fra $<50\%$ ved $0,2 \mu\text{g/kg}$ til $<10\%$ ved $8 \mu\text{g/kg}$.

Konklusion:

For alle stoffer stammer langt den største andel af koncentrationsafvigelserne fra selve LCMS-kørslen. Den primære sampling i felten bidrager stort set ikke til variationen mellem replikaterne, hvilket viser en effektiv primær sampling. Den sekundære sampling i laboratoriet bidrager også minimalt til variationen, hvilket viser en effektiv sekundær sampling. Den valgte multincremental sampling strategi er dermed en effektiv metode til at opnå repræsentative middelværdier der kan vise forskelle mellem de enkelte feltplots.





FIGUR 3102. Duplikatanalyse. Sammenligning af duplikate jordprøver (Felt-duplikater), duplikate ekstraktioner på samme jordprøve (lab-duplikater) og duplikate analyser på samme ekstraktion (instrument-duplikater). Til venstre ses koncentrationer for hvert duplikat. Til højre ses afvigelsen fra middel-koncentration som funktion af middel-koncentration.

Bilag 7. Jordparametre og laborieforsøg

Målte jordparametre for alle jordtyper anvendt i laborieforsøgene. Ler (partikler <2 µm) er bestemt ved hydrometrimetoden, øvrige kornstørrelsesanalyser ved sigtning (se metodeafsnit).

Navn	Lokalitet	Dybde (m.u.t.)	pH _{H2O}	pH _{CaCl2}	Glødetab (%)	Ler (%)	<63 µm (%)	63-200 µm (%)	0,2-2 mm (%)	Vandindhold (masse%)
FS1	Koloni-have/Brøndg.	0,1-0,2	7,2	6,5	9,14	6,4	42	29	28	31,5
FS2	Koloni-have/Brøndg.	0,5-0,6	8,5	7,5	1,45	5,6	39	25	30	15,4
FS3	Koloni-have/Brøndg.	3,8-4,0	8,2	7,6	N.D.	8,0	56	20	21	10,3
FS4	Koloni-have/Brøndg.	6,8-7,0	8,4	7,7	N.D.	4,6	35	30	29	9,14
FS5	Jordbær-mark/Marbæk	0,1-0,2	8,2	7,5	3,29	4,7	40	34	25	14,7
FS6	Jordbær-mark/Marbæk	0,5-0,6	8,5	7,5	1,50	6,4	42	32	24	7,55
FS7	Jordbær-mark/Marbæk	6,7-6,9	8,8	7,7	N.D.	6,0	44	32	24	8,25
FS8	Jordbær-mark/Marbæk	15,4	8,9	7,8	N.D.	≤1	17	78	5	14,7
FS9 ^a	Mark/Svan-holm Gods	0-0,2	8,4	7,3	3,69	2,2	27	59	14	11,5
FS9b	Græseng, Svan-holm	0,05-0,2	6,5	5,7	3,91	2,7	34	48	15	18,2
FS10	Koloni-have. Græs.	0-0,2	7,5	6,8	6,27	6,3	42	24	27	16,8
FS11	Koloni-have. Bed.	0-0,2	6,7	6,2	15,4	8,9	35	24	37	37,0
FS12	Jordbær-mark/Havdrup	0-0,2	6,5	5,8	9,06	19,4	59	21	19	22,5
FS13	Jordbær-mark/Marbæk	0-0,2	6,3	5,5	3,08	3,7	36	31	24	12,8

^apH, glødetab og vandindhold i søjleforsøget med cyazofamid og FS9 var hhv. 7,53(vand)/6,72(CaCl₂), 3,69% og 16,2%.

Bilag fortsættes næste side

Bilag 7 (fortsat). Oversigt over hvilke jorde og hvilke stoffer, der var inkluderet i de enkelte forsøg.

Navn	Lokalitet	Dybde (m.u.t.)	Nedbrydning			Minerali- sering 124-TRZ	Sorption	
			DMS & 124-TRZ	Tolyl-flu- anid	Øvrige stoffer*		DMS & 124-TRZ	DMST & DMSA
FS1	Koloni- have/Brøndg.	0,1-0,2	X			X	X	
FS2	Koloni- have/Brøndg.	0,5-0,6	X			X	X	
FS3	Koloni- have/Brøndg.	3,8-4,0	X			X	X	
FS4	Koloni- have/Brøndg.	6,8-7,0	X			X	X	
FS5	Jordbær- mark/Marbæk	0,1-0,2	X			X	X	
FS6	Jordbær- mark/Marbæk	0,5-0,6	X			X	X	
FS7	Jordbær- mark/Marbæk	6,7-6,9	X			X	X	
FS8	Jordbær- mark/Marbæk	15,4	X			X	X	
FS9	Mark/Svan-holm Gods	0-0,2	X	X	X		X	X
FS9b	Græseng, Svan- holm	0,05-0,2			X [#]			
FS10	Kolonihave. Græs.	0-0,2	X	X			X	X
FS11	Kolonihave. Bed.	0-0,2	X	X			X	X
FS12	Jordbær- mark/Havdrup	0-0,2	X	X			X	X
FS13	Jordbær- mark/Marbæk	0-0,2	X	X			X	X

* DMST, DMSA, dichlofluanid, cyazofamid; [#]kun nedbrydning af cyazofamid i søjleforsøg

Bilag 8. Kemiske data fra grundvandsprøver udtaget under byer

Tabel A. Feltmålinger under prøvetagning af filtersatte borer i kolonihaveområdet.

Navn	DGU-nr.	Filter-dybde (m.u.t.)	Prøve-dybde (m.u.t.)	Prøvedato	O ₂ (mg/L)	Re-dox (mV)	pH	Lednings-evne (µs/cm)	Temp . (°C)
B3	200.5733	5,15-10,15	Hele filter	15-04-2021	<0,05	83	6,92	884	11,1
B3	200.5733	5,15-10,15	5,5	15-04-2021	<0,05	178	6,92	826	10,1
B3	200.5733	5,15-10,15	10	15-04-2021	<0,05	94	6,91	888	12,8
B4	200.5732	5,90-10,90	Hele filter	15-04-2021	<0,05	116	6,95	768	11,2
B4	200.5732	5,90-10,90	6	15-04-2021	0,09	160	6,93	755	10,2
B4	200.5732	5,90-10,90	10,5	15-04-2021	<0,05	131	6,95	845	12,4
B171	200.171	14,9-15,9	Hele filter	15-04-2021	<0,05	-184	7,12	835	10,4

Tabel A (fortsat), laboratorieanalyser

Navn	m.u.t.	µg/L				mg/L				
	Prøve-dybde	DMS	1,2,4-Trz	Chlorid	Nitrat	Sulfat	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
B3	Hele filter	0,69	0,034	61,4	7,44	36,6	34,4	3,82	153	13,3
B3	5,5	0,31	0,008	16,8	9,88	24,7	18,5	3,30	155	17,7
B3	10	1,14	0,018	65,3	11,0	37,2	30,7	3,71	154	13,5
B4	Hele filter	0,37	0,011	14,2	1,29	54,8	23,4	2,76	143	12,7
B4	6	0,19	0,005	6,8	0,15	36,0	17,0	1,75	146	14,0
B4	10,5	0,40	0,028	30,5	4,67	75,6	29,7	4,01	155	13,0
B171	Hele filter	0,91	<0,001	54,0	<0,05	83,0	21,9	3,30	147	15,0

Tabel A (fortsat), aldersparametre

Navn	Prøved. (m.u.t.)	³ H (TU)	³ He (ccSTP/kg)	⁴ He (ccSTP/kg)	Ne (ccSTP/kg)	Tritiogen ³ He (TU) (beregnet)	Radiogen ⁴ He (ccSTP/kg) (beregnet)	³ H- ³ He-alders (år)
B3	Hele filter	5,95	9,3E-11	7,1E-05	0,00029	-1,55	0	<5
B3	5,5	5,29	8,2E-11	6,2E-05	0,00027	-1,22	0	<5
B3	10	5,16	9,5E-11	7,1E-05	0,00030	-0,93	0	<5
B4	Hele filter	4,68	9,6E-11	7,5E-05	0,00031	-2,38	0	<5
B4	6	5,58	8,9E-11	6,7E-05	0,00029	-1,20	0	<5
B4	10,5	4,87	9,9E-11	7,8E-05	0,00031	-2,58	1,24E-06	<5
B171	Hele filter	4,00	1,1E-10	7,1E-05	0,00029	5,10	0	15

Tabel B. Udvalgte parametre fra prøvetagning af nedrammede borer i kolonihaveområdet udført i perioden fra december 2020 til maj 2021.

Boring	Dybde (m.u.t.)	µg/L			mg/L		
		DMS	1,2,4-Trz	O ₂	Chlorid	Nitrat	Sulfat
B3	4,73	0,008	0,007	0,38	25,6	18,4	43,3
B3	5,38	0,016	0,006	<0,1	49,8	40,2	50,2
B3	5,88	0,029	0,017	<0,1	55,3	26,1	78,6
B3	6,38	0,025	0,017	-	62,1	72,1	44,0
B3	6,88	0,056	0,016	<0,1	78,4	54,1	41,2
B3	7,38	0,401	0,019	<0,1	73,1	22,5	53,9
B3	7,88	0,413	0,017	<0,1	78,3	19,5	58,8
B3	8,38	0,337	0,016	<0,1	83,3	16,8	60,0
B3	8,88	0,354	0,012	<0,1	77,8	15,8	45,1
B4	6,38	0,047	0,012	0,24	103,9	27,3	89,1
B4	6,88	0,049	0,009	<0,1	92,5	24,8	57,9
B4	7,38	0,044	0,014	<0,1	91,2	7,75	53,8
B4	7,88	0,047	0,010	<0,1	84,9	<0,05	58,9
B4	8,38	0,040	0,009	-	71,4	<0,05	65,0
B4	8,88	0,049	0,023	<0,1	79,9	6,18	55,8
B4	9,38	0,059	0,020	-	69,7	9,86	61,1
B4	9,88	0,121	0,019	<0,1	70,7	7,41	72,9
Brøndg.	5	0,338	<0,001	-	-	-	-
Brøndg.	6,87	0,486	<0,001	-	30,3	<0,05	64,4
Brøndg.	7,37	0,331	<0,001	<0,1	32,7	<0,05	73,9
Brøndg.	7,87	0,363	<0,001	<0,1	32,7	<0,05	74,4

Tabel C. Udvalgte felt- og kemi-parametre for terrænnært grundvand under Hvidovre By.

Nr.	O ₂ (mg/L)	pH	Redox (mV)	Ledn. (µS/cm)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	N,N-DMS (µg/L)	1,2,4-Trz (µg/L)
1	0,06	6,93	-550	1600	248	0,01	94	0,18	<0,001
2	0,13	6,87	95	1416	165	0,70	138	0,12	0,003
3	0,02	7,00	-220	1076	66	0,011	164	0,13	<0,001
4	0,05	6,94	-530	13900	4144	12,7	464	0,015	<0,001
5	0,3	6,93	84	1478	216	10,2	92	0,22	0,006
6	0,3	6,94	70	1325	165	9,4	91	0,21	0,004
7	0,07	6,94	-250	1243	127	0,036	156	0,33	<0,001
8	0,04	6,90	110	1544	224	9,7	95	0,25	0,006

Bilag 9. Indvindings- og monitoringsboringer i Hvidovre

Indvindings- og monitoringsboringer i Hvidovre med analyse for DMS

DGU-nr.	HOFOR-nr.	Terræn-kote (m)	Filtertop (m.u.t.)	Filterbund (m.u.t.)	DMS (µg/L)	Analysedato
200.4815	N13	7,45	5,4	60	0,052	27-10-2020
208.2635	2635	6	11	21,5	0,27	26-10-2021
208.344	N09	4,5	10	40	0,25	26-08-2021
207.3035	P2	7,77	5	23	0,086	31-08-2020
208.4347	4347	5,52	10	13	0,24	27-08-2020
208.320A	N06	4,8	6	38	0,061	26-08-2020
207.2595	V01	8	14	61	0,17	09-02-2021
208.1578	N10	5	6,5	60	0,22	22-03-2021
208.2616	N04	4	11	60	0,1	17-02-2021
207.3506	N11	12	12,5	70	0,19	04-05-2018

Bilag 10. Boreprøvebeskrivelser v. den tidligere jordbærmark v. Havdrup/Solrød

Udført af WSP for Region Sjælland

B3 (23/9-2020), DGU-nr. 206.2872

0-1,2 m, muld

1,2-5,1 m, gråt ler m. kalk

5,1-9,3 m, gråt ler, stærkt sandet/gruset

9,3-11,3 m, gråt ler, svagt sandet

11,3-13,0, kalk

B4 (24/9-2020), DGU-nr. 207.6829

0-0,4 m, muld

0,4-3,3 m, brunt ler, sandet, m. kalk

3,3-5,3 m, gråt ler m. kalk

5,5-7,0 m, gråt sand, gruset, vådt

Stødt på sten i 7 m og stoppet

B7 (23/10-2020), DGU-nr. 207.6832 (1,5 m syd for B4)

0-0,5 m, muld

0,5-7 m, ler

7-8 m, sand, stenet, flint, granit

8-9 m, kalk, blød, siltet

9-12 m, kalk, våd

Bilag 11. Eksempler på beregnede kildestyrker for forskellige afgrøder

Baseret på viden om pesticidforbrug og dyrkningsmetoder (afsnit 7.1.1 og 10.3.1) samt en række antagelser, som diskuteret i afsnit 10.3.3 har vi beregnet en række eksempler på kildestyrker for DMS fra jordbrug.

Yderligere forsimpning til beregningerne: Nettonedbøren er 300 mm/år. Nettonedbøren skal bruges, hvis kildestyrken skal omregnes til gennemsnitskoncentrationer for vandet, der forlader rodzonen. Nettonedbøren er den samlede nedbør (bruttonedbør) minus fordampning. Nettonedbøren sættes til typisk at udgøre 300 mm/år = 300 L/m²/år = 3.000.000 L/ha/år. Nettonedbøren varierer fra landsdel til landsdel, men ligger oftest mellem 100 og 500 mm/år (Thorling, 2021), hvilket betyder, at gennemsnitskoncentrationerne i vandet, der forlader rodzonen, kan være højere i nedbørsfattige egne eller lavere i nedbørsrige egne. Nettonedbøren vil desuden være forskellig for forskellige kulturer, idet fordampningen fra plantager med kernefrugt/stenfrugt vil være højere end fra buskfrugt, som igen vil være højere end fra jordbær. I varighedsberegningerne i kapitel 10.3 anvendes nettonedbør som beregnet i MIKE SHE.

Jordbær i omdrift

Worst case-scenarie: Fire tolylfluamid-sprøjtninger i høstår, 3 kg Euparen/ha, 500 g/kg aktivstof, etablering 1 år, høst 3 år, sædskifte typisk 5 år (= sprøjtning 3/9 af årene). For et større område med jordbær i omdrift giver det et gennemsnitligt forbrug af tolylfluamid på 4*3*0,5*3/9 kg/ha/år = 2 kg/ha/år.

DMS-kildestyrke: 2 kg/ha/år*0,358 = 0,716 kg/ha/år.

DMS-koncentration: 716.000.000 µg/ha/år: 3.000.000 L/ha/år = 239 µg/L.

Tilgængelig viden-scenarie: 0,716 kg/ha/år*0,35 = 0,251 kg/ha/år svarende til 84 µg/L, men i perioden 1997-2002 sandsynligvis kun 1,8 sprøjtninger per år hvilket for disse år giver en DMS-kildestyrke på 1,8/4* 0,251 kg/ha/år = 0,113 kg/ha/år og en DMS-koncentration på 38 µg/L.

Hvis det vides præcist, hvilke år der er høstet jordbær og der ikke er tale om et område med jordbær i omdrift kan ovenstående tal ganges med 9/3=3, da der ovenfor er indlagt 6 år uden sprøjtning for hver 3 år med sprøjtning.

Buskfrugt (solbær), i høstårene efter etablering af kulturen

Worst case: To tolylfluamid-sprøjtninger i høstår, 3 kg Euparen/ha, 500g/kg aktivstof. For høstår giver det et gennemsnitligt forbrug af tolylfluamid på 2*3*0,5 kg/ha/år = 3 kg/ha/år.

DMS-kildestyrke: 3 µg/ha/år*0,358 = 1,074 kg/ha/år.

DMS-koncentration: 1.074.000.000 µg/ha/år: 3.000.000 L/ha/år = 358 µg/L.

Tilgængelig viden: 1,074 kg/ha/år*0,35 = 0,376 kg/ha/år og en DMS-koncentration på = 125 µg/L.

For områder med længerevarende dyrkning af solbær af blandet alder, eller hvor man ikke kender faktiske år med solbærhøst kan ovenstående tal ganges med 10/13 (etablering 3 år, høst 10 år).

Æbler/pærer, i høstårene efter etablering af kulturen

Worst case: Fire tolylfluamid-sprøjtninger i høstår, 2 kg Euparen/ha, 500 g/kg aktivstof. For høstår giver det et gennemsnitligt forbrug af tolylfluamid på 4*2*0,5 kg/ha/år = 4 kg/ha/år.

DMS-kildestyrke: $4 \text{ kg/ha/år} \cdot 0,358 = 1,432 \text{ kg/ha/år}$.

DMS-koncentration: $1.432.000.000 \text{ µg/ha/år} : 3.000.000 \text{ L/ha/år} = 477 \text{ µg/L}$.

Tilgængelig viden: $1,432 \text{ kg/ha/år} \cdot 0,35 = 0,501 \text{ kg/ha/år}$ og en DMS-koncentration på 167 µg/L.

Kirsebær, i høstårene efter etablering af kulturen

Worst case: Euparen har ikke været godkendt til anvendelse i kirsebær. HortiAdvice anslår at Euparen har været anvendt mindre end én gang om året. Der gættes derfor på en gennemsnitlig sprøjtefrekvens på højest 0,5 sprøjtning/år og en dosis på 2 kg Euparen/ha svarende til kernefrugters dosis, 500 g/kg aktivstof. For høstår giver det et gennemsnitligt forbrug af tolylfluanid på $0,5 \cdot 2 \cdot 0,5 \text{ kg/ha/år} = 0,5 \text{ kg/ha/år}$.

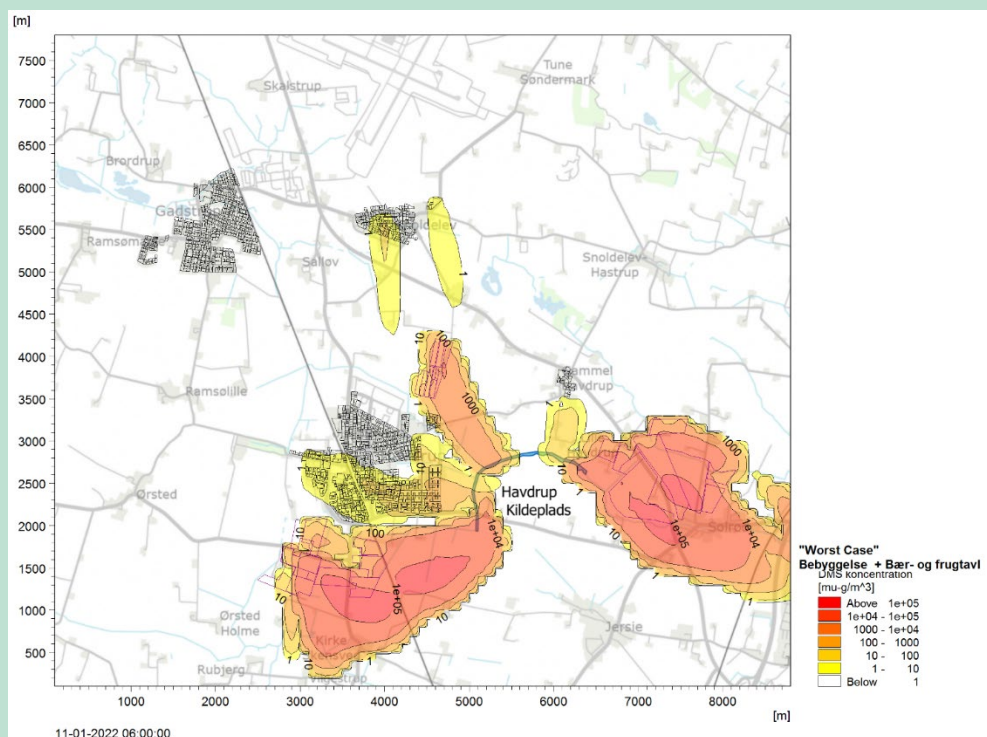
DMS-kildestyrke: $0,5 \text{ kg/ha/år} \cdot 0,358 = 0,179 \text{ kg/ha/år}$.

DMS-koncentration: $179.000.000 \text{ µg/ha/år} : 3.000.000 \text{ L/ha/år} = 60 \text{ µg/L}$.

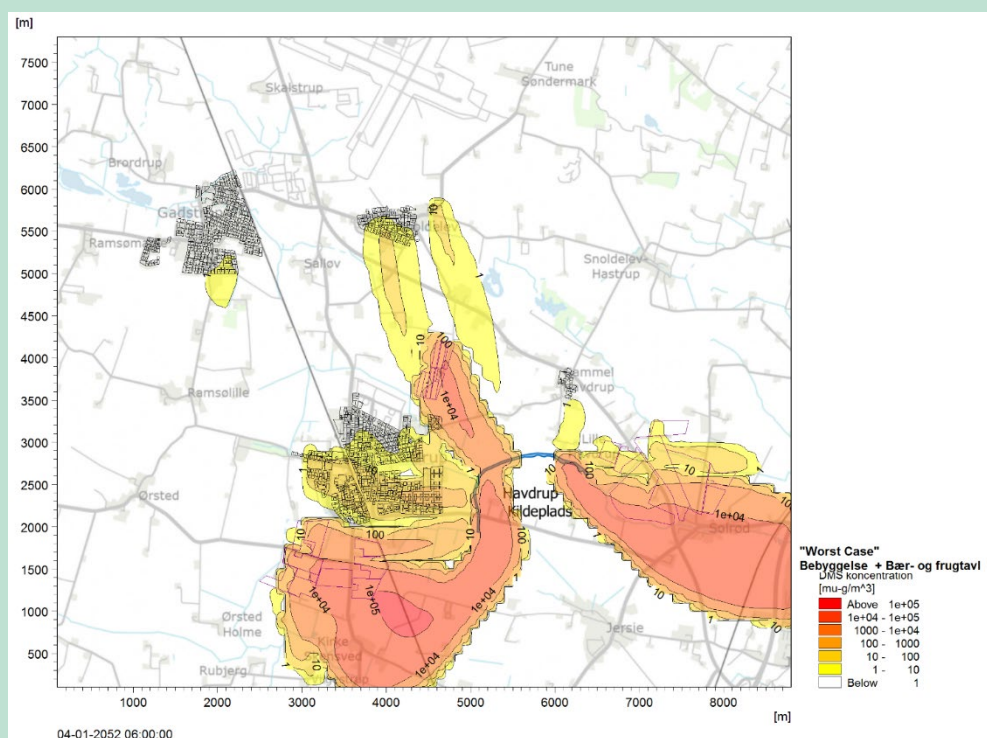
Tilgængelig viden: $0,179 \text{ kg/ha/år} \cdot 0,35 = 0,063 \text{ kg/ha/år}$ og en DMS-koncentration på 21 µg/L.

Bilag 12. Modelleret forurenings- udbredelse for DMS ved Havdrup Kildeplads

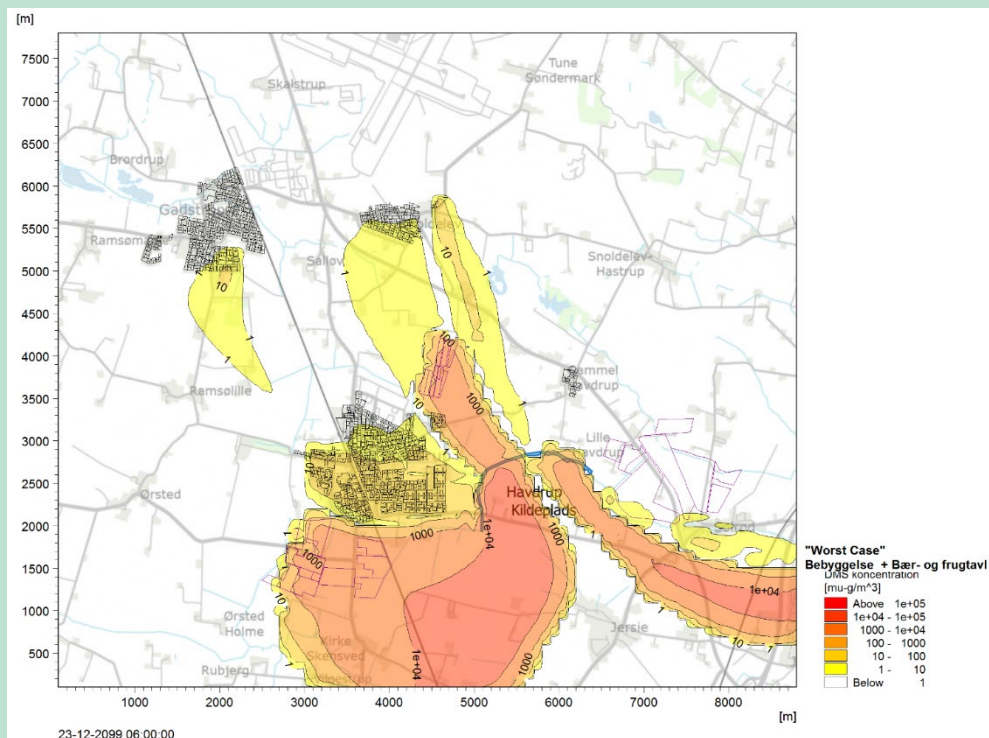
Den simulerede geografiske udbredelse af DMS i kalkmagasinet i 2022, 2052 og 2011 fra de to scenarier "worst case" og "tilgængelig viden". Tilsvarende figurer fra scenariet "Bedste Bud" ses i afsnit 10.3.3.



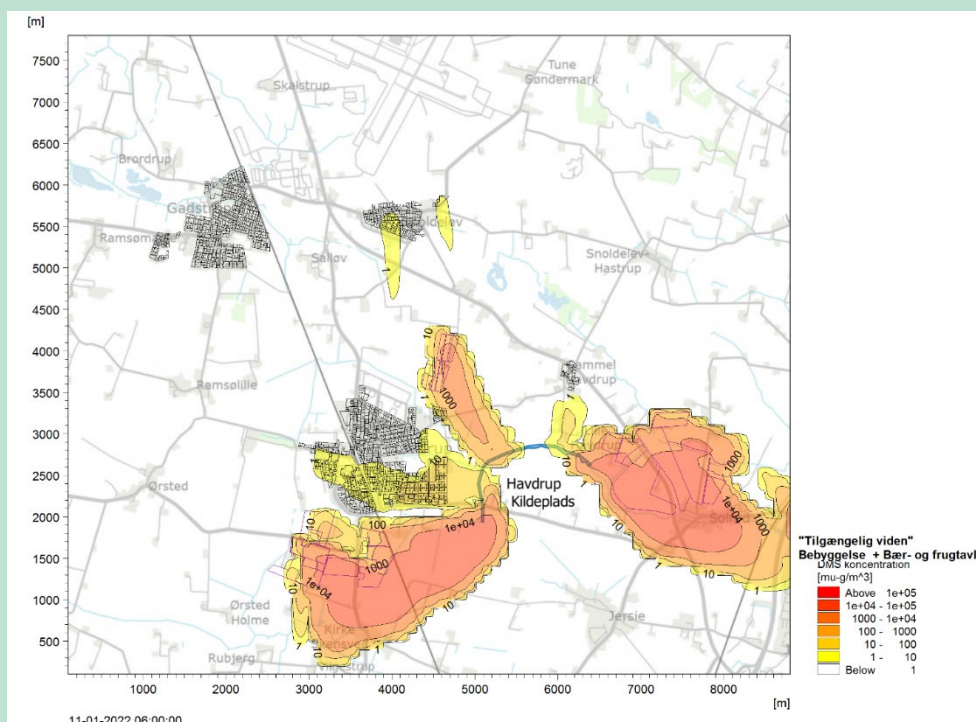
FIGUR 1. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet ved Havdrup i "Worst Case" situationen i 2022



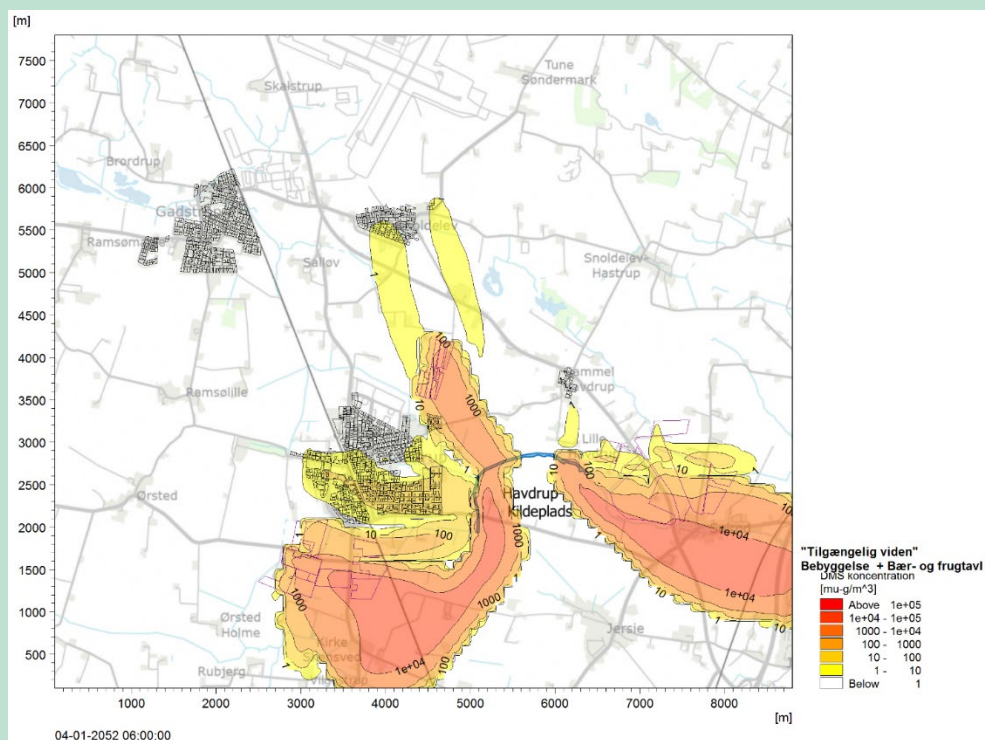
FIGUR 2. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet ved Havdrup i "Worst Case" situationen i 2052



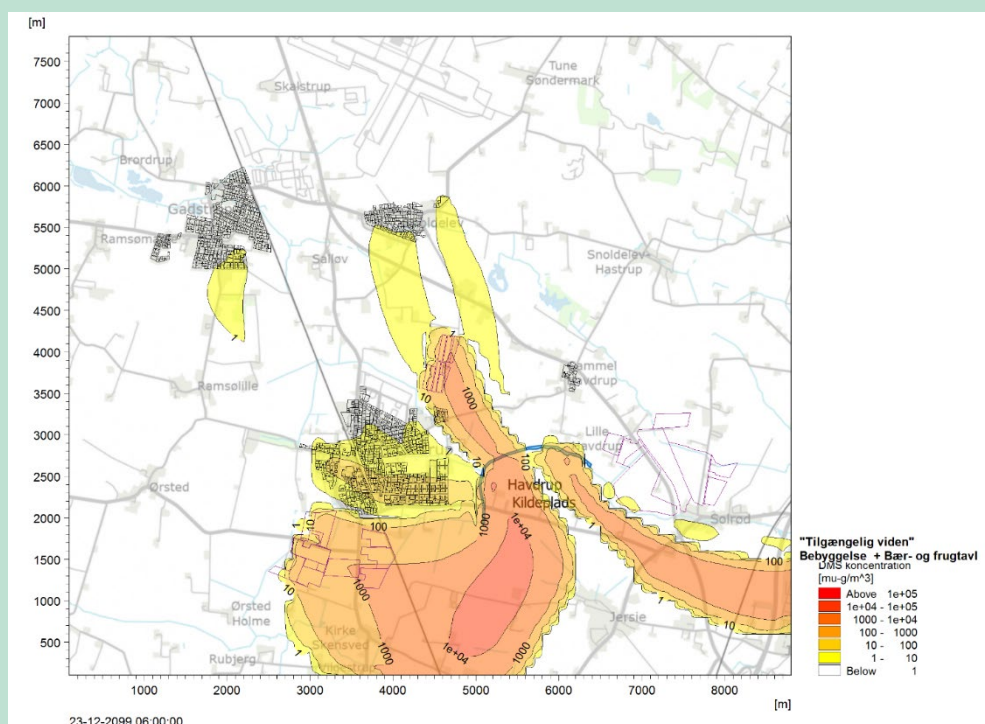
FIGUR 3. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet ved Havdrup i "Worst Case" situationen i 2100.



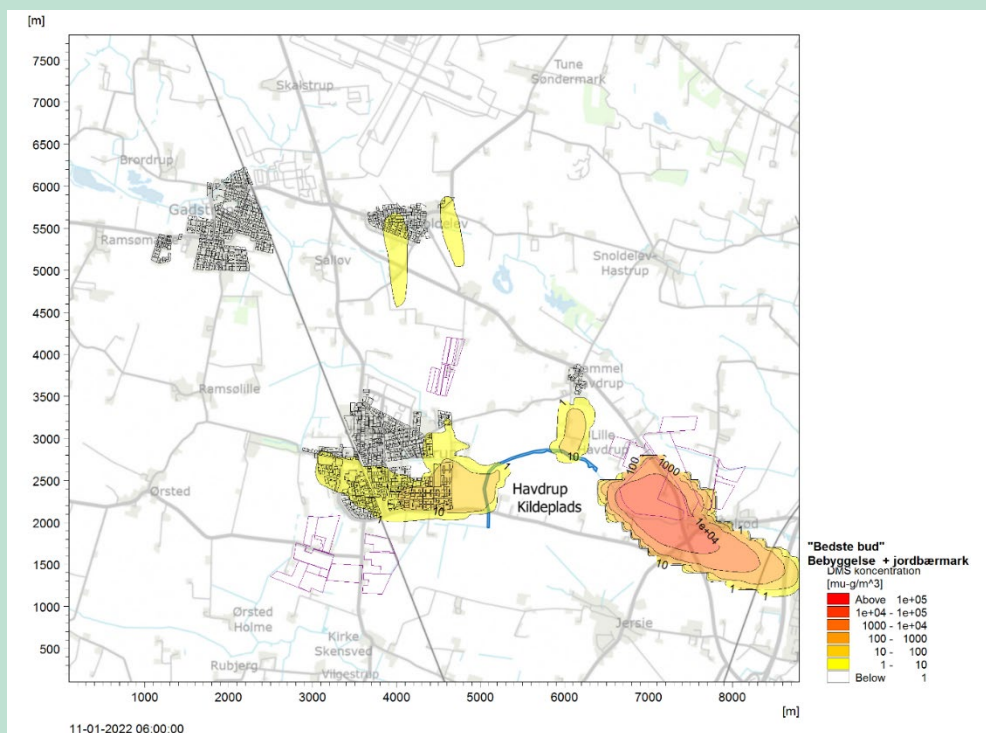
FIGUR 4. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet ved Havdrup i "Tilgængelig viden" situationen i 2022



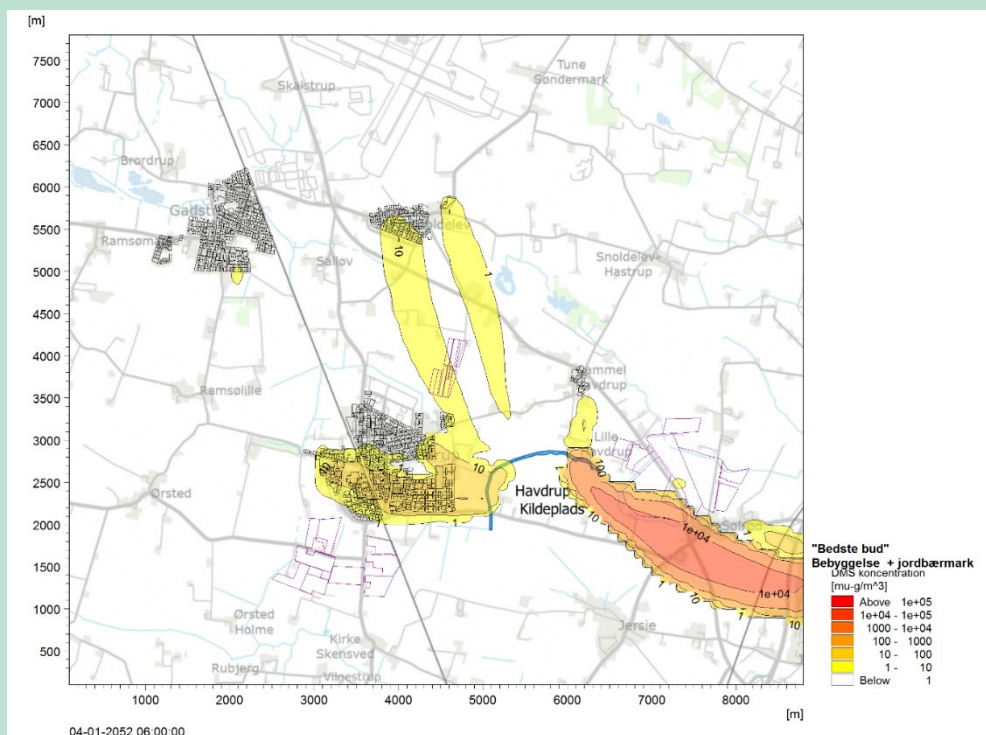
FIGUR 5. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet ved Havdrup i "Tilgængelig viden" situationen i 2052



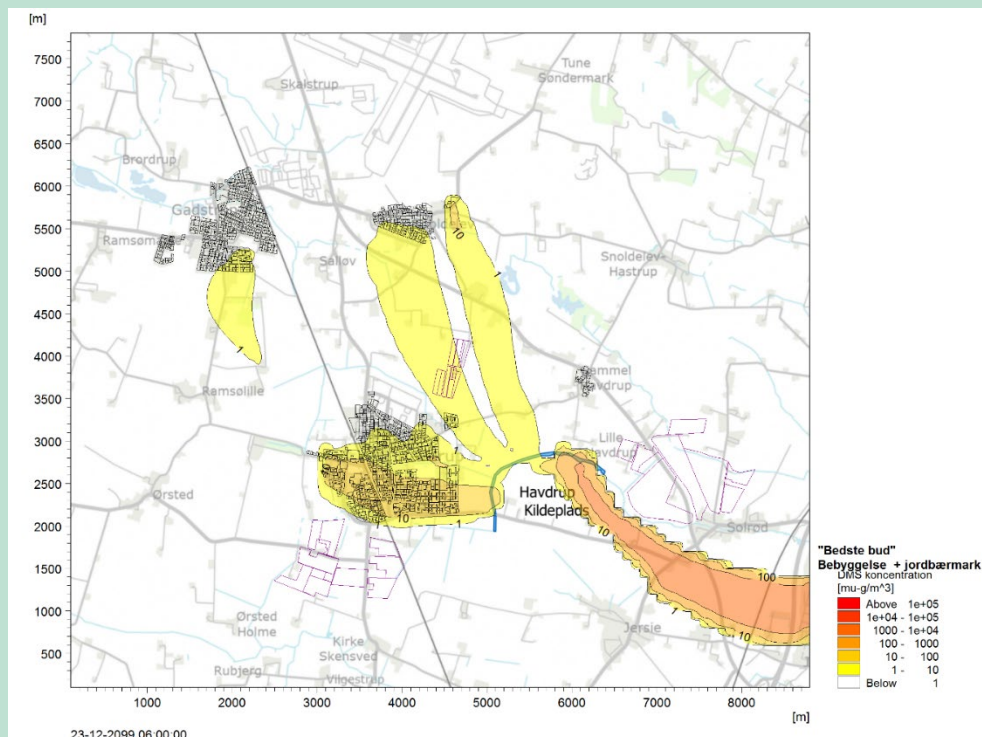
FIGUR 6. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet ved Havdrup i "Tilgængelig viden" situationen i 2100



FIGUR 7. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet ved Havdrup Kildeplads i "Bedste bud" situationen i 2022 (kun bidrag fra bebyggelse og den udvalgte jordbærmark, "jordbær (1995-2021) på Figur 8). Koncentrationen er angivet i enheden $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (svarende til ng/l).



FIGUR 8. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet ved Havdrup Kildeplads i "Bedste bud" situationen i 2052 (kun bidrag fra bebyggelse og den udvalgte jordbærmark, "jordbær (1995-2021) på Figur 8). Koncentrationen er angivet i enheden $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (svarende til ng/l).



FIGUR 9. Modelleret DMS-koncentration i kalkmagasinet ved Havdrup Kildeplads i "Bedste bud" situationen i 2100 (kun bidrag fra bebyggelse og den udvalgte jordbærmark, "jordbær (1995-2021) på Figur 8). Koncentrationen er angivet i enheden $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (svarende til ng/l).

FungiSource

DMS og 1,2,4-triazol er nedbrydningsprodukter fra svampemidler, som hyppigt forekommer i det danske grundvand. Midlerne anvendes/anvendtes både som pesticid i jordbruget og som biocid i maling og træbeskyttelse. I FungiSource-projektet undersøgte det via felt-, laboratorie- og modelleringsarbejde, om biocidanvendelse i byområder er tilstrækkeligt til at skabe udbredt grundvandsforurening og der sammenlignes med to forhenværende jordbærmarker.

Feltundersøgelserne viste tydeligt, at byområder er en betydelig kilde til grundvandsforurening med DMS. Koncentrationen i grundvandet lå typisk omkring 0,2 µg/L under blandet bebyggelse og 2-4 gange højere under et kolonihaveområde. I begge områder er den eneste større sandsynlige DMS-kilde anvendelse af tolylfluorid og dichlorfluorid i maling/træbeskyttelse til udendørs træværk. Forskellen i koncentration mellem områderne stemte overens med opmålinger af træareal i områder domineret af hhv. parcelhuse og af kolonihavehuse. Der må altså forventes lignende DMS-koncentrationer under danske byområder generelt. Grundvandskoncentrationer på over 1 µg/L DMS skyldes næppe biocidpåvirkning fra huse, men indikerer en pesticidkilde, enten i form af regelret anvendelse i frugt/bær eller i form af punktkilder. Modellering af DMS-forekomst i grundvandet under et byområde viste god overensstemmelse med observerede koncentrationer, og en forventet varighed af DMS over den nuværende kravværdi på den pågældende kildeplads i 25-50 år frem, afhængigt af modelscenarie. I modelleringen antoges, at DMS ikke nedbrydes eller tilbageholdes i grundvandet, hvilket understøttedes af laboratorieforsøgene.

Der nedsiver lidt 1,2,4-triazol til det øverste grundvand. Stoffet udgør dog næppe en trussel for vandindvinding fra grundvand under bebyggede områder, da koncentrationen falder med dybden, hvilket ifølge laboratorieforsøgene kan forklares med nedbrydning, også under iltfrie forhold



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk