

**Udvikling af en bedre
konceptuel forståelse
af pesticidernes
transport under
kildeområder
Erfaringer fra
pesticidpunktkilde-
undersøgelser**

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Anna Krog Nielsen, WSP

Klaus Mosthaf, DTU Sustain

Katerina Tsitonaki, WSP

Annika S. Fjordbøge, DTU Sustain

Sandra Roost, WSP

Poul L. Bjerg, DTU Sustain

ISBN: 978-87-7038-574-9

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

Forord 6

1.	Indledning	13
1.1	Projektets formål	14
2.	Baggrund	15
2.1	Pesticidfund i Danmark	15
2.2	Geologi og hydrogeologi	15
2.3	Redoxforhold og geokemi	18
2.4	Stofegenskaber	19
3.	Metode og datagrundlag	20
3.1	Lokaliteter	20
3.2	Valg af stofgrupper/stoffer	24
3.3	Regionernes punktkildedata	24
3.4	Punktkildetyper og anvendelseshistorik	25
3.5	Klassificering af geologi og geografi	25
3.5.1	Overfladegeologi	28
3.6	Modellering af pesticidtransport	29
4.	Datatendenser om stoffernes vertikal transport	30
4.1	Desphenyl-chloridazon, DPC	30
4.2	Phenoxysyrer	36
4.3	Øvrige stoffer: clopyralid, bentazon, DMS og BAM	47
4.4	Opsamling	51
5.	Modeling of pesticide leaching scenarios	53
5.1	Modeling objectives	53
5.2	Model setups	53
5.2.1	General model setup	53
5.2.2	Typology 1: Thick clayey till	54
5.2.3	Typology 2: Thick clayey till with shallow aquifer embedded	55
5.2.4	Typology 3: Thin clayey till layer and unsaturated aquifer	57
5.3	Pesticides properties	58
5.4	Pesticide input	60
5.5	Results of the simulated pesticide scenarios	61
5.5.1	Typology 1 – thick clayey till	62
5.5.2	Typology 2: Thick clayey till with upper aquifer	72
5.5.3	Typology 3: Thin clayey till layer and unsaturated aquifer	76
5.6	Summary of main results	80
6.	Opsamling og anbefalinger	82
6.1	Projektets metode og forløb	82
6.2	Projektets vigtigste konklusioner	83
6.3	Anbefalinger til undersøgelser af pesticidpunktkilder	86
6.4	Anbefalinger til fremtidigt arbejde	87
7.	Referencer	89
Appendiks 1.Fokusstoffer. Salg, egenskaber og datatendenser		91
1.	Indledning	92

2.	Datagrundlag	93
2.1	Udvalgte lokaliteter	93
2.2	Udvalgte stofgrupper/stoffer	93
2.3	Anvendelseshistorik	93
2.4	Stoffernes egenskaber	93
2.5	Regionernes punktkildedata	94
2.6	Scenariomodellering	94
2.7	Samlet oversigt over udvalgte stoffer	94
3.	Fokusstoffer	96
3.1	Desphenyl-chloridazon, DPC	96
3.2	Phenoxysyrer	97
3.3	Dimethachlor og nedbrydningsprodukter	99
3.4	Clopyralid	100
4.	Tendenser vedr. pesticidfund fra udvalgte cases	102
4.1	Desphenyl chloridazon (DPC)	103
4.2	Phenoxysyregruppen	105
4.3	Clopyralid, bentazon & DMS	107
5.	Tendenser vedr. fra regionernes punktkildedatasæt	109
5.1	Alle stoffer	109
5.1.1	Overfladegeologi	109
5.2	DPC og MDPC	110
5.3	Phenoxysyrer	118
5.4	Dimethachlor	125
5.5	Clopyralid, bentazon, BAM & DMS	128
6.	Referencer	135
	Appendiks 2.Cases	136
1.	Indledning	137
2.	Cases fra Region Nordjylland	139
2.1	Lokalitet LilleXXX	139
2.2	Lokalitet FlyvXXX	142
3.	Region Midtjylland	144
3.1	Lokalitet VoldumXXX	144
3.2	Lokalitet FløjXXX	145
4.	Region Syddanmark	148
4.1	Lokalitet VestXXX	149
4.2	Lokalitet SkovXXX	152
4.3	Lokalitet VolderXXX	155
4.4	Lokalitet LibaXXX	160
4.5	Lokalitet GulleXXX	162
4.6	Lokalitet HvenXXX	163
5.	Region Sjælland	164
5.1	PræsteXXX	164
5.2	KirkeXXX	168
5.3	ØstkildXXX	171

5.4	BøgeXXX	172
5.5	SlimmXXX	175
6.	Region Hovedstaden	178
6.1	Lokalitet MarXXX	178
6.2	Lokalitet FlintXXX	180
Appendiks 3. Supplementing information and additional results -Scenario Modelling		182
1.	Introduction	184
2.	Additional information, concentration profiles and fluxes	185
2.1	Typology 1	185
	Typology 2	188
2.2	Typology 3	193
3.	Referencer	198

Forord

Projektet er udført af WSP og DTU Sustain i tæt samarbejde og med midler fra Miljøstyrelsens Teknologiudviklingspulje 2021, Region Syddanmark, Region Hovedstaden, Region Midtjylland, Region Sjælland, Region Nordjylland og Danske Regioner. Region Syddanmark har været tovholder for projektet.

Arbejdsgruppen bestod af:

- Anna Krog Nielsen, WSP
- Klaus Mosthaf, DTU Sustain
- Katerina Tsitonaki, WSP
- Annika S. Fjordbøge, DTU Sustain
- Sandra Roost, WSP
- Poul L. Bjerg, DTU Sustain
-

Følgegruppen bestod af:

- Tove Svenden, Region Syddanmark
- Tommy Madsen, Region Nordjylland
- Nina Tuxen, Region Hovedstaden
- Nanette L. Schouw Christiansen, Region Sjælland
- Ida D. Damgaard, Region Midtjylland
- Kurt Møller, Danske Regioner, Videncenter for Miljø og Ressourcer
- Jesper Schiøtt Jensen, Miljøstyrelsen

Følgegruppen har bidraget aktivt til projektet med anskaffelse af relevante data samt løbende feedback og diskussioner gennem hele projektets forløb.

Sammenfatning

I de seneste år er der udført flere hundrede forureningsundersøgelser ved pesticidpunktkilder, hvilket har givet et stort erfaringsgrundlag. På nogle lokaliteter ses der overraskende høj tilbageholdelse af stofferne i jordsøjlerne samtidigt med, at der er observeret gennembrud af pesticider i det underliggende grundvand. I flere tilfælde er det svært at forklare observationerne med baggrund i stoffernes forventede mobilitet og nedbrydelighed under de konkrete hydrogeologiske forhold. For eksempel ses de højeste koncentrationer af for længst forbudte pesticider/metabolitter som f.eks. DPC i de øverste 2 meter ved en tidligere vaskeplads, på trods af, at der på lokaliteten er en meget kraftig nedadrettet gradient. Andre pesticider, som først er blevet markedsført i 1990'erne, er omvendt påvist i større dybder, end hvad der teoretisk er mulighed for med baggrund i deres mobilitet, uden at der er tydeligt tegn af utætheder i boringer eller lignende.

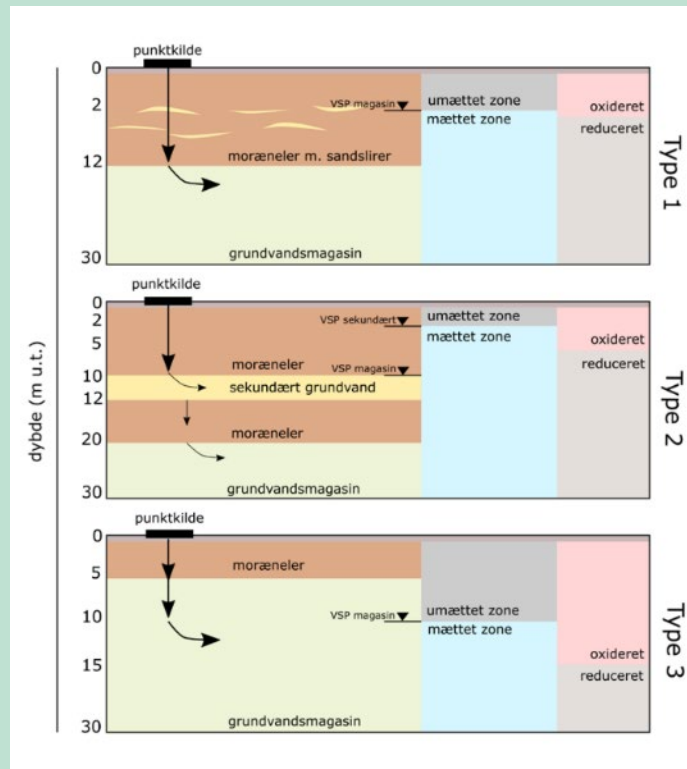
Formål med dette projekt var at:

- Identificere transportveje og forekomst af specifikke pesticider i forskellige dybder i kildeområder.
- Afklare om der er generelle styrende processer og faktorer, som kan forklare eventuelle tendenser i datamaterialet.
- Udvikle den eksisterende konceptuelle forståelse af pesticidernes spredningsveje til grundvandet under punktkilder.
- Komme med anbefalinger til opmærksomhedspunkter ved "Den gode pesticidundersøgelse", som kan føre til troværdige og fremtidssikre risikovurderinger.

Denne nye indsigt skal indgå som et element i planlægning af bedre og mere effektive undersøgelser ved pesticidpunktkilder, opstilling af troværdige konceptuelle modeller og efterfølgende mere robuste risikovurderinger.

Målgruppen for projektet er regionerne, rådgivere og andre, der arbejder med undersøgelser af pesticidpunktkilder. Projektet har identificeret en række opmærksomhedspunkter vedr. vores konceptuelle forståelse af pesticiders spredning. Dette skal bruges til at sikre, at der fremadrettet undersøges i relevante dybder/afstand fra kilder.

I projektet er der defineret tre overordnede typologier for pesticidpunktkilder (se nedenstående figur) og udpeget 9 fokusstoffer (Chloridazon, DPC og MDPC, MCP, Dichlorprop 4-CPP, Clopyralid, Bentazon og DMS). Projektet har gennemgået 19 konkrete cases samt resultater fra alle regionernes punktkildeundersøgelser frem til 2021. Desuden er der modelleret et spænd af forskellige scenarier.



Helt overordnet har det været en udfordring at finde data for centrale egenskaber for stoffernes transport og nedbrydning ved relevante koncentrationer og særligt i lerjorde. Der findes få data, og værdierne kan spænde bredt. I praksis anvendes der ofte empiriske værdier med baggrund i vand/jord koncentrationer, men disse antager ofte, at der er ligevægt mellem prøverne, og at de repræsenterer det samme jordvolumen, hvilket sjældent er tilfældet. Nedbrydningsraterne i modelsimuleringerne er i høj grad skønnede værdier, og her er der et betydeligt videnshul både i moræner og i grundvandsmagasiner.

Projektets vigtigste konklusioner er:

- Stoffe som DMS og clopyralid anses for at være meget mobile og de er derfor ved at være udvasket fra de øverste lerlag. Derimod kan stoffer som DPC og bentazon forsat forventes at være til stede i de øverste lerlag.
- Stoffernes anvendelsesperioder kan have en stor betydning for deres vertikale transport under en pesticidpunktkilde.
- Infiltration er et af de mest betydende parametre og valg af en realistisk infiltrationsværdi er vigtig for forståelsen af den vertikale transport. Udover dens betydning for gennembrudstidspunktet har infiltrationen også proportional betydning for størrelsen af forureningsfluxen.
- Det ses, at sprækker med en hydraulisk apertur på 20 μm og 1 m indbyrdes afstand kan forkorte transporten igennem et 10 meter tykt lerlag med 5-10 år for de mest mobile pesticider (f.eks. MCPP og DMS) og 15-20 år for de mindre mobile (DPC og bentazon).
- Ved flere pesticidlokaliteter er der i moræner indlejret sekundære sammenhængende grundvandsforekomster, hvor der kan ske horisontal vandtransport og dermed spredning af forurening. Der ses eksempelvis en forskydning på 10 meter ved en hastighed på blot 1 m/år. Desuden har den horisontale transport stor betydning for,

hvordan den vertikale transport under denne vandførende horisont forløber, idet der kan forventes større forsinkelse i gennembrud til underliggende magasin. Under disse forhold vil der dermed være mulighed for stigende koncentrationer under kildeområdet i de kommende årtier.

- Tilstedeværelse af en stor sandet umættet zone fører til en hurtig nedadrettet transport. Samtidigt er der dog gunstige forhold for nedbrydning, idet den umættede zone og den underliggende mættede zone ofte er aerobe, hvilket betyder, at pesticider som MCPP og clopyralid vil kunne ses i meget lave koncentrationer i det underliggende magasin.

Implikationer for varighed af forurening fra pesticidpunktkilder:

Gennemgang af data fra lokaliteter har vist, at der på flere lokaliteter forsat træffes høje indhold af DPC i de øvre jordlag, på trods af at brugen af chloridazon er ophørt i 1996. Desuden findes der i de øvre jordlag, særligt i moræneler, forsat høje koncentrationer af pesticider, der forsat anvendes, eller har været tilladt indtil for nyligt, som bentazon og clopyralid. Dette betyder, at der forsat kan forventes en vedvarende udvaskning til de underliggende primære magasiner. For de mindre mobile pesticider som DPC og bentazon vurderes det, at påvirkningen af de primære magasiner vil foresætte i de samme niveauer i flere årtier (>30 år) endnu. På lokaliteter med sprækker forventes de mere mobile stoffer som DMS og clopyralid til gengæld at give en faldende påvirkning i de kommende årtier. På lokaliteter uden sprækker kan der forventes stigende niveauer af DPC og bentazon i de kommende år, samt en vedvarende tilførsel af stoffer som clopyralid frem til ca. 2035. Ovenstående vurderinger forudsætter en nettoinfiltration på 200 mm/år. Ved lavere infiltrationsrater vil ankomsttiden til magasinet udskydes og styrken af belastningen mindskes, men udvaskningstiden forlænges. For lokaliteter med et tyndt eller ingen dæklag (type 3) kan man forvente, at de højeste koncentrationsniveauer i grundvandsmagasinerne er til stede nu, og at man i perioden 2020-2040 vil kunne observere faldende niveauer. Det skal bemærkes, at ovenstående betragtninger antager ingen nedbrydning, ingen horisontal strømning, en infiltration på 200 mm/år, at stofferne har været anvendt i hele deres tilladte anvendelsesperiode, samt en bestemt tykkelse af dæklag som defineret ved de tre typologier. Det anbefales derfor at tilpasse ovenstående vurderinger til konkrete lokaliteter og der henvises her til kapitel 5 og Appendiks 3.

Anbefalinger til undersøgelser af pesticidpunktkilder

Ved fremtidige pesticidpunktkilde undersøgelser er der på baggrund af projektets resultater fremkommet en række konkrete anbefalinger:

- En bedre forståelse af den vertikale transport på en given lokalitet og vurdering af forureningens varighed forudsætter viden om **lokalitetens historik** herunder **anvendelsesperiode** af de forskellige pesticidstoffer.
- Der er behov for konkret viden om lokalitetens geologi. Et realistisk bud på **infiltration** er afgørende, men kan være svært at estimere. Det anbefales derfor at arbejde med et spænd af værdier. Endvidere bør sandsynligheden for tilstedeværelse af store **sprækker** vurderes. Tilstedeværelse af **en umættet zone** har også stor betydning for hastighed af den vertikale transport. Endvidere bør man vurdere om der er **mulighed for horisontal transport** i sekundære grundvandsforekomster, som fører til forskydning og forsinkelse af forureningsfanens spredning til dybereliggende magasiner.
- I dette projekt er der udarbejdet et **katalog af forskellige modelscenarier** for de tre typologier, som med fordel kan bruges til at understøtte den konceptuelle forståelse for en given lokalitet samt vurderingen af fremtidig udvaskning til underliggende magasiner.
- Da erfaringer fra flere lokaliteter viser en tilbageholdelse af pesticider i jord, har projektet også synliggjort **værdien af jordanalyser, analyser af porevandet og niveauspecifikke vandprøver**. Disse vurderes at bidrage væsentligt til den konceptuelle forståelse og sikrer en troværdig risikovurdering. Der er dog et behov for, at detektionsgrænserne for jordanalyserne sænkes til 0,1-1 µg/kg TS for at kunne påvise relevante koncentrationer i forhold til risikovurdering.

Summary and conclusions

In recent years, several hundred pollution investigations have been conducted at pesticide point sources contributing to a substantial body of knowledge.

At some sites, surprisingly high retention of substances in the upper soil layers has been observed, whilst pesticide breakthroughs in the underlying groundwater have also been detected. In several cases, it is difficult to explain these observations based on the expected mobility and degradation of the specific pesticides under specific hydrogeological conditions. For example, the highest concentrations of long-banned pesticides/metabolites such as DPC are found in the upper 2 meters at a former washing site, despite a strong downward gradient at the site. Other pesticides, first marketed in the 1990s, have been detected at greater depths than theoretically possible based on their mobility.

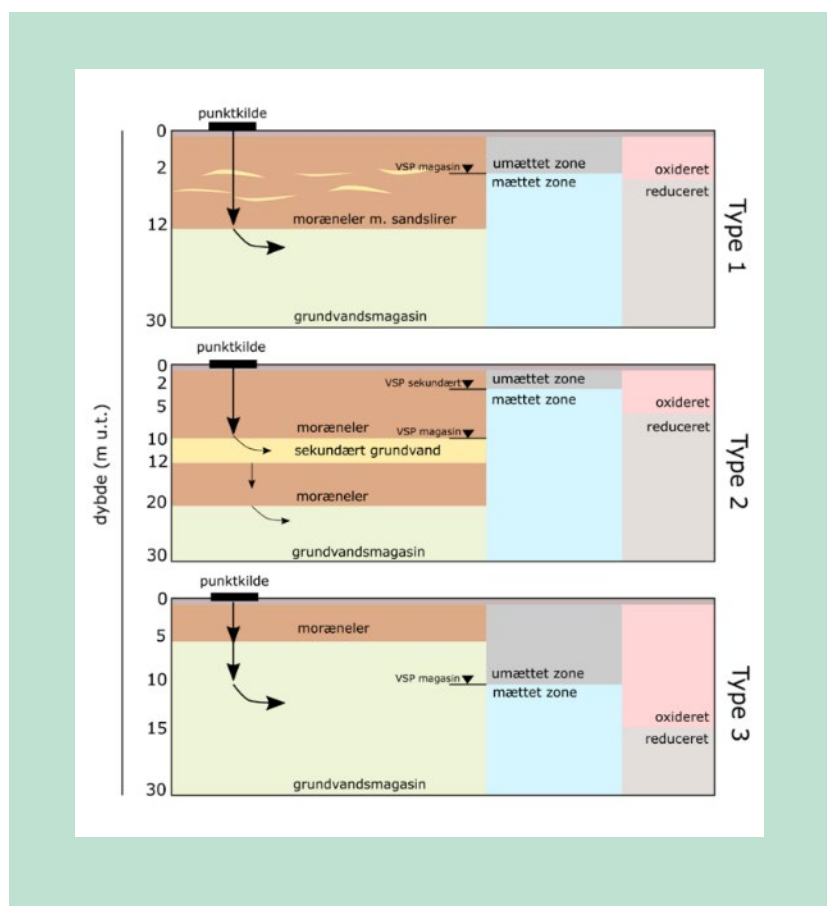
The purpose of this project was to:

- Identify transport pathways and occurrence of specific pesticides at different depths in source areas.
- Clarify whether there are general controlling processes and factors that can explain any trends in the data.
- Develop the existing conceptual understanding of the pathways of pesticide migration to groundwater from point sources.
- Provide recommendations for future pesticide investigations that can lead to credible and more valid risk assessments.

These new insights should be incorporated as an element in the planning of better and more efficient investigations at pesticide point sources including more credible conceptual models, and as a result more valid risk assessments. The target audience includes regional authorities, consultants, and others involved in pesticide point source investigations.

The project has identified several points of attention regarding our conceptual understanding of pesticide migration to ensure that relevant depths/distances from sources are investigated in the future.

Within the project, three generalized typologies for pesticide point sources have been defined (see figure), and nine focus substances (Chloridazon, DPC and MDPC, MCP, Dichlorprop 4-CPP, Clopyralid, Bentazon, and DMS) have been selected. The project has examined 19 specific cases and results from all regional investigations of point source sites up until 2021. Additionally, a range of different scenarios has been modeled.



Overall, it has been challenging to find data on key properties related to the transport and degradation of substances at relevant concentrations, especially in clay soils. There is limited data available, and the values can vary widely. In practice, empirical values based on water/soil concentrations are often used, but these assumptions often assume equilibrium between the samples and that they represent the same volume of soil, which is rarely the case. The degradation rates in the modeling simulations are largely estimated values, and there is a significant knowledge gap both for clayey layers as well as in groundwater aquifers, (especially limestone).

The project's main conclusions are:

- Substances like DMS and clopyralid are considered highly mobile and are today expected to be washed out from the upper clay layers. On the other hand, substances like DPC and bentazon are expected to still be present in the upper clay layers.
- The duration and the end date of substance use can have a significant impact on their vertical transport at a pesticide point source site.
- Infiltration is one of the most significant parameters, and choosing a realistic infiltration value is important for understanding the vertical transport. In addition to the time for breakthrough, infiltration also has a proportional impact on the magnitude of the pollution flux.
- It is observed that fractures with a hydraulic aperture of 20 μm and 1 m spacing can shorten the transport through a 10-meter thick clay layer by 5-10 years for the most mobile pesticides (e.g., MCPP and DMS) and 15-20 years for the less mobile ones (DPC and bentazon).
- At several pesticide sites, small interconnected sandlenses with groundwater flow are embedded in till clay, where horizontal water transport and, consequently, contamination spread can occur. For instance, a displacement of 10 meters can be observed at a groundwater velocity as low as 1 m/year. Moreover, horizontal transport greatly affects

the vertical transport beneath this flow zone, as greater delay can be expected in breakthrough to the underlying aquifer, potentially leading to increasing concentrations below the source area in the coming decades.

- The presence of a large unsaturated zone results in rapid downward transport. At the same time, favorable conditions for degradation exist since the unsaturated zone and the underlying saturated zone are often aerobic. This means that pesticides like MCPP and clopyralid can be observed in very low concentrations in the underlying aquifer.

Implications of our findings for predicting leachate from pesticide point sources:

An analysis of data from sites has shown that high levels of DPC are still found in the upper soil layers at several sites, despite the discontinuation of chloridazon use in 1996. Furthermore, high concentrations of pesticides that are still being used or were recently permitted, such as bentazon and clopyralid, are still present in the upper soil layers, especially in till clay. This indicates that ongoing leaching to the underlying primary aquifers can be expected. For DPC and bentazon, the impact to underlying aquifers may persist at similar levels for several decades (>30 years) to come, while for more mobile substances like DMS and clopyralid, a declining impact can be expected in the coming decades, assuming the overlying clay till is fractured. In sites with no fractures, increasing levels of DPC and bentazon can be expected in the coming years, as well as a persistent input of substances like clopyralid until approximately 2035. The above expectations consider no degradation, no horizontal flow, an infiltration rate of 200 mm/year, and that the substances being used throughout their permitted application period, as well as a specific thickness of the covering layer as defined by the three typologies. It is recommended to refer to Chapter 5 and Appendix 3 for tailored assessments at specific sites.

Recommendations for better investigations at pesticide point source sites:

Based on the project's results, several specific recommendations have emerged for future investigations at pesticide point source sites:

- A better understanding of vertical transport at a given site and assessment of mass discharge duration require knowledge of the **site's history**, including the **use periods** of different pesticide substances.
- Specific and detailed knowledge of the site's geology is also needed. A realistic estimate of **infiltration** is crucial but can be challenging to determine, which is why working with a range of values is recommended. The **probability of large fractures** in clay layers should also be assessed. The **presence of an unsaturated zone** also has a significant impact on the speed of vertical transport. Furthermore, the **possibility of horizontal transport** in secondary groundwater occurrences leading to displacement and delay of the contamination plume should be evaluated.
- In this project, a **catalog of different model scenarios** has been developed for the three typologies, which can be used to support the conceptual understanding of a specific site and assess future leaching to underlying aquifers.
- The project has also highlighted the value of **quantifying pesticides in soil samples and pore water samples, and depth-discrete water samples** for a reliable risk assessment, as experiences from multiple sites demonstrate the retention of pesticides in soil. However, there is a need to lower the detection limits for soil analysis to 0.1-1 µg/kg TS to measure relevant concentrations for risk assessment.

1. Indledning

Regionerne har i de seneste år haft en målrettet indsats mod pesticidforurening i grundvandet, som stammer fra pesticidpunktkilder og er ved at få et overblik over og erfaring med denne store udfordring. I de seneste år er der udført flere hundrede forureningsundersøgelser ved pesticidpunktkilder, hvilket har dannet et stort erfaringsgrundlag. Samtidigt er analysepakkerne udvidet til at omfatte flere pesticider end tidligere, hvor både udfasede pesticider, pesticider, der stadigvæk er i brug og mange flere nedbrydningsprodukter indgår i analysepakkerne. I takt med at regionernes analysepakker er blevet udvidet (Christensen et al., 2019), er der konstateret en række nye nedbrydningsprodukter fra pesticider i flere indvindingsboringer til almene vandværker. I 2017 indgik der kun 50 stoffer i analysepakkerne til pesticidpunktkildeundersøgelser, hvor der i dag indgår 272 forskellige pesticider samt nedbrydningsprodukter (metabolitter). Dette har bevirket i, at flere stoffer er blevet påvist.

Pesticider er kendt som en gruppe af stoffer med meget forskellige meget forskellige fysisk/kemiske egenskaber, herunder mobilitet i jorden samt nedbrydelighed. Herudover er der stor variation for det enkelte pesticides anvendelsesperiode, hvoraf nogle er blevet forbudt for flere årtier siden og andre fortsat er i brug i dag. Der er også stor variation i forhold til, hvor store mængder der er benyttet for det enkelte pesticid.

På flere af de undersøgte pesticidpunktkilder konstateres en forurening med pesticider, der vurderes at være grundvandstruende, og i mange tilfælde består forureningen af en blanding af forskellige pesticider og metabolitter. Det er et typisk mønster ved eksempelvis maskinstationer med vaske- og påfyldningsplads. Med baggrund i en række undersøgelser ved tidligere vaskepladser observeres der store forskelle i hvilket stof, der dominerer forureningssammensætninger i forskellige dybder under kildeområdet og/eller i forskellige afstande fra kildeområdet i grundvandsfaner. I 2020-2021 er der på enkelte lokaliteter udtaget jord og porevandsprøver i den umættede zone for bl.a. desphenyl-chloridazon (DPC) (Region Sjælland 2020, Nielsen 2021) og DMS (Region Hovedstaden 2023). I (Region Sjælland 2020, Nielsen 2021) ses der en overraskende høj tilbageholdelse af stofferne i jordsøjlerne samtidigt med, at der er observeret gennembrud af pesticider i det underliggende grundvand.

I flere tilfælde er det svært at forklare observationerne med baggrund i stoffernes forventede mobilitet og nedbrydelighed under de konkrete hydrogeologiske forhold. For eksempel ses de højeste koncentrationer af for længst forbudte pesticider/metabolitter som f.eks. DPC i de øverste 2 meter ved en tidligere vaskeplads, på trods af, at der på lokaliteten er en meget kraftig nedadrettet gradient. Andre pesticider, som først er blevet markedsført i 1990'erne, er påvist i større dybder end hvad der teoretisk er mulighed for med baggrund i deres mobilitet, uden at der er tydeligt tegn af utætheder i boringer eller lignende. Glyphosat og AMPA påvises eksempelvis ofte i meget større dybder, end hvad der kan forklares ud fra stoffernes sorptions-evne.

En nyere rapport for Miljøstyrelsen fra GEUS (MST, 2020) har vist, at hjælpepestoffer og vandbehandlingsmidler i kommercielle pesticidformuleringer af bl.a. glyphosat kan danne mobile komplekser med sorberende pesticider, og dermed øger risiko for udvaskning. Der er således mange faktorer, der har indflydelse på spredningsmønster og transport af de forskellige pesticidstoffer under det samme kildeområde.

Region Midtjylland har også udført et projekt vedr. pesticider i betydende magasiner (Region Midt, 2021), hvori der er udført en grundig erfaringsopsamling på regionens undersøgelser af pesticidpunktkilder og fund af pesticider. Projektet fokuserede på at undersøge hypotesen, at

pesticidforurening som konstateres i filtre i moræneler, dvs. hvor det vandførende lag er knyttet til små sand/siltlomme eller til tynde sandlag, ikke resulterer i en forureningsflux til de underliggende betydende magasiner, der kan udgøre en risiko for ressourcen. Erfaringsopsamlingen afviste hypotesen og understregede dermed behovet for, at vi øger forståelsen for de processer, der styrer udvaskning af pesticider igennem dæklagene

1.1 Projektets formål

Formål med projektet er på baggrund af en erfaringsopsamling fra undersøgelser af pesticid-punktkilder at:

- Identificere transportveje og forekomst af specifikke pesticider i forskellige dybder i kildeområder.
- Afklare om der er generelle styrende processer og faktorer, som kan forklare eventuelle tendenser i datamaterialet.
- Udvikle den eksisterende konceptuelle forståelse af pesticidernes spredningsveje til grundvandet under punktkilder.

Ovenstående skal danne grundlag for, at der i rapporten gives anbefalinger til opmærksomhedspunkter ved "Den gode pesticidundersøgelse", som kan føre til troværdige og fremtids-sikre risikovurderinger.

Denne nye indsigt skal indgå som et element i planlægning af bedre og mere effektive undersøgelser ved pesticidpunktkilder, opstilling af troværdige konceptuelle modeller og efterfølgende mere robuste risikovurderinger. Målgruppen er regionerne, rådgivere og andre, der arbejder med undersøgelser af pesticidpunktkilder. Projektet har identificeret en række opmærksomhedspunkter vedr. vores konceptuelle forståelse af pesticiders spredning for at sikre, at der fremadrettet undersøges i relevante dybder/afstand fra kilder.

2. Baggrund

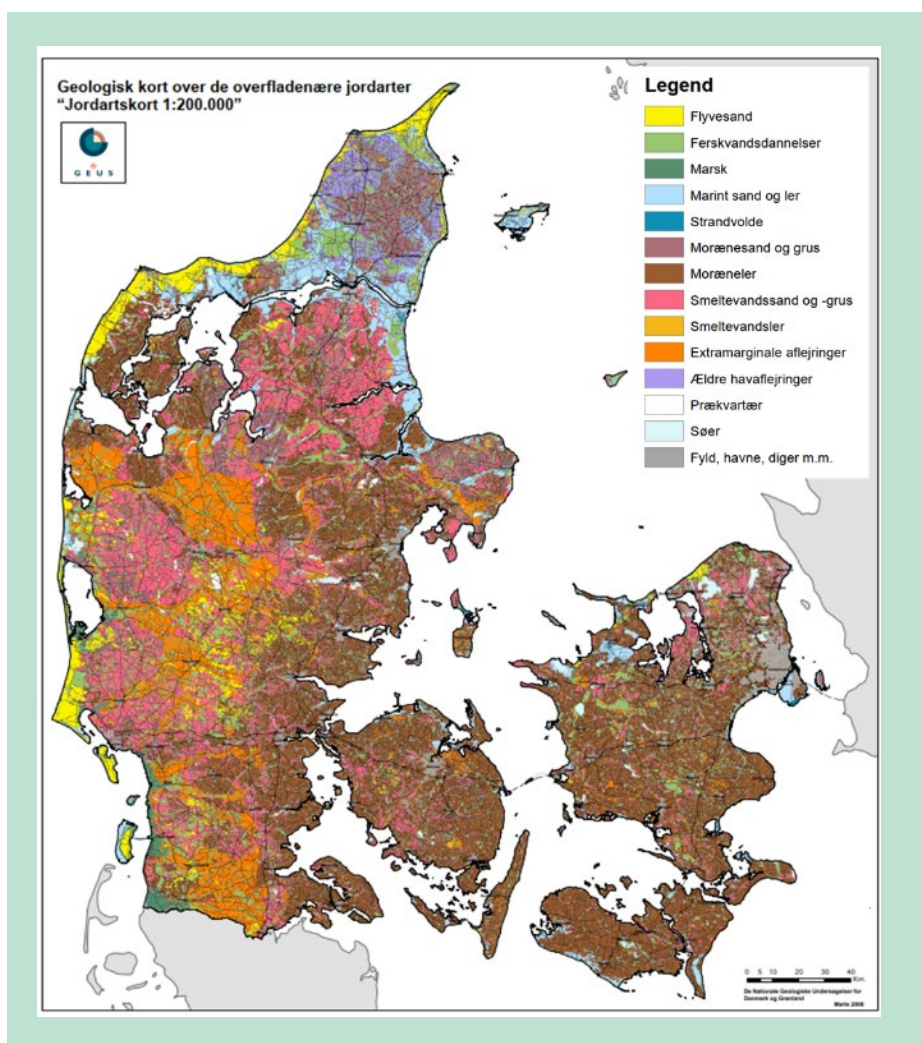
I dette afsnit er der indsamlet relevant baggrundsviden vedr. pesticidfund i Danmark samt de forskellige processer, der kan have indflydelse på spredningsvejene af pesticider fra den umættede zone og ned til grundvandet.

2.1 Pesticidfund i Danmark

Ved den seneste rapport for den nationale grundvandsovervågning er de hyppigst forekommende stoffer i GRUMO-indtag i Danmark i 2021 DPC, DMS, 1,2,4-triazol, MDPC og R471811 (GEUS, 2023). DPC var i 2020 det hyppigst påviste stof i både LOOP (33,3%), GRUMO (31,5%) og boringer i forbindelse med regionernes forureningsundersøgelser (op til 66%) (Miljøstyrelsen 2022). Der blev i 2021 påvist pesticider over- og under kvalitetskravet jævnt fordelt i hele landet. I GRUMO-indtag i 2021 blev der fundet pesticidstoffer i 58,5 % af de undersøgte indtag. Kvalitetskravet for enkeltstoffer (0,1 µg/L) var overskredet mindst én gang i 26,4 % af indtagene og kvalitetskravet for summen af målte stoffer var overskredet i 12,1 %. (GEUS 2023). I 2021 har Miljøstyrelsen desuden igangsat en massescreening, hvor 250 indtag er undersøgt for 87 stoffer der normalt ikke indgår i den almindelig grundvandsovervågning (Miljøstyrelsen 2022b). Der blev konstateret 3 stoffer over kravværdien, som vurderes at stamme fra pesticider. Disse er stoffet R471811, som er et nedbrydningsprodukt fra fungicidet chlorothalonil, er med fund i ca. 12% af indtagene det stof, der er fundet i størst omfang. Stofferne SYN 545666 og CGA 324007, som begge er nedbrydningsprodukter fra herbicidet terbuthylazin, er fundet i hhv. ca. 7% og ca. 6% af indtagene. Pesticidfund i GRUMO og vandforsyningsindtag er ikke altid de samme som ved pesticidpunktkilder. I regionernes undersøgelser er de hyppigst påviste pesticider tidligere identificeret til at omfatte phenoxysyrer, bentazon, DPC og clopyralid (MST 2022a).

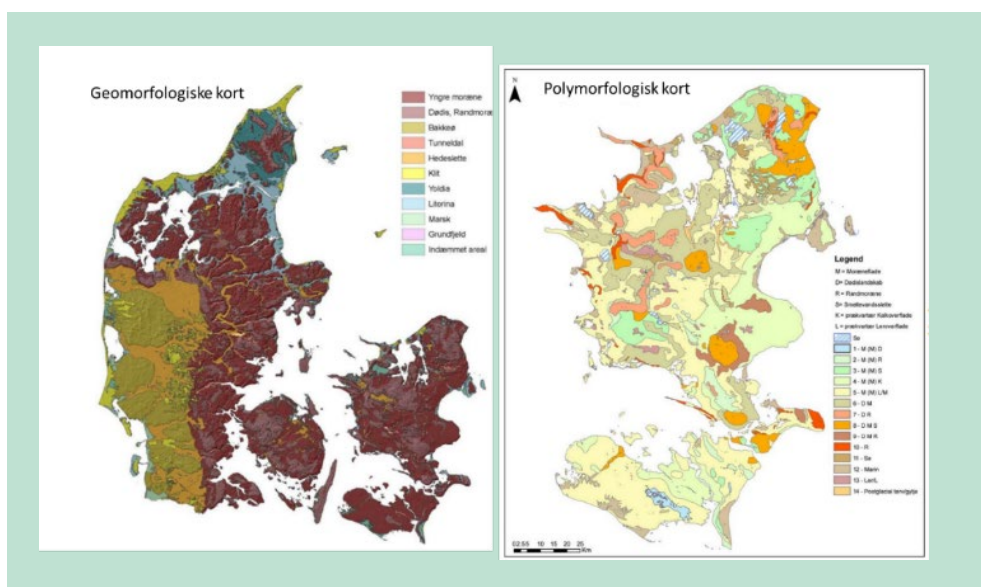
2.2 Geologi og hydrogeologi

Geologien i Danmark er i høj grad præget af den sidste istids afslutning, hvorfor overfladegeologien i høj grad består af lerjord i form af moræneler og smeltevandsler (se Figur 1). Dette gør sig især gældende i Region Hovedstaden, Region Sjælland samt dele af Region Syddanmark (hovedsageligt Fyn og Østjylland) og Region Midtjylland (hovedsageligt Østjylland). I Jylland angiver hovedstilstandslinjen fra sidste istid, skiftet fra en overfladegeologi bestående af leret jord til en mere sandet overfladegeologi, herunder smeltevandssand, grundet starten på smeltevandssletter under isafsmeltningen. I Nordjylland er jordbunden præget af både glacielle materialer, der udgøres af smeltevandssand, senglacielle havaflejringer samt postglacielt flyvesand. Få steder ses der kridt i jordoverfladen grundet landhævninger (Granat, 2006).



FIGUR 1. Geologisk jordartskort sammenstillet af GEUS.

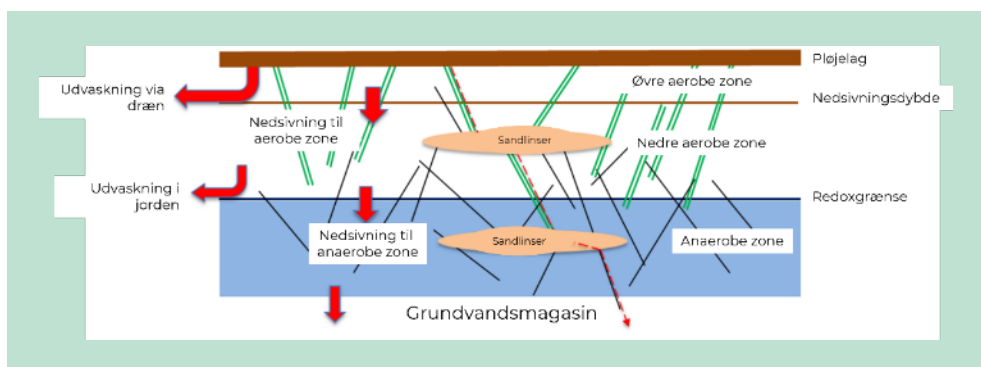
De mange gletsjerfremstød samt tilbagesmeltning under istiderne, har skabt stor geologisk variabilitet. I det traditionelle geomorfologiske kort (Figur 2) findes der en opdeling af klassiske landskabselementer, men indenfor disse varierer heterogeniteten sig meget. Der er derfor udarbejdet et tematisk kort for Sjælland og tilliggende øer, der er illustreret i Figur 2, som inddrager de øverste landskabsformer og de underliggende "begravede" landskabsformer. Det polymorfologiske kort fremhæver variabiliteten og kompleksiteten i geologien, som er dannet under glaciale og postglaciale perioder. Dette kan have stor indflydelse på variationen i nedslivningshastigheder og niveauer med pesticider i de forskellige områder, og kortet skal derfor hjælpe med at forudse områder med sprækkedannelser, da disse er afhængige af underliggende lags hydrauliske egenskaber.



FIGUR 2. Det traditionelle geomorfologiske kort over Danmark og det polymorfologisk kort over Sjælland og øerne udarbejdet af GEUS & DJF, 2009

I forbindelse med nedsivning af vand og opløste pesticider i lerjord skelnes der oftest mellem matrixstrømning og sprækkestrømning. Matrixstrømning er en strømning igennem et porøst medie. Det er en langsom strømning, og der ses derfor oftest højere koncentrationer, som bevæger sig samlet igennem lermatrice over lang tid. Denne form for strømning foregår normalt i sand samt i den ikke-sprækkede del af ler. Sprækkestrømning er lidt mere kompliceret, da nedsivningen med opløste pesticider først vil ske hurtigt, men grundet diffusion ind i den omgivende jordmatrice vil transporttiderne blive forlænget, og der vil ske en haledannelse (tailing).

Sprækkestrømningen foregår i lerjorde med tilstedeværelsen af makroporer, herunder sprækker i leret (glacialtektoniske og kontraktionssprækker), små lag af sand i lerjorden samt forhistoriske rodgange (bioporer) (Miljøstyrelsen, 2017; Miljøstyrelsen 2022). Undersøgelser har vist, at der kan forekomme talrige bioporer ned til 5-6 m under terræn med direkte hydraulisk kontakt til jordoverfladen (Miljøstyrelsen, 2017). I Figur 3 ses en konceptuel model af moræneler med sprækker, bioporer og sandlinser udarbejdet af Miljøstyrelsen 2022. Bioporer er dannet ved fra forhistorisk træbevoksning, og de vurderes at være udbredt i hele Danmark, idet landet var dækket af skov efter sidste istid, før mennesket begyndte at dyrke jorden. Dybe rodkanaler kan forekomme i morænelandskaber, og lokalt kan de være helt ned til 8-10 meters dybde (Miljøstyrelsen, 2017). Større sprækker i moræneler ses typisk som sandslirer, da sprækken er blevet fyldt med sand, der er transporteret med den nedsivende vand (Miljøstyrelsen, 2017)



FIGUR 3. Illustration af moræneler med sprækker (sorte linjer), bioporer (grønne linjer) og sandlinser udarbejdet af Miljøstyrelsen 2022. De røde stiplede linjer indikerer typiske pesticid-transportruter gennem permeable sandlinser, bioporer og glacial tektoniske sprækker (Miljøstyrelsen, 2022).

Den vertikale transport af vand og opløste pesticider i umættet sand er påvirket af matrixstrømning, som er afhængig af den lokale infiltrationsmængde, hydrauliske ledningsevner og gradienter. Det forventes, der vil være en høj nedsvivning i den umættede zone til den mættede zone. I den mættede zone er der flere faktorer, der kan være afgørende for, hvordan forureningsfanen vil udbrede sig, herunder hydraulisk ledningsevne, anisotropi mellem vertikal og horisontal hydraulisk ledningsevne, strømningsforholdene i grundvandsmagasinet samt nærtliggende indvinding mm.

Hydrauliske gradienter mellem forskellige grundvandsforekomster har stor indflydelse på transporten af forureningen. Ved lavpermeable lokaliteter har den vertikale gradient stor betydning for spredningen af forurening. Der ses oftest en nedadrettet gradient ved lokaliteter med lerdække fra porevand i moræneler til sekundære grundvandsdannelse og ned til det primære magasin bestående af enten kalk eller sand. Overordnet er nedadrettede gradienter styret af terrænforskelle samt hydrauliske ledningsevner i de lavpermeable aflejringer.

I højpermeable aflejringer skal der generelt mindre gradienter til før forureningen spredes vertikalt. Til gengæld er det svært at observere små hydrauliske trykgradienter, da der oftest i højpermeable aflejringer forekommer strømning i tre dimensioner. I disse typer aflejringer har infiltrationen (herunder nedbør der ikke er afdampet eller strømmer på overfladen) stor betydning for forureningsfanens spredning, da der kan forekomme større fanedykning ved højere infiltration.

Ved begge typer aflejringer skal der selvfølgelig også tages højde for nærtliggende indvinding, da dette kan give større potentiale for nedadrettet gradienter.

2.3 Redoxforhold og geokemi

Tilbageholdelsen og nedbrydningen af en række pesticider og deres nedbrydningsprodukter kan være afhængige af geokemien og redoxforholdene i jorden. Redoxforhold kan give en indikation på de nedbrydningsforhold, der er i jorden, da flere pesticider og nedbrydningsprodukter nedbrydes lettere under oxiderede forhold. Yderligere kan redoxforholdene fortælle noget om grundvandets alder, da oxiderede vandtyper er udtryk for yngre grundvand, og det reducerede grundvand er oftest af ældre grundvand (Hansen et al., 2017). Det er ofte det nye grundvand, der er påvirket af pesticider og nedbrydningsprodukter, hvor det ældre grundvand er påvirket sjældnere. Geokemien kan have betydning på tilbageholdelsen og sorptionen af en række pesticider og deres nedbrydningsprodukter, som i sidste ende også vil have indflydelse på nedbrydningen.

Sedimenternes farve kan oftest give en indikation på redoxforholdene både i lavpermeable og højpermeable aflejringer. Farverne rød og rødbrun er ofte en indikation på oxiderede forhold, hvorfor der er sandsynlighed for tilstedeværelsen af ilt og/eller nitrat. Grå, gråbrune og blå farver indikerer mere reducerede forhold.

Kildeoprindelsen kan også have effekt på redoxforholdene i jorden. Forekomsten af salte, herunder f.eks. ammonium, kan give reducerede forhold, hvilket f.eks. kunne komme fra oplag/håndtering af husdyrgødning, foder mv. (ensileringspladser). Ved lossepladser kan udsivende perkolat (regnvand, der er sivet gennem en losseplads) med høje indhold af organisk stof være påvirket med salte, hvorfor der oftest ses reducerede forhold i jorden her også.

2.4 Stofegenskaber

Processer udover strømning og transport, der har betydning for risiko for udvaskning af pesticider til grundvandet, er flere, men overordnet er de betydende processer/parametre stoffernes opløselighed, sorption og nedbrydningspotentiale.

Da pesticider oftest skal anvendes i vandige opløsninger, er pesticider generelt vandblandbare eller forekommer som salte og har derfor en stor opløselighed. Pesticidernes polære egenskaber siger oftest noget om deres opløselighed, og kan også fortælle noget om stoffernes evne til at binde til organisk materiale i jorden.

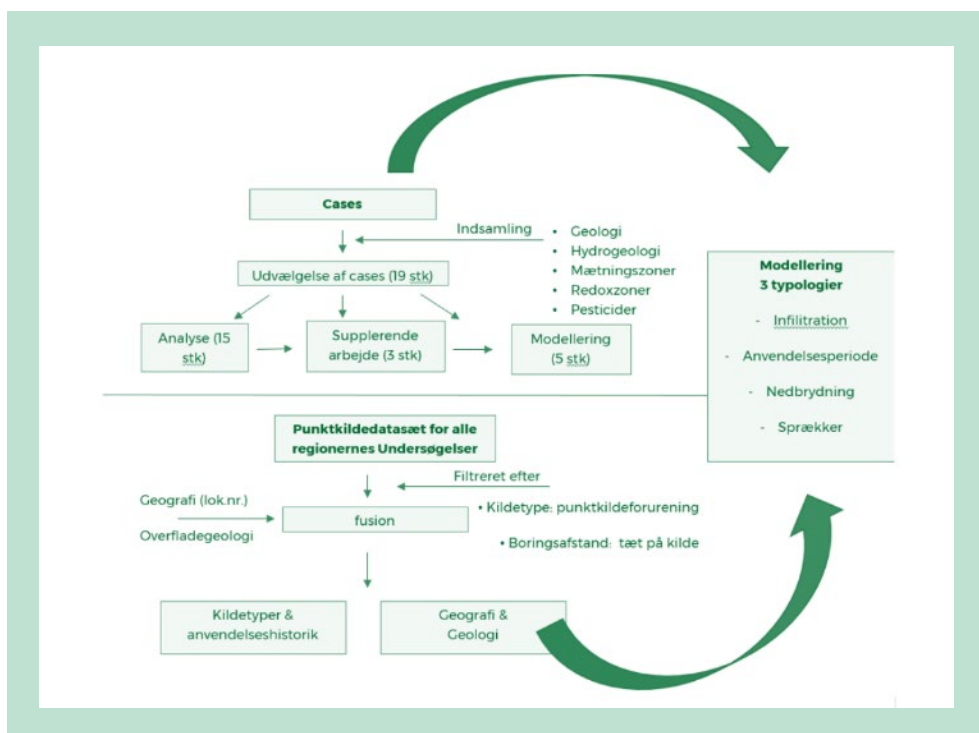
Pesticider og deres nedbrydningsprodukters evne til at binde sig til sediment (sorptionen) og tilbageholdelse afhænger af deres elektriske ladning, polære egenskaber samt molekylær størrelse. Derudover er sedimentets egenskaber også vigtige at tage højde for, da indholdet af organisk materiale samt forskellige typer lermineraller kan have betydningen for tilbageholdelsen af specifikke pesticider og nedbrydningsprodukter. I forbindelse med sorption ses der på forholdet mellem pesticidkoncentrationer i hhv. vand og sediment, når der er opstået ligevægt. Denne fordeling er bl.a. udtrykt ved fordelingskoefficienten, K_d . Oftest antages det, at stoffernes fordeling er styret alene af jordens fraktion af organisk indhold (foc) og stoffernes fordelingskoefficient mellem organisk kulstof og vand, K_{oc} ($K_d = foc * K_{oc}$), men dette gør sig gældende for neutrale stoffer. Stoffer der dissocierer, som f.eks. phenoxysyrer, har en mere kompleks bindingsmekanisme til jorden, afhængt af jordens ladning og pH.

I dette projekt er stoffernes egenskaber, herunder transport og nedbrydning, hentet fra forskellige databaser, tidligere udviklingsprojekter (Miljøstyrelsen 2022a) samt ved litteratursøgning og fremgår af Appendiks 1. Til scenariemodellering, som er beskrevet i afsnit 5 og Appendiks 3, er der yderligere foretaget en kvalificeret valg af de enkelte stoffers egenskaber f.eks. K_d -værdier til brug i modellen. For mange af stofferne kan der være et spænd af K_d -værdier i litteraturen, og det kan være svært at vælge "den rigtige" værdi.

3. Metode og datagrundlag

Et procesdiagram over projektets forløb kan ses på Figur 4.

Som det første trin i projektet er der indhentet og gennemgået data fra velundersøgte lokaliteter (i alt 19) fra alle regioner. Herfra er der udvalgt en række cases til videre arbejde med op-sætning af typologier og konceptuelle modeller til modellering. På tre cases blev der på projektets anbefaling udført supplerende undersøgelser for at supplere datagrundlaget med bl.a. jordkoncentrationer eller prøver i flere vertikale niveauer. Databehandlingen blev forstærket med data fra regionernes undersøgelser for at se på overordnede tendenser i datasættet, hvad angik geografi/geologi og kildetyper. Til sidst er modellering af forskellige parameters indflydelse ved tre forskellige typologier udført for at forstå, hvordan disse parametre påvirker pesticidernes vertikale transport.



FIGUR 4. Procesdiagram for projektets forløb

3.1 Lokalteter

Der er udført en gennemgang af konkrete, danske pesticidundersøgelser (ref. "cases" i det følgende), som de 5 danske regioner har bidraget med. Regionernes cases skulle som udgangspunkt opfylde flere af nedenstående kriterier:

- Mindst 3 stoffer skal være påvist og gerne i koncentrationer over 5 µg/L. Alternativt over 1 µg/L.
- Der skal være filtre i forskellige dybder på lokaliteten.
- Boringer skal stå med kort afstand.
- Der skal gerne være boringer, der er filtersat i både den umættede zone og i det underliggende magasin.
- Analyseresultater for jordprøver og porevandsprøver er en fordel.

Udover de oplyste punkter, har der også været fokus på, om der er viden om de hydrogeologiske parametre for den udvalgte lokalitet (f.eks. hydraulisk ledningsevne) og gradient, samt om der var mulighed for supplerende prøver/boringer og supplerende analyser.

I alt er 19 forskellige cases gennemgået, hvor 2 er fra Region Nordjylland, 2 er fra Region Hovedstaden, 5 er fra Region Sjælland, 8 er fra Region Syddanmark og 2 er fra Region Midtjylland. Ud af de 19 cases er 12 lokaliteter yderligere belyst ved bl.a.:

- Yderligere feltundersøgelser
- Modelleringsarbejde
- Forbedret konceptuel fortolkning?

Der henvises til Appendiks 2 for mere information om udvælgelsen af lokaliteter. Formålet med case gennemgangen var:

1. At undersøge om der kan ses overordnede tendenser ift. hvordan de forskellige pesticider udbreder sig vertikalt under forskellige typer af punktkilder og geologier.
2. At udvælge en række cases, der kan danne grundlag for scenariemodellering.

Under projektet blev det tydeligt, at det var svært at uddrage generelle tendenser ud af det lille antal cases, hvorfor regionernes datasæt fra alle pesticidundersøgelser blev inddraget, se afsnit 3.3.

nr	Region	Case	Relevant for model- lering? AKRN vur- dering	Kilder	mindst 3 stoffer over 5ug/L?	mindst 3 stoffer over 1 ug/L?	Hvilke stoffer? (ug/L)	Maks dybde detekteret stof- fer (over detek- tionsgrænse)	Hvilke stoffer er på- vist i maks dybde (rød: >gvk, grøn: <gvk)
1	RSj	PræsteXXX	Ja	Vaskeplads	Ja	Ja	Bentazon, phenoxysyrer, DPC, CLZ, (glyphosat, AMPA)	19	
2	RSj	KirkeXXX	Ja	Møddingsplads	Ja	ja	Bentazon, DPC, MDPC, phenox- ysyrer	38	DPC, clopyralid
3	RH	MarXXX	ja	Vaskeplads + mødding	ja	ja	Dichlorprop, MCPP, benazolin	25	dichorprop, mcpp, benazolin
4	RSj	ØstkildXXX	Ja	Maskinstation, mødding, vaskeplads	Ja	Ja	Bentazon, phenoxysyrer, DPC, CLZ, Clopyralid, glyphosat, AMPA, BAM mfl.	17	Bentazon, DPC
5	RSj	BøgeXXX	Ja	Vaskeplads, mødding, amskinhal	Ja	Ja	Dimethachlors ned., MCPP, (bentazon, clopyralid)	23	Dimethachlor OA, MCPP, bentazon, clopyralid, di- methachlor ned- brydning
6	RSj	SlimXXX	nej	Mødding	Ja	Ja	DPC, Phenoxysyrer		
7	RH	FlintXXX	Ja	Vaskeplads	Ja	Ja	MCPP, dichlorprop, bentazon, AMPA, isoproturon	16	MCPP, bentazon, 4- CPP, dichlorprop og isoproturon og AMPA
8	RM	VolduumXXX	Ja	Vaskeplads	Ja, men ikke relevant	Ja	Dichlorprop, 4-CPP (2,6-DCPP, MCPP, Clopyralid, TFA)	8	4-CPP
10	RN	LilleXXX	Ja	Maskinstation (1948-2005)	ja	Ja	Phenoxysyrer, CLZ, DPC, Glyphosat, AMPA, Isoproturon, Dinoseb	10.5	MCPP, 4-CPP
12	RSyd	GullesXXX	Nej	Vaskeplads	Nej	Nej	DPC, MDPC, DMS, fluroxpyr, BAM	12	DPC, hexazinon

13	RSyd	HvenXXX	Ved ikke	Kompostoplag	Ja	Ja	DMS, Mechlorprop, BAM, DPC, Metalaxyl, 1,2,4-triazol	10	BAM, MCP, CGA 62826, CGA 108906, DMS, R417888 (CTAS),
14	RN	FlyvXXX	Ja	Vaskeplads	Nej	Ja	DPC, BAM, Simazin, Monuron	23	MDPC, DMS
15	RSyd	SkovXXX	Ja	Vaskeplads, påfyldningsplads, oplag	Ja	Ja	MCP, 2,6-MCP, MCPA, 2,6-DCP, 4-CPP, Bentazon, copyralid, 2,4-D	29	DMS, Glyphosat, DPC
16	RSyd	LibXXX	Ja	Vaskeplads	Ja	Ja	Dichlorprop, Mechlorprop og 2,6-DCP, 4-CPP	27	mechlorprop
17	RSyd	VestXXX	Nej	Vaskeplads	Ja	Nej	Bentazon, MCP, 4-CPP	12	BAM, bentazon, MCP
18	RM	FløjXXX		Vaskeplads				24	bentazon, dichlorprop
19	RSyd	VolderXXX	Ja	Vaskeplads	Nej	Ja	DPC, BAM, Diuron	30	DPC

3.2 Valg af stofgrupper/stoffer

Der er indhentet viden om 5 stofgrupper/stoffer, der er hyppigst konstateret i forbindelse med regionernes punktkildeundersøgelser og som er gennemgående i de 12 udvalgte cases. I Tabel 1 ses en oversigt over stoffer, som indgår i de enkelte delaktiviteter. Der henvises til mere detaljerede oversigter i de enkelte appendikser jf. ovenstående afsnit.

Tabel 1 Oversigt over stoffer, der indgår i de enkelte delaktiviteter i projektet

Pesticidstof	Gennemgang af salg & anvendelse	Fysisk-kemiske egenskaber	Scenarie-modelle-ring**
Dichlobenil og nedbrydningsprodukter (bl.a. BAM)			
Bentazon	x	x	x
Chloridazon og nedbrydningsprodukter (bl.a. desphenyl chloridazon)	x	x	x
Clopyralid	x	x	x
Dichlorprop og nedbrydningsprodukter (bl.a. 4-CPP)	x	x	
MCPA og nedbrydningsprodukter	x	x	
MCPP og nedbrydningsprodukter (bl.a. 4-CPP)	x	x	x
Dichlofluanid og nedbrydningsprodukter (bl.a. DMS)	x	x	
Tolyfluanid og nedbrydningsprodukter (bl.a. DMS)	x	x	x

Der er indhentet data vedrørende salget af pesticider, anvendt til ukrudtsbekæmpelse (herbicer) og svampebekæmpelse (fungicider) siden 1956. Yderligere er der indhentet information fra Middeldatabasen og Bekæmpelsesmiddeldatabasen til vurdering af doseringen af de enkelte aktivstoffer ved anvendelse, hvilke afgrøder stofferne har været specificeret til og anvendelsesperiode og -mønster.

Til dataindsamling for de fysiske-kemiske egenskaber for de udvalgte stoffer, der blevet søgt på "Pesticide Properties DataBase" (PPDB) (Lewis, Tzilivakis, Warner, & Green, 2016). Der er indsamlet data for enkeltpesticider og deres nedbrydningsprodukter ved eksisterende litteratur og udredningsprojekter. Rapporter, udgivet af Den Europæiske Fødevarer sikkerhedsautoritet (EFSA), er blevet gennemgået for de respektive stoffer. I tilfælde af rapporter, der er ældre end 2010, er der lavet en yderligere søgning efter artikler og rapporter. I Appendiks 1 er der foretaget en opsamling på gennemgangen af de fysisk-kemiske egenskaber for de udvalgte stoffer.

3.3 Regionernes punktkildedata

Regionerne har i samarbejde med GEUS udarbejdet et datasæt, der samler de 5 regioners analyseresultater for grundvandsprøver fra undersøgte pesticidpunktkilder. Hertil er det forsøgt at identificere og frasortere vandprøver, som ikke repræsenterer punktkilder, hvilket er gjort ud fra regionernes metadata. For nærmere beskrivelse af datapolering henvises der til Miljøstyrelsens Miljøprojekt 2200 (2022). Efter datapoleringen var der 1.224 prøver tilbage til beregning af fundprocenter, fraktiler og fordelinger.

Da data er hentet fra regionernes forureningsundersøgelser, hvor der oftest ikke bliver boret længere end til første grundvandsforekomst, er det ikke muligt at drage sikre konklusioner om pesticidernes detektionshyppighed i dybder under 20 m u.t.

3.4 Punktkildetyper og anvendelseshistorik

Anvendelseshistorik (drift og anvendelse) samt kildeoprindelse kan have betydning for, hvordan stofferne vil opføre sig, og hvordan de vil fordele sig i jorden. Hertil tænkes der særligt på:

- Anvendelsesmængde (salg)
- Anvendelseshyppighed
- Sprøjtemønster
- Årstider
- Oprindelse af kilden

Anvendelsesmængden og forbrugsmønster af pesticider har været faldende siden 1986, da handlingsplan for nedsættelse af forbruget af bekæmpelsesmidler begyndte (Miljøstyrelsen, 2020). Målet var, at forbruget med bekæmpelsesmidler skulle nedbringes med 25% inden 1990 og yderligere med 25% inden 1997 (Miljøstyrelsen, 2020). Forbruget skulle måles ved mængden af solgte aktivstoffer samt ved behandlingshyppigheden (sprøjteintensivitet), som angiver det antal gange, det konventionelt dyrkede landbrugsareal i gennemsnit kan sprøjtes med den solgte mængde pesticider udbragt i standarddoseringer (Miljøstyrelsen 2020).

Anvendelsestidspunktet og brugen kan være relevante for nedbrydning og udvaskningen af stoffer, da temperatur samt nedbør kan have indflydelse på nedbrydningshastighed og tilbageholdelse i jorden (herunder sorption).

I forhold til oprindelsen af punktkilden, kan de forskellige punktkildetyper have stor indflydelse på stoffernes skæbne i miljøet. F.eks. forventes det, at der ved møddingspladser som kildeområde kan være større potentiale mikrobiologisk nedbrydning grundet det højere indhold af organisk stof i jorden. Desuden kan det forventes, at ældre møddingspladser var dårligt befæstet, hvorfor udvaskningen vil være større. I Tabel 2 fremgår en oversigt over kildetyper, der ses på i nærværende rapport samt hypoteser for, hvordan pesticider kan transporteres fra den umættede zone og ned til grundvandet.

3.5 Klassificering af geologi og geografi

På baggrund af de i alt 19 gennemgåede lokaliteter er der udarbejdet 3 forskellige konceptuelle modeller, hvori både lavpermeable og højpermeable geologiske lag er inkluderet. På Figur 6 illustreres de 3 forslag til typelokaliteter.

Type 1 lokaliteter er præget af et tykt morænelerlag ned til det primære magasin med indlejret sporadiske sandslirer (Type 1). Type 2 omfatter lokaliteter med et morænelerlag, som har et indlejret sammenhængende sekundært grundvand, bestående af smeltevandssand før det primære grundvandsmagasin træffes (Type 2). I det vestlige del af landet består geologien ofte af et tyndt morænelerlag eller fyldlag i toppen, der overlejrer et større, sammenhængende sandmagasin. Denne typegeologi betegnes Type 3.

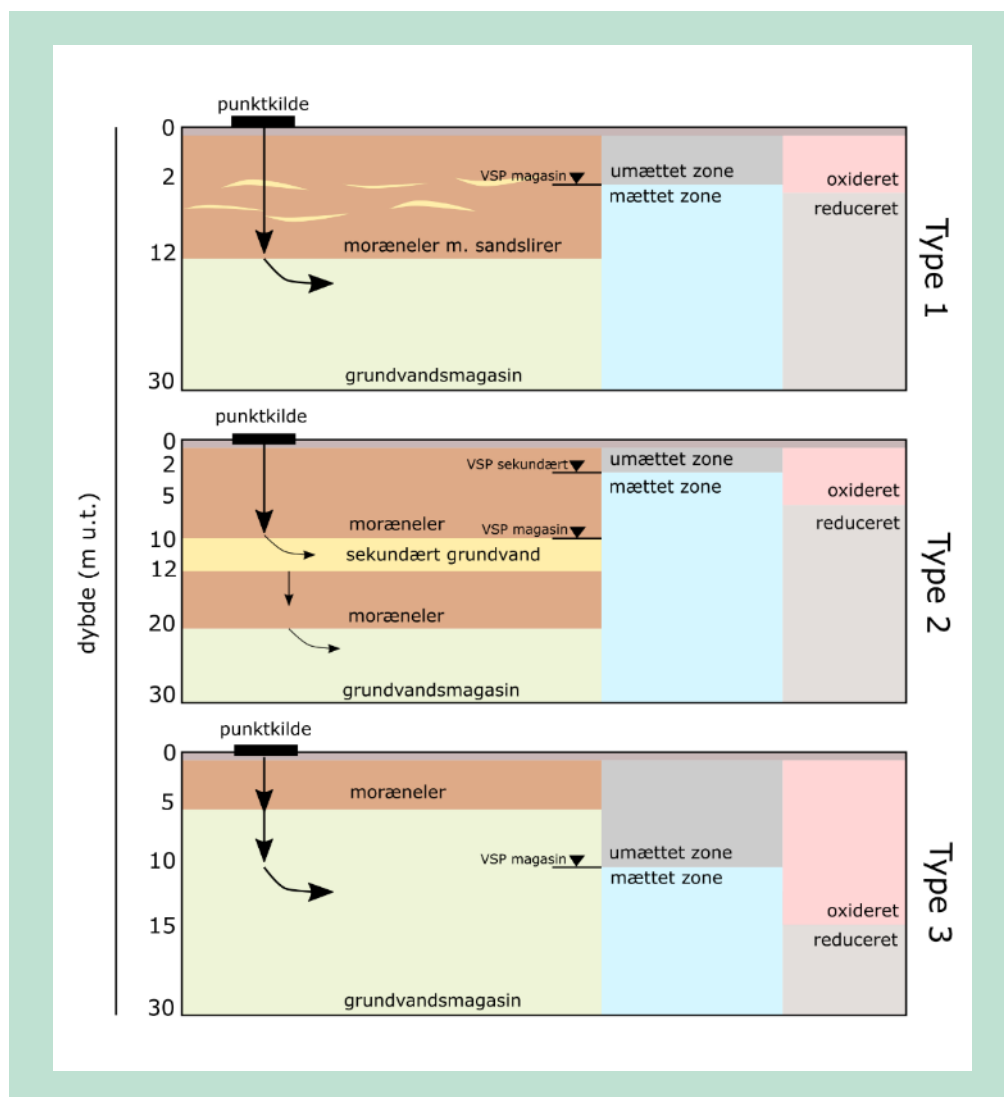
For lokaliteterne, der hører ind under Type 1 og Type 2, træffes den mættede zone typisk terrænnært (eks. ved 2 m u.t.) i den øverste del af morænelerlaget. Dette gør sig ikke gældende for Type 3 lokaliteterne, hvor den mættede zone først træffes ved omkring 10 m u.t. Ligeledes er redoxgrænserne mere terrænnære ved Type 1 og Type 2 lokaliteterne og i større dybde ved Type 3 lokaliteter.

Det skal bemærkes, at det er vanskeligt at inddele de forskellige cases i en Type 1, 2 eller 3 geologi, da lokaliteterne kan have meget forskellige karakteristika. Dette er også tilfældet i

nærværende undersøgelse, da en enkelt case er defineret som Type 1 mht., geologi, men en Type 3 mht. mætningsforholdene i jorden. Der er derfor foretaget en række simplificeringer for at indplacere de enkelte lokaliteter under de 3 typer.

Tabel 2 Oversigt over kildetyper, der tages udgangspunkt i nærværende rapport samt hypoteser for udvaskning af pesticider ved disse.

Kildetype	Beskrivelse	Nedbrydning	Udvaskning	Hypotese
Møddingsplads	Opbevaring af bl.a. husdyrgødning eller halm og evt. restfoder, som ofte kan indeholde pesticidrester.	Stort potentiale for mikrobiologisk nedbrydning pga. højt indhold af organisk materiale samt lavere initialkoncentrationer.	Stort potentiale for udvaskning, da befæstningsgraden under tidl. Møddingsplads er lille, selvom der nogle gange er etableret en form for fast bund.	Pesticider vil i højere grad undergå mikrobiel nedbrydning i de øverste lag, men udvaskningen vil være større, da der oftest ikke er befæstning under tidl. Møddingspladser, hvorfor man vil se mobile pesticidrester i større dybde.
Vaskeplads/ Pesticidhåndteringsareal	Håndtering af pesticider, herunder påfyldning, blanding og vask af sprøjter. Returkar, kondensrender ved gartneri, tømning af sprøjter	Lavere potentiale for nedbrydning pga. lavt indhold af organisk materiale i jorden. Ofte pesticider i blanding som også kan virke hæmmende for nedbrydning	Middel potentiale for udvaskning, da befæstningsgraden ved vaskepladser oftest er høj i form asfalt/beton. Dog kan det hænde, at vaskepladsen er på f.eks. en gårdsplads med grus belægning eller at befæstelsen er utæt/revnet. Derudover er der et ekstra input af vand ifm. Afvaskningen, hvorfor der i højere grad vil forekomme nedsivning.	Pesticidrester vil nedbrydes i mindre grad, og udvaskningen vil være middel (afhængigt af bindingsegenskaber), hvorfor man vil se mobile pesticidrester i større dybde.
Affaldsdeponering	Bortskaffelse af emballage og pesticidrester ved nedgravning i jorden. Herunder også lossepladser og opfyldte mergelgrave	Ufortyndede koncentrationer vil formentlig hæmme potentiale for nedbrydning. Ved lossepladser kan der dog forekomme øget potentiale for anaerob nedbrydning, hvis der også er deponeret organisk materiale	Stor, pga. ubefæstede arealer	Stor risiko for nedsivning
Pesticidopbevaring	'giftrum', kemikaliedepot, oplagsplads for pesticider, risiko for uheld eller udsivning til kloak fra f.eks. pesticid- og kemikaliedepoter, drænsystem og/eller nedbrændte landbrugsbygninger	Ufortyndede koncentrationer vil formentlig hæmme potentiale for nedbrydning.	Mindre, befæstede arealer, hvis opbevaring er efter forskrifterne	Mindre risiko for nedsivning til større dybde, hvis arealet er befæstet



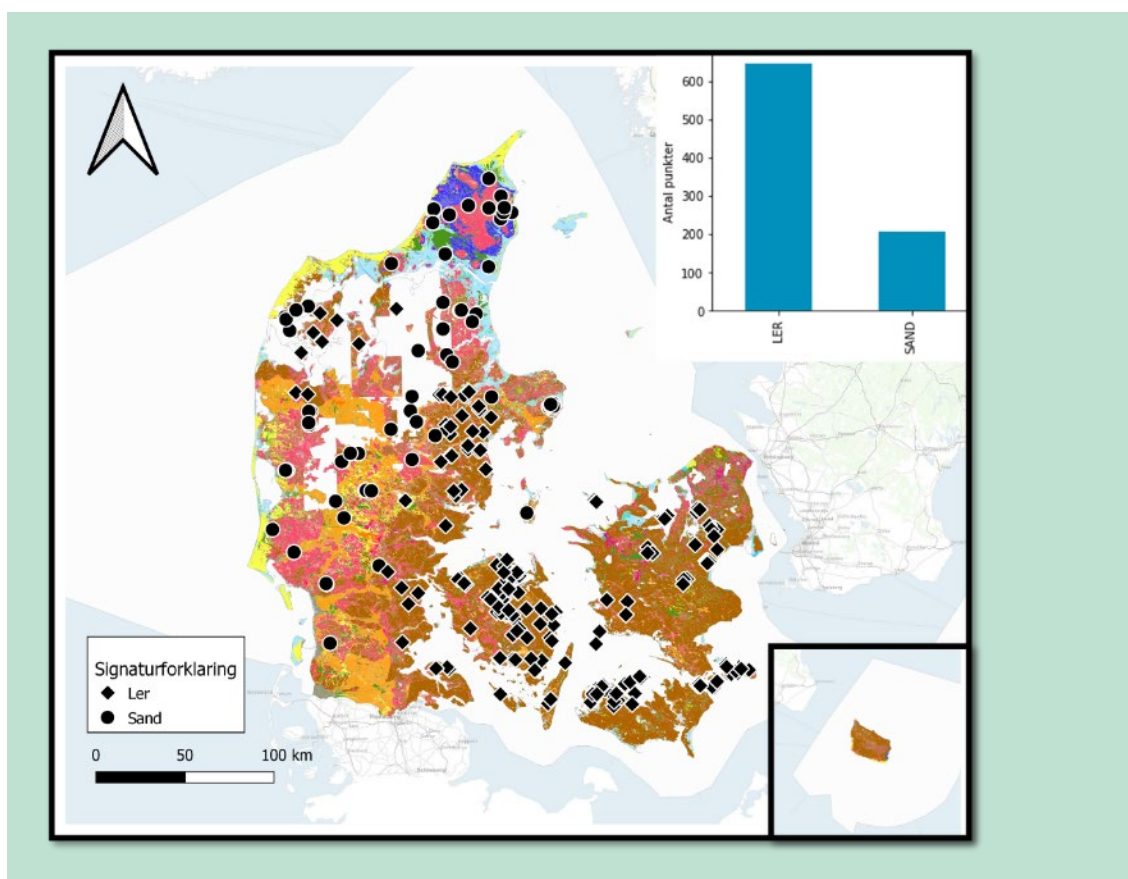
FIGUR 5. Konceptuelle modeller for geologyper. Punktkilden, geologien og en forenklet fortolkning af strømningsforholdene er vist til venstre. I midten er angivet om lagene er mættede eller umættede, mens den omtrentlige placering af overgangen mellem oxiderede/aerobe forhold og reducerede/anaerobe forhold er vist til højre.

3.5.1 Overfladegeologi

Overfladegeologien kan have stor betydning for tilbageholdelsen og nedbrydningen af stoffer ved kildearealer. Derfor er alle lokaliteter med punktkildedata blevet sammenholdt med områdets overordnet overfladegeologi.

For at bestemme overfladegeologien på de lokaliteter, der er undersøgt, er GEUS' jordartskort blevet benyttet (se Figur 6). Hertil er overfladegeologien for hver kommune blevet registreret i punktkildedatasættet, hvorefter der er lavet en vurdering af, om størstedelen af overfladegeologien i den pågældende kommune er enten sand (herunder smeltevands-, flyve, saltvands-, ferskvandssand samt smeltevandsgrus) eller ler (herunder moræneler og smeltevandsler).

På Figur 6 ses en oversigt over antallet af lokaliteter, hvor overfladegeologien er enten sand eller ler (herunder ler og smeltevandsler). Det er klart gældende, at de færreste undersøgte lokaliteter i nærværende projekt har sand som overfladegeologi.



FIGUR 6. Oversigt over datapunkters placering i Danmark samt kort over overfladegeologien udarbejdet af GEUS. Overfladegeologien for hver lokalitet er tolket ud fra den tilhørende kommune og den overordnede geologi

3.6 Modellering af pesticidtransport

Der er forud for scenariemodellerne foretaget en mere detaljeret gennemgang af de stoffer, hvor de fysisk-kemiske egenskaber er blevet beskrevet for at fastsætte inputfunktioner og -koncentrationer. Dette er yderligere beskrevet i Appendiks 3 og i afsnit 5.

4. Datatendenser om stoffernes vertikal transport

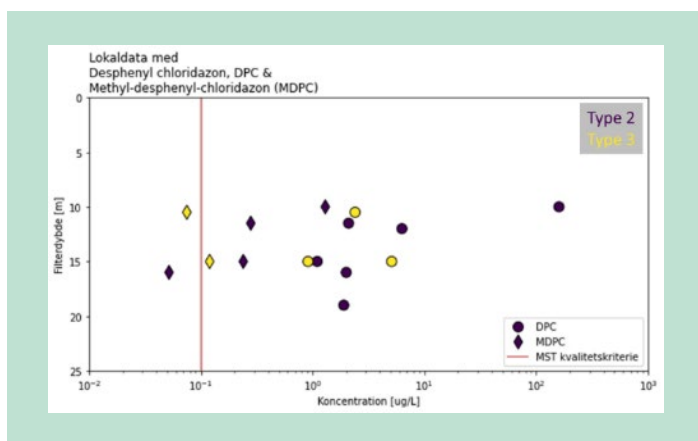
I det følgende afsnit inddrages resultater fra de 19 cases og de regionale data indsamlet af regionernes punktkildeundersøgelser.

4.1 Desphenyl-chloridazon, DPC

Desphenyl-chloridazon (DPC) er et af de hyppigst påviste pesticidstoffer i vandværksboringer, GRUMO-boringer, punktkildeundersøgelser samt LOOP-boringer (Miljøstyrelsen 2022a). Det til trods for, at dets moderstof chloridazon har været forbudt at anvende siden 1996. DPC kan under de rigtige forhold nedbrydes til MDPC (methyl-desphenyl-chloridazon).

Cases

Stoffet, DPC, indgår i 10 af de 19 gennemgået cases og i de fleste tilfælde består kildearealet til DPC-forureningen af vaskepladser og møddingspladser. Stoffet bliver påvist i varierende dybder og koncentrationer samt ofte sammen med phenoxysyrer, bentazon og BAM. På Figur 7 fremgår de maksimale dybder, hvor DPC og MDPC er blevet påvist i de gennemgåede cases.



FIGUR 7. Koncentrationer af DPC og MDPC i grundvandsprøver påvist i maksimal dybde for hver lokalitet. Farver indikerer, hvilken typelokalitet den pågældende lokalitet er tolket til. Ved dette projekt er der kun lokaliteter med type 2 og 3 geologi, hvor der er påvist DPC og/eller MDPC. Den røde linje indikerer Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie.

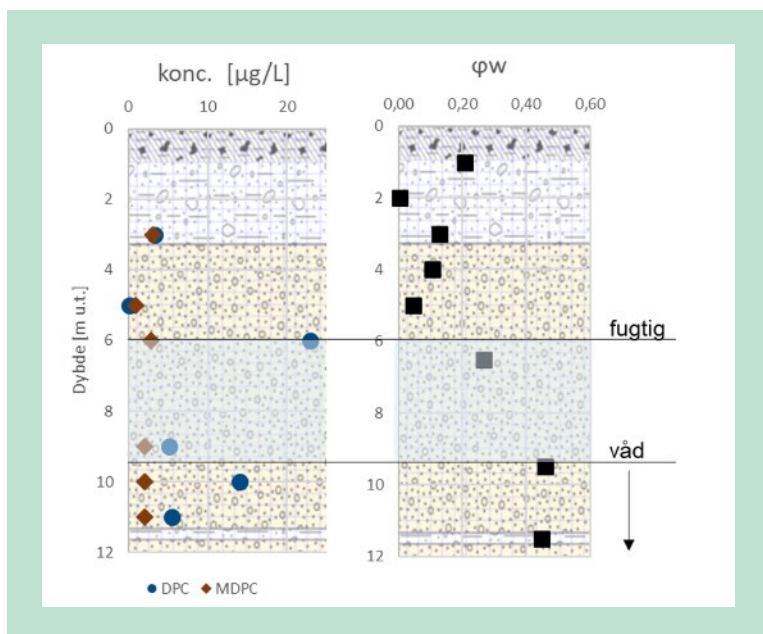
Ved gennemgang af case-materialet er det overraskende, at der ved flere lokaliteter påvises høje niveauer af DPC terrænnært på lokaliteterne på trods af stoffet er mobil, og at chloridazon ikke har været anvendt i over 30 år.

På 2 lokaliteter, som er karakteriseret som Type 2- lokaliteter, er der påvist høje koncentrationer af DPC terrænnært i den umættede zone af fyld og/eller moræner både i jordprøver og porevandsprøver (se Appendiks 1, case 7 og 8). I case 7 er der påvist op til 280 µg/L DPC terrænnært (2 m u.t.) i porevandsprøver udtaget i moræner på en gårdsplads. I samme område og i ca. samme dybde er der i analyserede jordprøver påvist DPC og MDPC på hhv. 100 µg/kg TS og 30 µg/kg TS. Moderstoffet chloridazon blev ikke påvist i hverken vand- eller jordprøver. På trods af de meget høje koncentrationer terrænnært ses der stadig en vertikal udbredelse af DPC ned til 12 m u.t., hvor der er påvist op til ca. 19 µg/L. I case 8

ses der indhold af DPC og MDPC i jord helt ned til 10 m u.t. på op til hhv. 50 og 6 µg/kg TS. Dette viser at stofferne transporteres langsomt i lermatricen og kan udgøre en langvarig kilde, der er transporteret til stor dybde. I case 8 er chloridazon ikke påvist i vandprøverne, men i meget lave koncentrationer i jordprøver (<4 µg/kg TS i 4 m u.t. i case 8) i enkelte prøvedybder.

Tilbageholdelse af DPC og MDPC i den umættede zone ses ikke på case 6, der er klassificeret som Type 3 – lokalitet, hvor lagfølgen består af et tyndt og tør morænelerslag på 2 meter efterfulgt af umættet sand. Indhold af DPC stiger først i overgangen til den mættede zone. Dette tyder på, at vandmætning spiller en vigtig rolle i tilbageholdelsen af DPC og MDPC i øvre jordlag. Resultater fra de udtagne jord og vandprøver på denne lokalitet kan ses i Figur 8.

I Figur 8 (venstre) fremgår analysersultater for DPC og MDPC i de udtagede vandprøver fra Case 6. Der er påvist DPC op til 23 µg/L 6 m u.t. Figur 8 (højre) illustrerer dybderne, hvor jordprøver er udtaget samt den udregnede porevandsfraktion i jordprøverne. Porevandsfraktionerne er stigende fra 6 m u.t., hvilket stemmer godt overens med feltbeskrivelserne. I den umættede zone er koncentrationerne med DPC på niveau med MDPC og væsentligt lavere sammenholdt med den mættede zone. I overgangszonen til den mættede zone stiger grundvandskoncentrationerne med DPC, som derefter falder til omkring 5 µg/L. Der er ikke påvist DPC og MDPC i nogle af de udtagne jordprøver. Dette skyldes formentlig at detektionsgrænse på 10 µg/kg TS var for højt til påvisning af stofferne. En total-koncentration på 10 µg/kg TS svarer til en porevandskoncentration på ca. 17 µg/L for DPC og 19 µg/L for MDPC, hvilke er en faktor 6 højere end de påviste niveauer i porevandet.

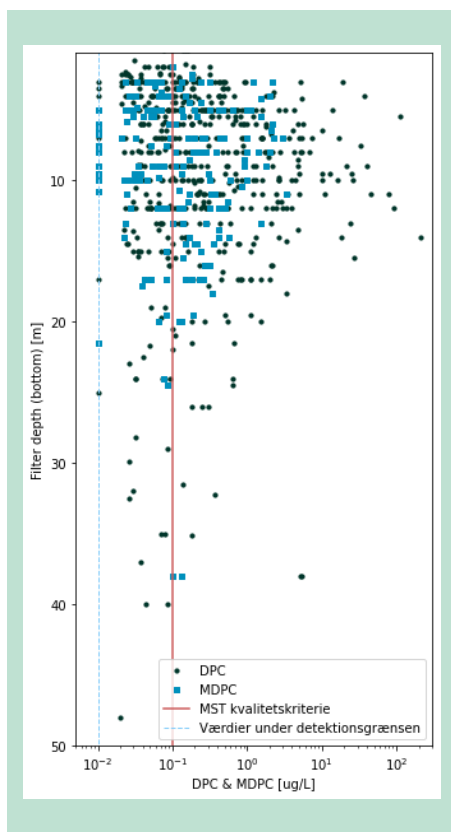


FIGUR 8. (Venstre) Påvist porevandsresultater og grundvandsresultater udtaget ved sugecelle (3 og 5 m u.t.), niveauspecifikke vandprøver fra filtersatte boringer (6, 9 og 11 m u.t.) og filter (10-12 m u.t.) samt udregnet vandfraktion, ϕ_w i jordprøver (højre) i case 6. Blå markeringer indikerer overgangszonen fra at geologien bliver fugtig til våd, altså hvornår mætningszonen indtræffer.

Regionaldata

I Figur 9 ses koncentrationerne af DPC og MDPC i dybden for data i regionernes punktkilde datasæt. Datatætheden er størst i dybdeintervallet 0-20 m u.t. og det fremgår, at DPC generelt

påvises i højere koncentrationer end dets nedbrydningsprodukt, og at de højeste koncentrationer påvises ned til 20 m u.t. Derudover viser graferne også, at begge stoffer detekteres i stor dybde, hvor DPC påvises ned til ca. 50 m u.t. Dette vidner om en stor mobilitet og stabilitet af DPC.



FIGUR 9. Påviste koncentrationer af desphenyl-chloridazon (DPC) og methyldesphenyl-chloridazon (MDPC) med dybde. Værdier under detektionsgrænsen er ændret til at være 0,01 µg/L, så de kan plottes synligt på figuren.

Punktkilder

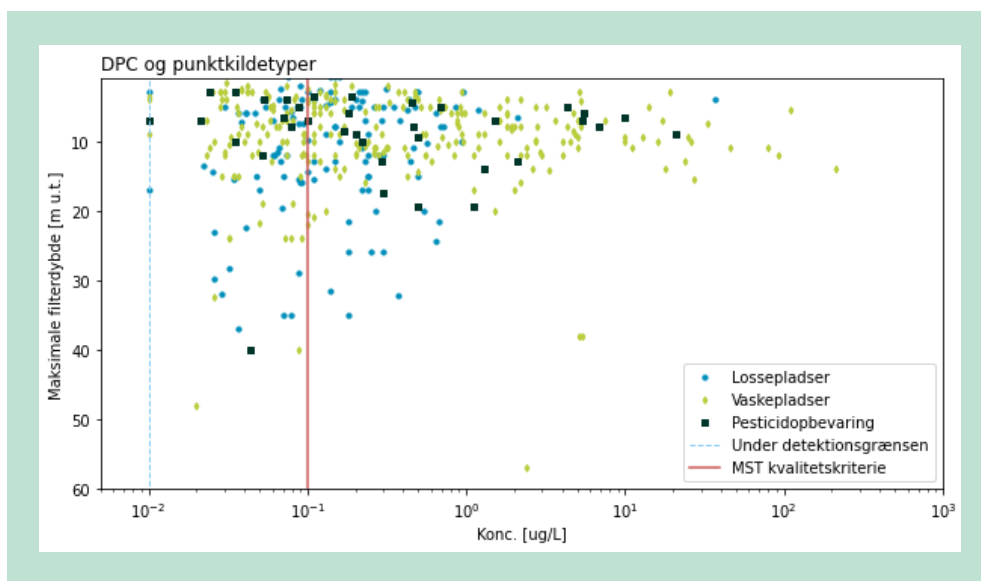
Antallet af gange DPC er påvist i de forskellige punktkildetyper fremgår i Tabel 3. Her ses det, at DPC er analyseret og detekteret hyppigst ved vaskepladser/pesticidhåndtering samt ved affaldsdeponering. Affaldsdeponering dækker over flere typer punktkilder, herunder f.eks. roekuler, hvilket kan forklare detektionshyppigheden ved denne type punktkilder. Ved disse to punktkildetyper er omkring 60% af de påviste DPC-koncentrationer over 0,1 µg/L. Det er interessant, at der ved affaldsdepoter ikke er højere koncentrationsværdier, samt at koncentrationsfordelingen med dybde er nogenlunde konstant.

Tabel 3 Antallet af gange DPC påvises ved de forskellige punktkildetyper samt andelen af påviste pesticidkoncentrationer der er under 0,1 µg/L og over hhv. 0,1 µg/L, 1 µg/L og 10 µg/L pr. punktkildetype.

	Detekteret	<0,1	> 0,1	>1	>10
Vaskeplads/ pesticidhåndtering	224	66 (29%)	93 (42%)	47 (21%)	18 (8%)
Ensilering af roetoppe	16	4 (25%)	8 (50%)	4 (25%)	0
Gårdspads	19	6 (32%)	8 (42%)	4 (21%)	1 (5%)

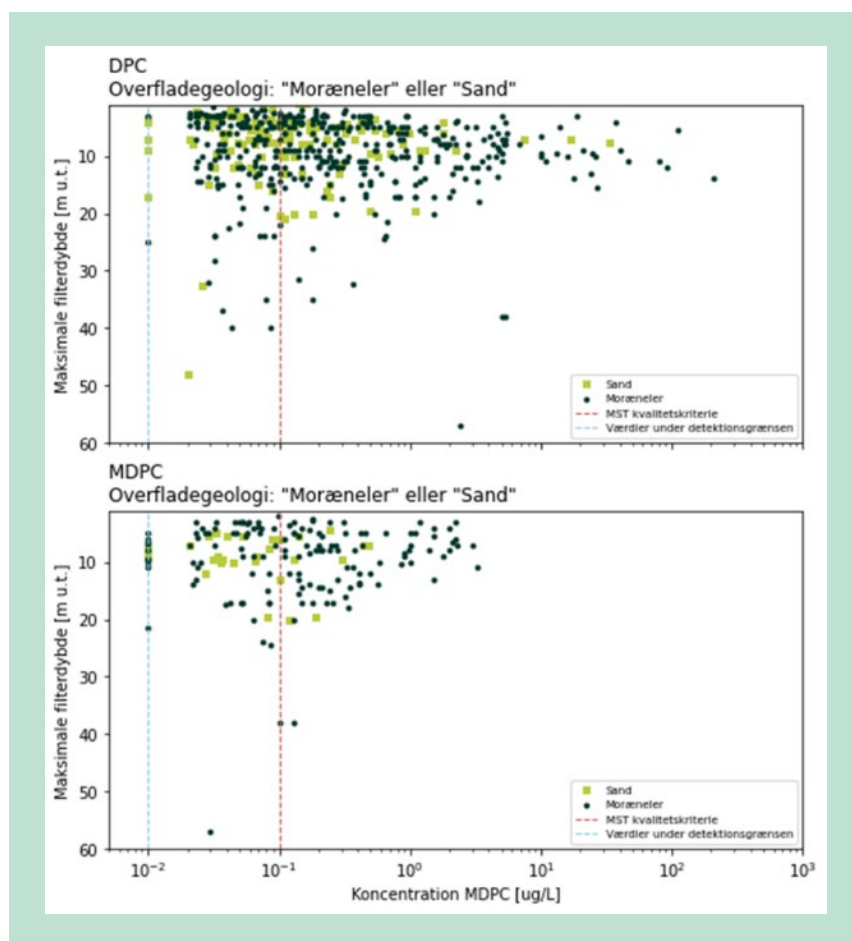
Intensivt dyrket areal	35	30 (86%)	5 (14%)	0	0
Dræn	3	1 (33%)	2 (67%)	0	0
Affaldsdeponering	156	62 (40%)	87 (56%)	7 (4%)	1 (0,5%)
Opsamlingsbeholdere	43	7 (16%)	26 (60%)	10 (23%)	0

Figur 10 viser de påviste koncentrationer af DPC under 3 forskellige punktkildetyper; affaldsdeponering (herunder lossepladser), vaskepladser samt pesticidopbevaring. Det ses, at de højeste koncentrationer påvises ved vaskepladser og lossepladser. Det er også ved disse kildetyper, at der er påvist indhold af DPC i størst dybde. Derudover ses det, at DPC-forurening påvises i grundvandforekomster dybere end 20 m u.t.



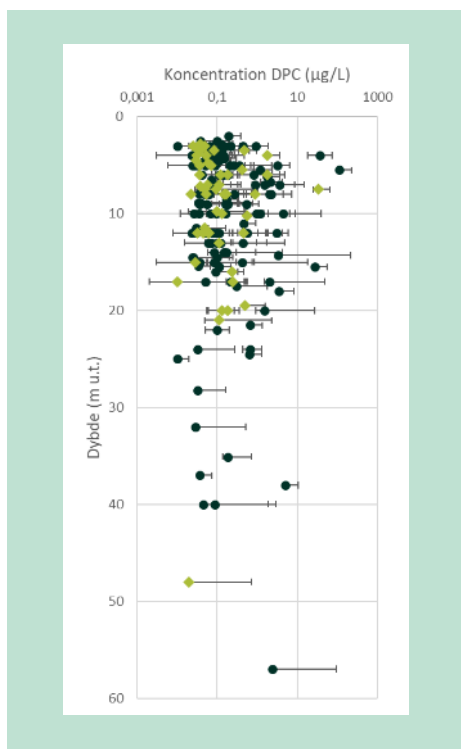
FIGUR 10. DPC fordelt med dybde kategoriseret efter punktkildetype. Den røde linje markerer Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie for enkeltpesticider. Værdier under detektionsgrænsen er ændret til at være 0,01 µg/L, så de kan plottes på figuren. Se Appendiks 2 for forklaring.

Ses der på dybdeforekomsten af DPC og MDPC i forhold til overfladegeologien Figur 11, fremgår det, at DPC og MDPC påvises hyppigst og i højere koncentrationer i større dybder, hvor overfladegeologien er *moræneler* sammenholdt med *sandet* overfladegeologi. De højere koncentrationer kan skyldes en større tilbageholdelse af moderstoffet chloridazon i moræneler og en vedvarende nedbrydning af denne.



FIGUR 11. DPC og MDPC- koncentrationer over dybden ved forskellige overfladegeologier.

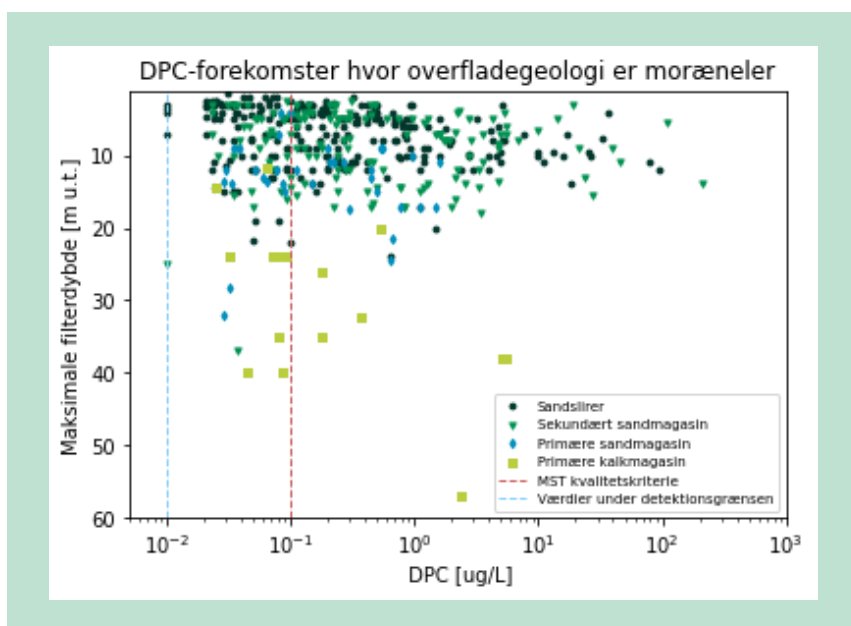
På Figur 12 er analyser for DPC på hver lokalitet samlet. Figuren viser påvist DPC-koncentrationer ved maksimal dybde, og både mindste og højeste påviste koncentrationer på hver enkelte lokalitet er markeret ved horisontale linjer. Her fremgår det igen, at stofferne bliver påvist i større dybder ved en leret overfladegeologi sammenholdt med en sandet geologi.



FIGUR 12. DPC-forekomster hvor overfladegeologien er enten *moræneler* (blåt) eller *sand* (grønt) i maksimale dybder for hver enkelt lokalitet. Horisontale linjer indikerer minimum og maksimum koncentrationstværdier for DPC på hver enkelt lokalitet i mindre dybde.

Figur 13 viser data for DPC fordelt efter, hvilke geologiske enheder, prøven er udtaget i, hvor overfladegeologien er moræneler. Her er det i sandslirer og sekundært sand, at man finder de højeste koncentrationer af DPC og det er ned til 15 m u.t. I de primære magasiner er det generelt i kalkmagasiner, man ser de højeste koncentrationer af DPC og i større dybder, hvilket kunne indikere, at der forekommer mindre nedbrydning af DPC, når stoffet når kalkmagasinet, samt at stoffet er mere mobilt i kalkmagasiner. Det kan også skyldes, at der i kalkmagasiner foregår mindre dispersion og derfor mindre fortynding.

Som det fremgår af Figur 11 er der ikke megen data med DPC-forekomster under en sandet overfladegeologi, hvorfor der ikke kan ses nogen tendens for, hvilken type magasin DPC bliver påvist i her. Alle grafer kan ses i Appendiks 2.



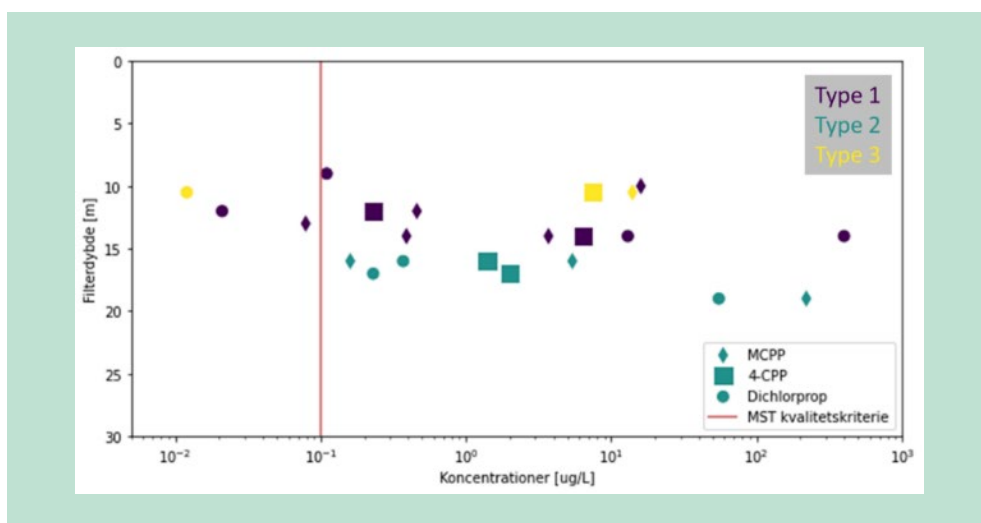
FIGUR 13. DPC-forekomster i forskellige grundvandsmagasiner, hvor moræneler udgør overfladegeologien-

4.2 Phenoxysyrer

Cases

Af de 19 cases, der er gennemgået i forbindelse med dette projekt, har der på 14 af dem været påvist phenoxysyrer og nedbrydningsprodukter/urenheder. Generelt er det phenoxysyrerne MCPP, MCPA og dichlorprop samt nedbrydningsproduktet 4-CPP, der påvises i højeste koncentrationer. Kildeområder, hvor stofferne bliver påvist, er oftest på vaskepladser og møddingspladser og i dybder ned til 19 m u.t.

Af Figur 14 fremgår påviste koncentrationer i maksimale dybder for MCPP, dichlorprop og 4-CPP. Som tidligere nævnt er der i dette projekt kun én lokalitet med type 3 geologi. Ses der på lokaliteter med Type 1 og Type 2 geologi, fremgår det, at alle 3 stoffer generelt bliver påvist over 0,1 µg/L i dybder ned til 20 m u.t. Det må derfor forventes, at der, for MCPP, dichlorprop og 4-CPP, sker minimal nedbrydning i lokaliteter med Type 1 og Type 2 geologier fordi redoxgrænsen for disse typologier er allerede få meter under terræn, og derfor forhindres aerob nedbrydning af phenoxysyrerne.



FIGUR 14. Påviste koncentrationer ($\mu\text{g/L}$) af MCPP, 4-CPP og dichlorprop med dybden i de gennemgået cases inddelt efter typelokaliteter.

I Tabel 4 findes en oversigt over de lokaliteter (ref. cases), hvor der er påvist phenoxysyrer, som er fundet relevante i forbindelse med dette projekt.

Det er generelt MCPP, dichlorprop og 4-CPP, der bliver påvist i høje koncentrationer. I en enkelt case er der også påvist 2,6-DCPP på op til $85 \mu\text{g/L}$ (case 3) og spor af andre phenoxysyrer.

Generelt fremgår det fra de udvalgte cases, at driftsperioden for landbrugsejendomme i kombination med stoffernes anvendelsesperiode har en stor betydning for stoffernes transport ned igennem jorden. Særligt i Case 1, 3 og 7 påvises de højeste koncentrationer i de dybere jordlag. I Case 3 og 7 sluttede landbrugsdriften i hhv. 1984 og 1980, og de højeste koncentrationer med særligt dichlorprop og MCPP ses i dybder større end 13 m u.t. Dette er ikke gældende for Case 5 f.eks., hvor der stadig er drift på ejendomme, og hvor de højeste koncentrationer er påvist terrænnært.

Derudover kunne det antages, at der er en større tilbageholdelse af især dichlorprop, når geologien består af fedt, reduceret ler, da Case 1 og 5 viser højere koncentrationer af dichlorprop i geologiske sekvenser bestående af fedt ler. I Case 5 var det også muligt at estimere en empirisk K_d -værdi på $1,36 \text{ L/kg}$ for dichlorprop i fedt, reduceret ler ud fra en jordprøve, der indeholdt $150 \mu\text{g/kg}$ ts og en grundvandsprøve fra samme dybdeinterval med $110 \mu\text{g/L}$ dichlorprop. I både Case 4 og 7 blev der påvist lave koncentrationer af dichlorprop i moræneler. Det kan derfor antages, at dichlorprop er mere mobil i moræneler kontra fedt ler, eventuelt pga. tilstedeværelse af makroporer eller en lavere sorptionsevne til moræneler.

Tabel 4 Oversigt over cases med fund af phenoxyrter der er relevante for dette projekt.

Terrænært grundvand	Grundvandsmagasin	Bemærkning																																																							
Case 1. Vaskeplads, Driftsperiode; 1948-2005. Typologi 3																																																									
Fedt ler: <i>Fra 0,5 m u.t. til 3,5 m u.t.</i>	Smeltevandssand: <i>Der træffes smeltevandssand fra 6 m u.t.</i>	Både MCPP og 4-CPP har højeste koncentrationer i en fedt ler. Koncentrationerne er fal- dende ned til grundvandsmagasinet, som består af sand. Der er kun lave koncentrationer af dichlorprop i det terrænnære grundvand (0,2- 0,8 µg/L), men samme mønster ses også for dichlorprop.																																																							
MCPP: 63 µg/L 4-CPP: 18 µg/L Dichlorprop: 0,8 µg/L	MCPP: 14 µg/L 4-CPP 0,15 µg/L Dichlorprop : 0,01 µg/L																																																								
Sandslirer i fedt ler: <i>Der træffes sandslirer både ca. 3,5 og 5,5 m u.t. Prøverne er udtaget 4,5 – 5,5 m u.t.</i>																																																									
MCPP: 29 µg/L 4-CPP: 7 µg/L Dichlorprop : 0,2 µg/L		<table><tr><td></td><td></td><td>B314</td><td>B329ø</td><td>B329n</td></tr><tr><td>Filtersætning</td><td>m u.t.</td><td>0-3</td><td>4,5-5,5</td><td>7,5-10,5</td></tr><tr><td>4-CPP</td><td>µg/L</td><td>7</td><td>11</td><td>7,4</td></tr><tr><td>MCP</td><td>µg/L</td><td>29</td><td>63</td><td>14</td></tr><tr><td>CLZ</td><td>µg/L</td><td>6,4</td><td>1,5</td><td>0,15</td></tr><tr><td>DPC</td><td>µg/L</td><td>6,4</td><td>8,2</td><td>2,4</td></tr><tr><td>MDPC</td><td>µg/L</td><td>0,098</td><td>0,037</td><td>0,075</td></tr><tr><td>bentazon</td><td>µg/L</td><td>2,9</td><td>2,8</td><td>1,4</td></tr><tr><td>2,6-dcpp</td><td>µg/L</td><td>0,89</td><td>1,8</td><td>0,26</td></tr><tr><td>4-chlor-2-methylphenol</td><td>µg/L</td><td>0,44</td><td>0,04</td><td>-</td></tr><tr><td>Dichlorprop</td><td>µg/L</td><td>0,84</td><td>0,2</td><td>0,012</td></tr></table>			B314	B329ø	B329n	Filtersætning	m u.t.	0-3	4,5-5,5	7,5-10,5	4-CPP	µg/L	7	11	7,4	MCP	µg/L	29	63	14	CLZ	µg/L	6,4	1,5	0,15	DPC	µg/L	6,4	8,2	2,4	MDPC	µg/L	0,098	0,037	0,075	bentazon	µg/L	2,9	2,8	1,4	2,6-dcpp	µg/L	0,89	1,8	0,26	4-chlor-2-methylphenol	µg/L	0,44	0,04	-	Dichlorprop	µg/L	0,84	0,2	0,012
		B314	B329ø	B329n																																																					
Filtersætning	m u.t.	0-3	4,5-5,5	7,5-10,5																																																					
4-CPP	µg/L	7	11	7,4																																																					
MCP	µg/L	29	63	14																																																					
CLZ	µg/L	6,4	1,5	0,15																																																					
DPC	µg/L	6,4	8,2	2,4																																																					
MDPC	µg/L	0,098	0,037	0,075																																																					
bentazon	µg/L	2,9	2,8	1,4																																																					
2,6-dcpp	µg/L	0,89	1,8	0,26																																																					
4-chlor-2-methylphenol	µg/L	0,44	0,04	-																																																					
Dichlorprop	µg/L	0,84	0,2	0,012																																																					

Case 3. Tidl. Vaskeplads, Driftsperiode: 1956-1984. Typologi 1

Fed ler:

Fra 2,5 m u.t. til 7 m u.t.

MCP: u.d.*

4-CPP: u.d.*

Dichlorprop: u.d.*

2,6-DCPP: u.d.*

KS1 – sandmagasin

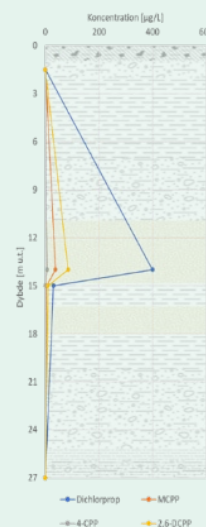
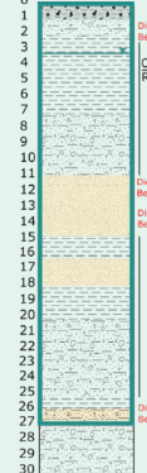
Fra 11 m u.t. til 15 m u.t.

MCP: falder fra 37 til 3,7 µg/L med dybden

4-CPP: falder fra 5,6 til 1 µg/L med dybden

Dichlorprop: falder fra 400 til 30 µg/L med dybde

2,6-DCPP: falder fra 85 til 9,2 µg/L med dybden

**PV19+B101**

Case 4- Tidligere drivhus/gartneri Driftsperiode 1862-1960 (gartneri), 1862-2000 (vognmand). Der er stadig landbrug i dag (2022). Typologi 1

Grus i moræneler:

Fra 3,5 m u.t. til 4 m u.t.

MCP: 0,53 µg/L

Dichlorprop: 0,54 µg/L

4-CPP: 0,91 µg/L

Bentazon: 12 µg/L

Sandslirer i ler

Fra 9 m u.t. til 12 m u.t.

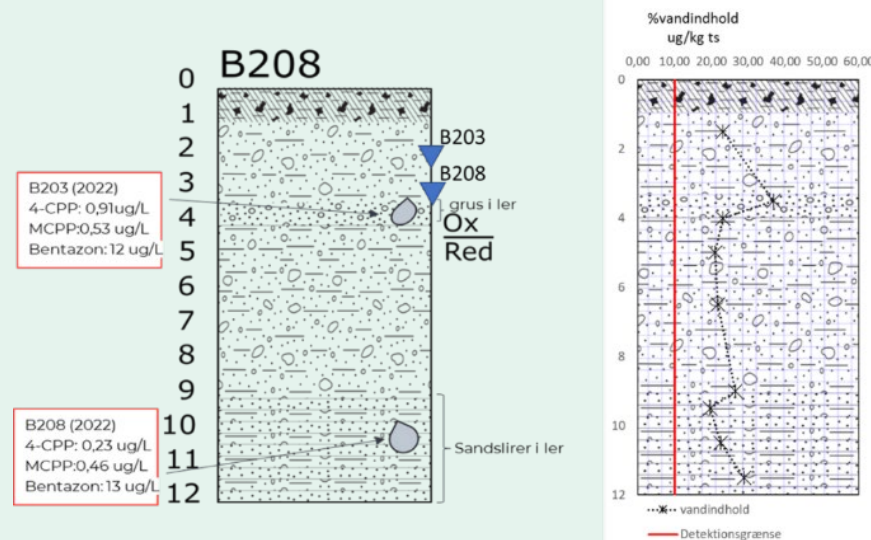
MCP: 0,46 µg/L

Dichlorprop: 0,021 µg/L

4-CPP: 0,23 µg/L

Bentazon: 13 µg/L

På denne lokalitet er der i forbindelse med dette projekt udført to borer, der er filtersat fra ca. 10-12 m u.t. Under udførelsen af borerne blev der udtaget 9 jordprøver i både den umættede og den mættede zone til analyse for bentazon, dichlorprop og 4-CPP. Alle koncentrationer var under detektionsgrænsen på 10 µg/kg TS. Der er efterfølgende udtaget grundvandsprøver i to dybdeintervaller; 1,5-4,5 m u.t. og 9,5-11,5 m u.t. Som det fremgår af figuren nedenfor blev der i begge dybdeintervaller påvist bentazon 12-13 µg/L og kun dichlorprop og 4-CPP faldt i koncentrationer henover dybden.



Case 5 Vaskeplads, Driftsperiode: 1914-2022, Typologi 1

Silt:

Fra 3 m u.t. til 5 m u.t.

MCP: 290 µg/L

4-CPP: 3,6 µg/L

Dichlorprop: 44 µg/L

Clopyralid: 83,1 µg/L

Koncentrationer falder ned igennem morænelerlag med sandslirer.

KS1 – sandmagasin

Fra 16 m u.t.

MCP: u.d.*

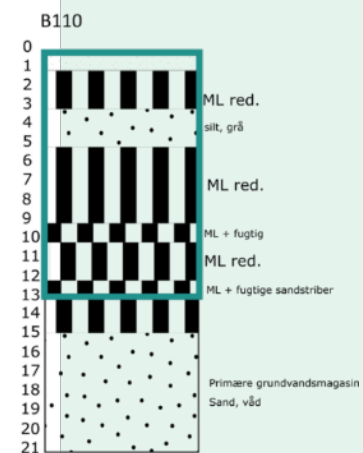
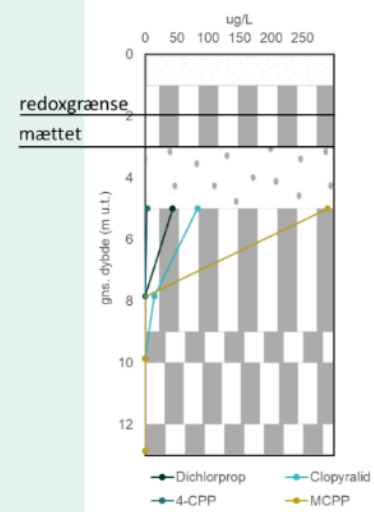
4-CPP: u.d.*

Dichlorprop: u.d.*

Clopyralid: u.d.*

De højeste koncentrationer i denne case udgøres af MCP og clopyralid i det terrænære grundvand (4-6 m u.t.) i et gråt siltlag. Herefter falder koncentrationerne med phenoxysyrer kraftigt ned igennem et omkring 10 m tykt morænelerlag med et par vandførende sandslirer/sandstriber. Kun clopyralid påvises i en porevandsprøve på 14,6 µg/L i morænelerlaget (7,7-8 m u.t.).

Denne case er den eneste, hvor der tidligere er udtaget jordprøver til analyse for bl.a. MCP, MCPA, 4-CPP og BAM. Her blev der kun påvist dichlorprop i 4 jordprøver i koncentrationer mellem 12 og 150 µg/kg TS. Den højeste koncentration på 150 µg/kg ts blev påvist i en fed, grå og tør moræneler 4 m u.t. i en boring tæt på de omtalte filtre i dette projekt. I samme boring blev der påvist 110 µg/L dichlorprop i grundvandet mellem 4-6 m.u.t., hvilket giver en K_d -værdi på 1,36 L/kg, hvilket er højere end den angivet K_d -værdi i PPDB-databasen på 0,72 L/kg (se Appendiks 2).



* u.d.: under detektionsgrænsen

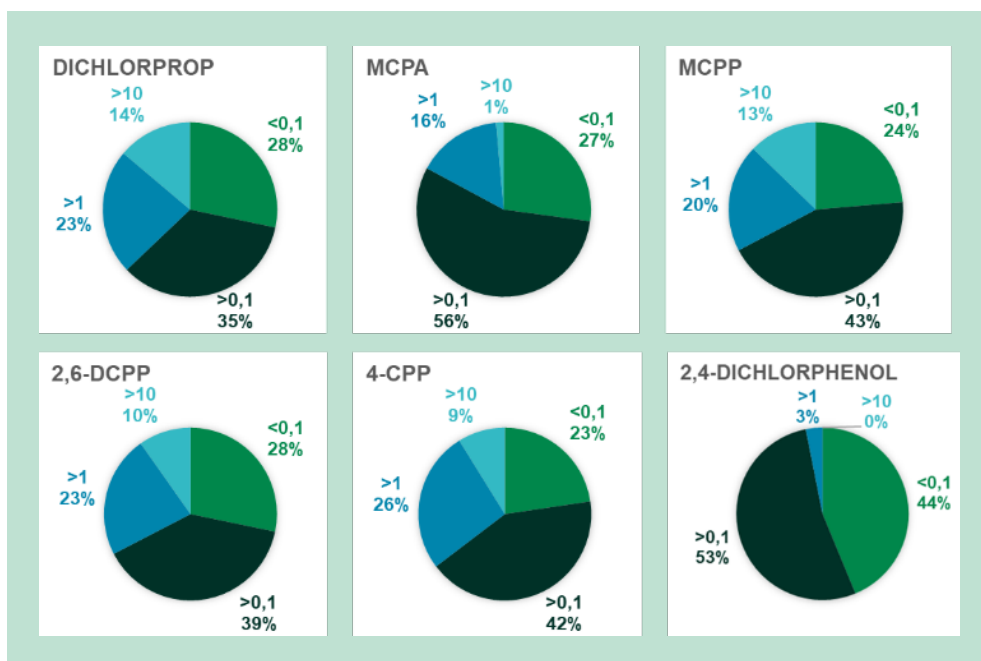
Punktkildedatasæt

I regionernes punktkildedata er der for phenoxysyregruppen redegjort for dichlorprop, MCPA, MCPP, 2,6-DCPP, 4-CPP, 2,4-dichlorphenol og 4-nitrophenol. I Tabel 5 fremgår det, at der er påvist phenoxysyrer og/eller deres nedbrydningsprodukter/urenheder i 329 af de 1.224 prøver, der indgår i datasættet. MCPP og 4-CPP påvises i over 50% af de 329 prøver. I forhold til koncentrationsfordelingerne blandt de enkelte stoffer, er det kun 2,4-dichlorphenol, hvor 44% af de påviste koncentrationer er under 0,1 µg/L (se Figur 15). De resterende stoffer bliver generelt påvist i koncentrationer over 0,1 µg/L ved punktkilder.

Gennemgang af datasættet viser at stofferne påvises hyppigst i punktkilder ved brancherne landbrug, maskinstationer og lossepladser. Få gange er stofferne blevet påvist ved gartnerier, med MCPP som det hyppigst påviste stof. Ved lossepladser er det mest dichlorprop, MCPP og 4-CPP der er påvist. Se Appendiks 1.

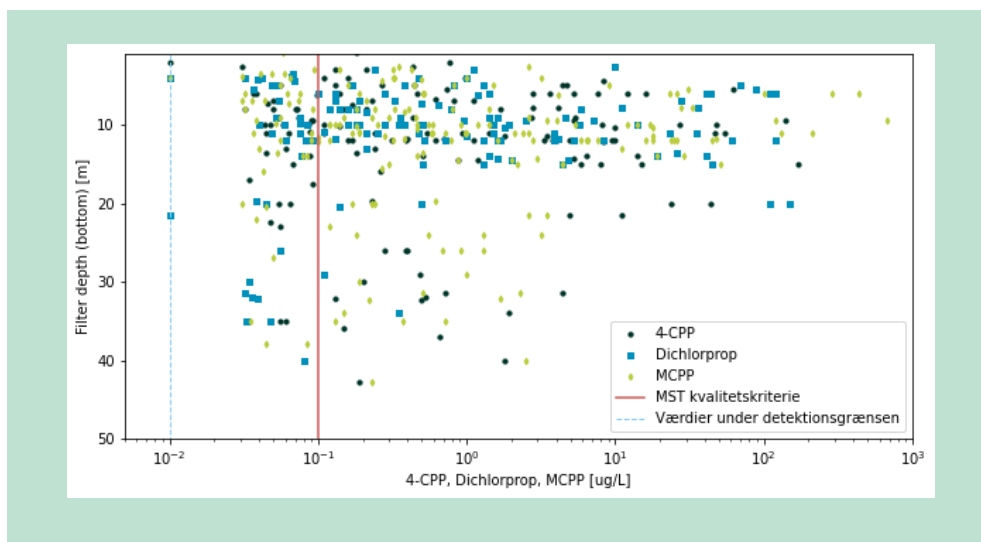
Tabel 5 Antal gange phenoxysyrer og deres nedbrydningsprodukter/urenheder er analyseret og påvist i grundvandet ved pesticidpunktkilder i alt, under 0,1 µg/L, ≥ 0,1µg/L < 1µg/L, ≥ 1µg/L < 10µg/L og > 10µg/L. "Prøver i alt" angiver antallet af prøver i hele datasættet, hvor der er påvist phenoxysyrer og/eller deres nedbrydningsprodukter/urenheder.

STOFFER	% AF HELE DATASÆT MED FUND	ANTAL MED FUND	% STOF AF PHENOXY- SYREDATA	KONCENTRATIONSFORDELING BLANDT FUND							
				<0,1	%	>0,1	%	>1	%	>10	%
Dichlorprop	13	159	48	45	28	55	35	37	23	22	14
MCPA	6	70	21	19	27	39	56	11	16	1	1
MCPP	18	220	67	52	24	96	44	44	20	28	13
2,6-DCPP	8	92	28	26	28	36	39	21	23	9	10
4-CPP	15	181	55	41	23	76	42	48	27	16	9
2,4-Dichlorp- henol	3	33	10	14	8	17	9	1	1	0	0
4-Nitrophenol	2	23	7	18	10	5	3	0	0	0	0
Prøver i alt	1224	329									



FIGUR 15. Lagkagediagrammer, der illustrerer koncentrationsfordelinger for de forskellige phenoxysyrer ud af de 329 prøveresultater, hvor der er påvist mindst én phenoxysyre.

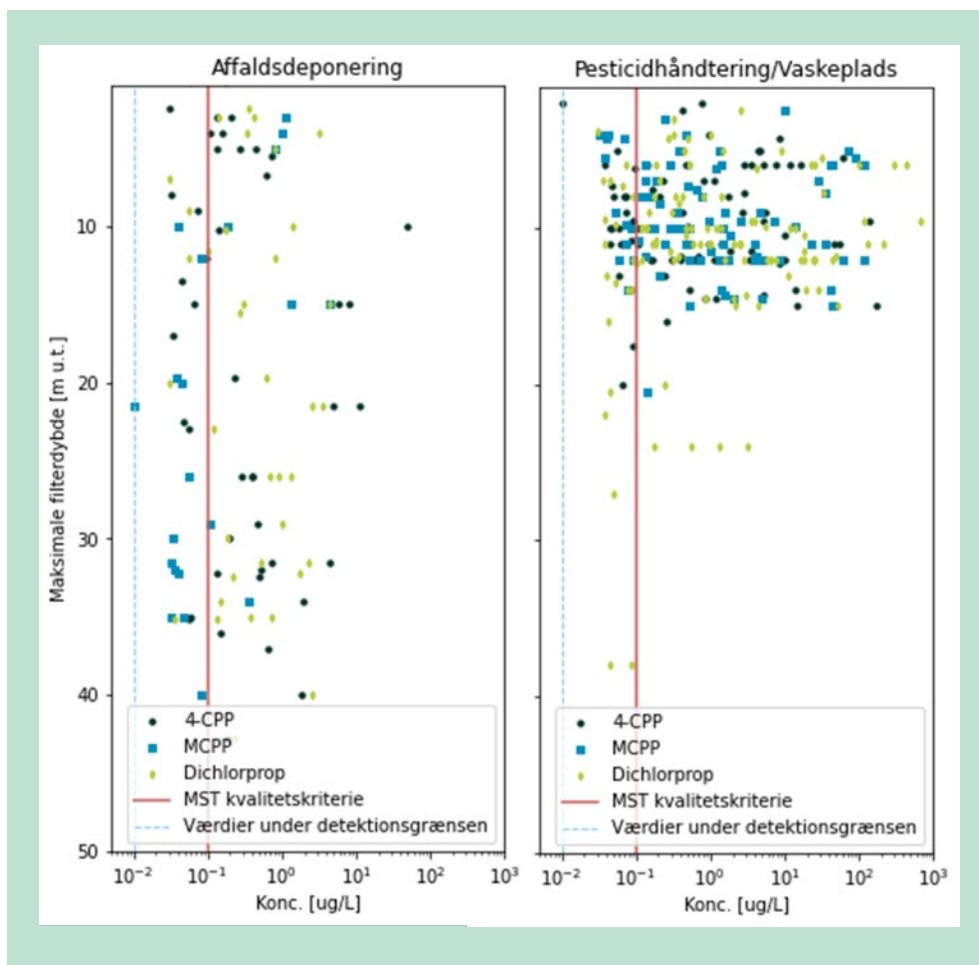
På Figur 16 fremgår koncentrationsresultater for dichlorprop, MCPP og 4-CPP med dybden. Her er datatætheden størst ned til ca. 20 m u.t., hvor der også påvises de højeste koncentrationer af alle tre stoffer. I dybder større end 20 m u.t. fremstår MCPP og 4-CPP at være påvist hyppigere og i højere koncentrationer end dichlorprop, hvilket stemmer overens med deres højere mobilitet og mindre nedbrydelighed.



FIGUR 16. Påvist koncentrationer med dichlorprop, MCPP og 4-CPP med dybde. Værdier under detektionsgrænsen er ændret til at være 0,01 µg/L, så de kan plottes på figuren. Dette er yderligere beskrevet i Appendiks 2.

Koncentrationsfordelingen med dybde inddelt efter kildetype fremgår i Figur 17. Her ses en større vertikal udbredelse af dichlorprop, MCPP og 4-CPP i dybden ved affaldsdeponeringer. Ved vaskepladser/pesticidhåndsarealer påvises de samme stoffer hyppigst ned til 15 m u.t. MCPP forekommer dog også i dybder ned til 40 m u.t.

Ved affaldsdeponeringer er det kun i fåtal af prøverne, der påvises koncentrationer over $10\mu\text{g/L}$, og hertil er det kun 4-CPP, der er påvist over denne koncentration. Ved vaskepladser og håndteringsarealer er der i flere prøver målt høje koncentrationer ($>10\mu\text{g/L}$) i dybdeinterval-
lerne 5 – 15 m u.t.

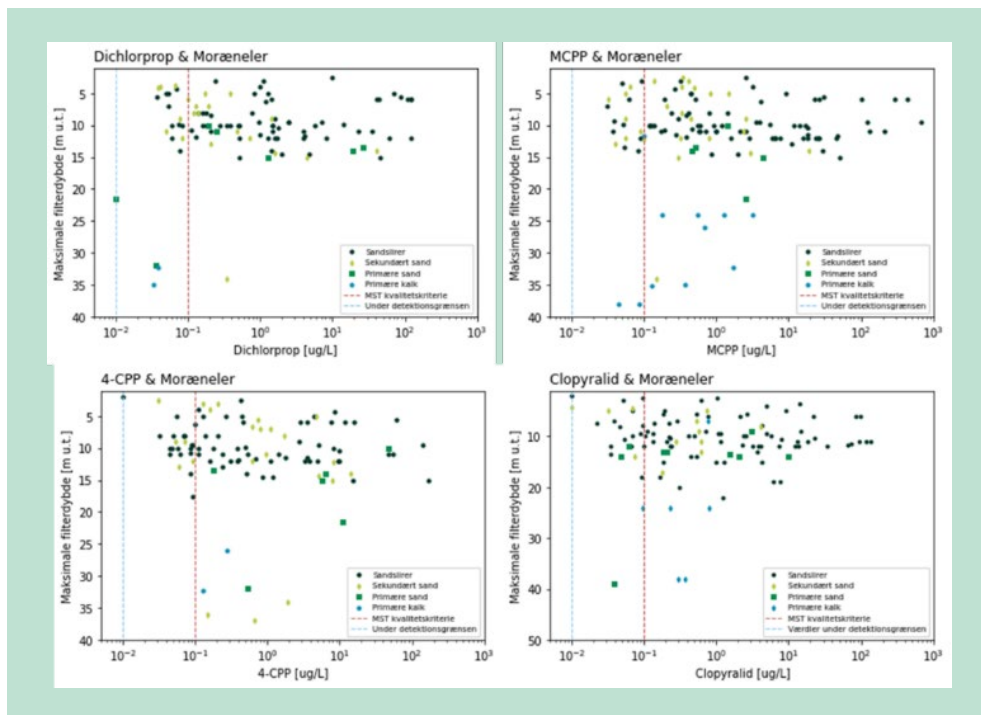


FIGUR 17. Phenoxyrsers koncentrationsvariationer med dybden kategoriseret efter punktkildetyper. Værdier under detektionsgrænsen er ændret til at være $0,01\mu\text{g/L}$, så de kan plottes på figuren. Dette er yderligere beskrevet i Appendiks 1.

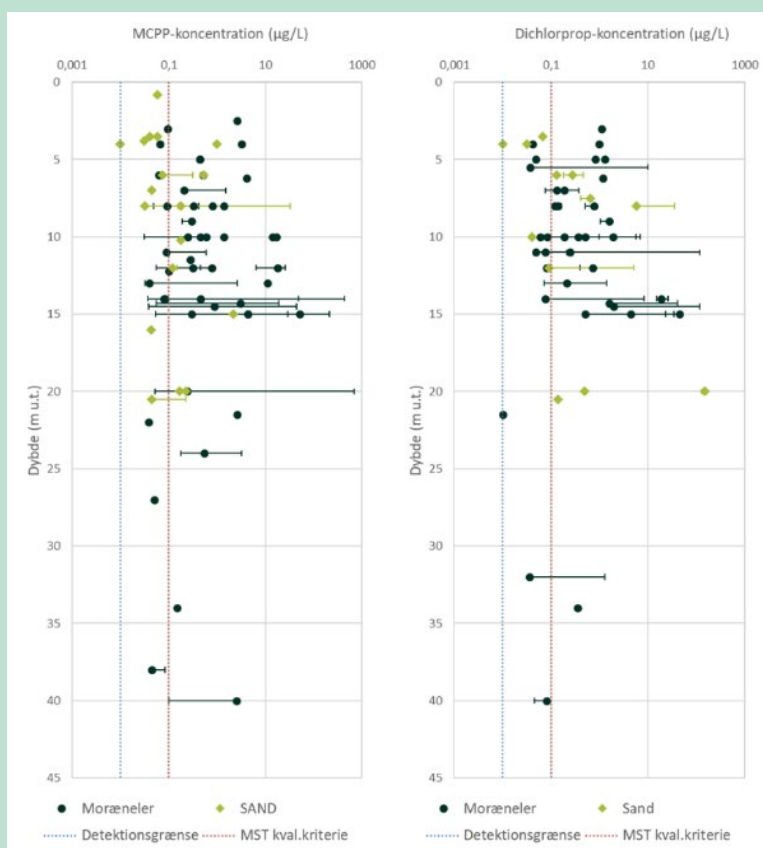
Inddeles de påviste koncentrationer efter magasintyperne; sandslirer, sekundært sand, primært sand og primært kalk, og en overfladegeologi bestående af moræneler fås graferne som i Figur 18. Her fremstår det, at dichlorprop, MCPP og 4-CPP påvises i høje koncentrationer i sandslirer i de første 10 m u.t. Det ses også, at MCPP generelt påvises hyppigere og i højere koncentrationer i primære kalkmagasiner sammenholdt med dichlorprop og 4-CPP. Under iltfattige forhold er MCPP meget stabil og stoffets mobilitet er meget pH-afhængig, hvor sorptionen af stoffet falder ved stigende pH. Dette kan måske forklare de højere koncentrationer og den større vertikale udbredelse, der ses for MCPP ift. de øvrige phenoxyrsere. Til sammenligning vises de samme data for clopyralid, et stof der er mere mobilt, og ikke stabilt.

Dichlorprop er også mere stabilt under iltfattige forhold og det er tidligere vist, at dichlorprop kan nedbrydes til 4-CPP under anaerobe forhold ved reduktiv dechlorering (Broholm et al., 2004). Dette kunne forklare lavere koncentrationer med dichlorprop samt de påviste "højere" koncentrationer af 4-CPP i større dybde ($>20\text{ m u.t.}$).

I Figur 19 vises koncentrationer af MCPP for de enkelte lokaliteter, kategoriseret efter overfladegeologi. Der er en tendens til, at MCPP optræder hyppigere og i højere koncentrationer i lokaliteter, hvor den øverste geologi består af ler. I sandet overfladegeologi ses de højeste koncentrationer i mindre dybder. Dataene understøtter hypotesen om, at der forekommer en større vertikal transport af MCPP på lokaliteter, hvor der er større sandsynligheder for sprækker.



FIGUR 18. Påviste koncentrationer med dichlorprop, MCPP, 4-CPP og clopyralid (til sammenligning) filtreret efter en overfladegeologi bestående af moræner og klassificeret efter type grundvandsmagasiner stofferne er påvist i. Værdier under detektionsgrænsen er ændret til at være 0,01 ug/L, så de kan plottes på figuren.



FIGUR 19. Koncentrationsfordeling med MCPP og dichlorprop hvor overfladegeologien er enten *moræner* (blåt) eller *sand* (grønt) i maksimale dybder for hver enkelt lokalitet. Horisontale linjer indikerer minimum og maksimum koncentrationstværdier for DPC på hver enkelt lokalitet i mindre dybde.

4.3 Øvrige stoffer: clopyralid, bentazon, DMS og BAM

Af de 19 gennemgåede lokaliteter er stoffet bentazon påvist 10 gange under et kildeareal, herunder særligt vaskepladser. Clopyralid og DMS går igen i 3 cases, hvor clopyralid påvises i koncentrationer over 1 µg/L i de tre cases og DMS er over 1 µg/L i to cases (se Tabel 7).

Tabel 6 Antal gange stofferne bentazon, clopyralid og DMS er påvist i de 19 cases. Koncentrationer er angivet i µg/L og er koncentrationer påvist i maksimal dybde under kilden.

Stoffer	Anvendelsesstop	Salgsperioden*	Periode for 90% af anvendte mængde.	<0,1	0,1<	1<	10<	total
Bentazon	Anvendes i dag	1974-2022	1980-2006	1	4	3	2	10
Clopyralid	Anvendes i dag	1980-2022	1983-2014	-	-	3	-	3
DMS	Anvendes i dag*	1966-2007	2000-2015	1	-	1	1	3
	I alt			5	6	7	3	21

*Metabolit af moderstoffer, der anvendes i biocider i dag. Senest er der kommet viden om at det også kan stamme fra nedbrydning af cyazofamid, brugt som svampemiddel i kartoffel frem til 2023.

På en enkelt lokalitet (MarXXX) er der ved en tidligere møddingsplads påvist clopyralid, DMS samt dichlorprop, MCPP og 4-CPP mfl. Det interessante ved denne case er, at både DMS, clopyralid og dichlorprop er påvist i højeste koncentrationer i vandprøver udtaget fra 12-14 m u.t. (DMS: 5,9 µg/L; clopyralid 2,82 µg/L; dichlorprop: 13 µg/L) og i 4 porevandsprøver udtaget mellem 3 og 10 m u.t. er der ikke fundet nævneværdige koncentrationer. Alligevel er der påvist DMS i 7 ud af 8 jordprøver i koncentrationer mellem 0,38 til 0,72 µg/kg TS i hhv. fint smeltevandssand og moræneler. Der er også analyseret for clopyralid og dichlorprop, men alle prøver var under detektionsgrænsen på hhv. 50 og 10 µg/kg TS.

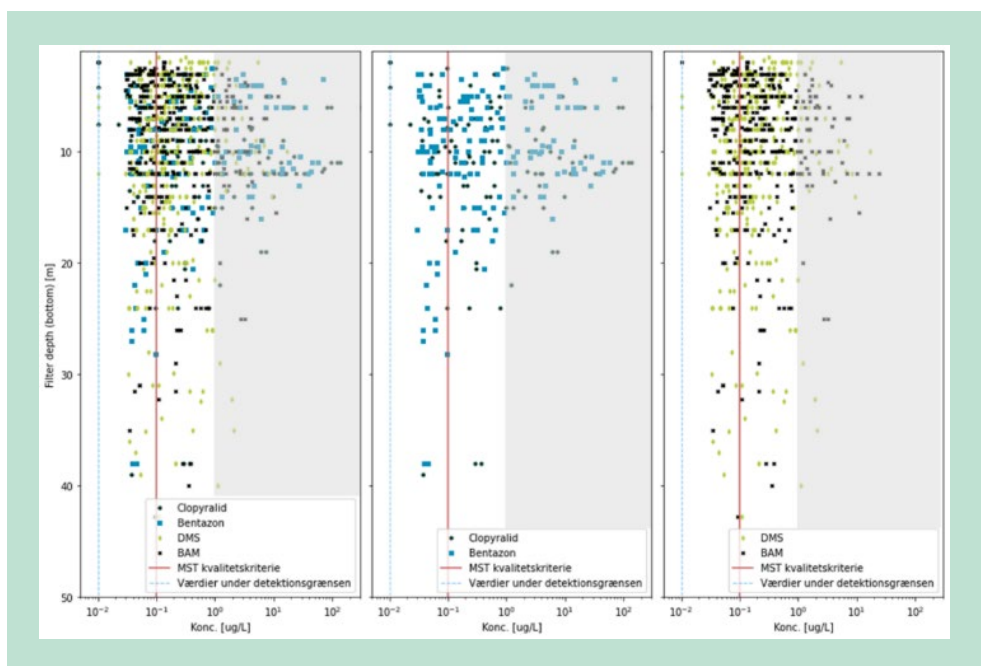
I regionernes punktkildedatasæt er der flere prøver, hvori der er påvist clopyralid, bentazon, BAM og DMS (se Tabel 8). Clopyralid og bentazon bliver hyppigst påvist i højeste koncentrationer (over 1 µg/L) i forhold til BAM og DMS, men der er flest fund med de to sidstnævnte stoffer.

Tabel 7 Antal gange clopyralid, bentazon, BAM og/eller DMS er analyseret og påvist i grundvandet ved pesticidpunktkilder i alt, under 0,1 µg/L, ≥ 0,1µg/L < 1µg/L, ≥ 1µg/L < 10µg/L og > 10µg/L.

STOFFER	ANTAL FUND	% AF HELE DATASÆT MED FUND	KONCENTRATIONSFORDELING BLANDT FUND							
			<0,1	%	>0,1	%	>1	%	>10	%
Clopyralid	151	12	41	27	57	38	37	25	16	11
Bentazon	205	17	61	30	84	41	41	20	19	9
BAM	480	39	172	36	244	51	58	12	6	1
DMS	532	43	193	36	292	55	46	9	1	0
Prøver i datasæt	1225									

Ses der på den vertikale fordeling af stoffernes koncentrationsniveau (Figur 20), er clopyralid og bentazon lidt mere sammenlignelig i forhold til DMS og BAM. Clopyralid og bentazon påvises i højeste koncentrationer i de første 20 m u.t., hvorefter stofferne er helt fraværende eller i

lavere koncentrationer, hvor DMS og BAM er mere fordelt ned gennem profilet med koncentrationer omkring de 0,1 µg/L og under.



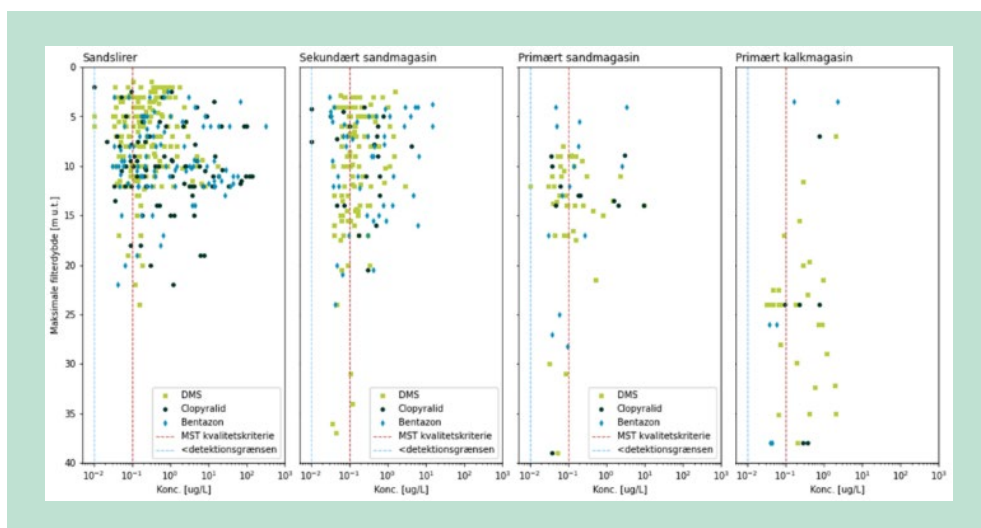
FIGUR 20. Den vertikale koncentrationsfordeling af clopyralid, bentazon, BAM og DMS. Grå markering: koncentrationer over 1µg/L

Af Figur 21 fremgår den vertikale fordeling under forskellige kildetyper. Her ses samme tendens som der har været for de andre fokusstoffer i dette projekt. De dybeste forekomster under vaskepladser og affaldsdeponering.



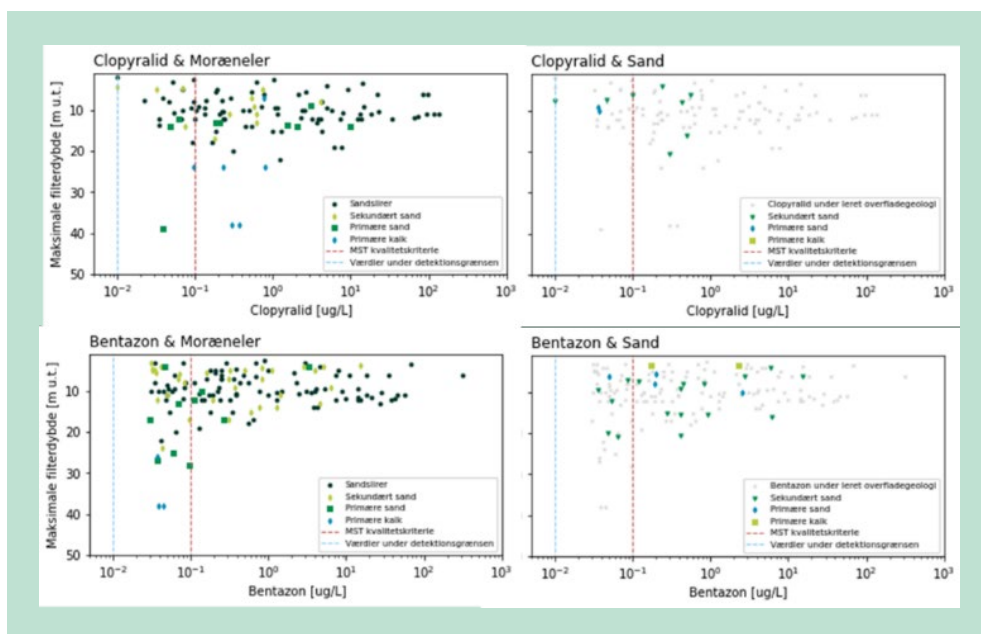
FIGUR 21. Den vertikale koncentrationsfordeling af clopyralid, bentazon, BAM og DMS kategoriseret efter punktkildetype.

På Figur 22 fremgår den vertikale koncentrationsfordeling af bentazon, clopyralid, og DMS indelt efter geologitypen, som prøven er udtaget fra. Her fremgår det, at alle stoffer påvises i stor dybdevariation og i varierende koncentrationer. Derudover har alle fire stoffer nogenlunde samme fordelingsmønster med dybden. Clopyralid og bentazon anvendes stadig i dag, mens moderstofferne til DMS, tolyfluanid og dichlofluanid, blev forbudt anvendt som pesticider i hhv. 2011 og 1999. Som biocider anvendes tolyfluanid stadig i dag og dichlofluanid blev forbudt i 2019. At disse stoffer påvises i så stor dybde, vidner derfor om en meget stor mobilitet samt stabilitet for alle tre stoffer.

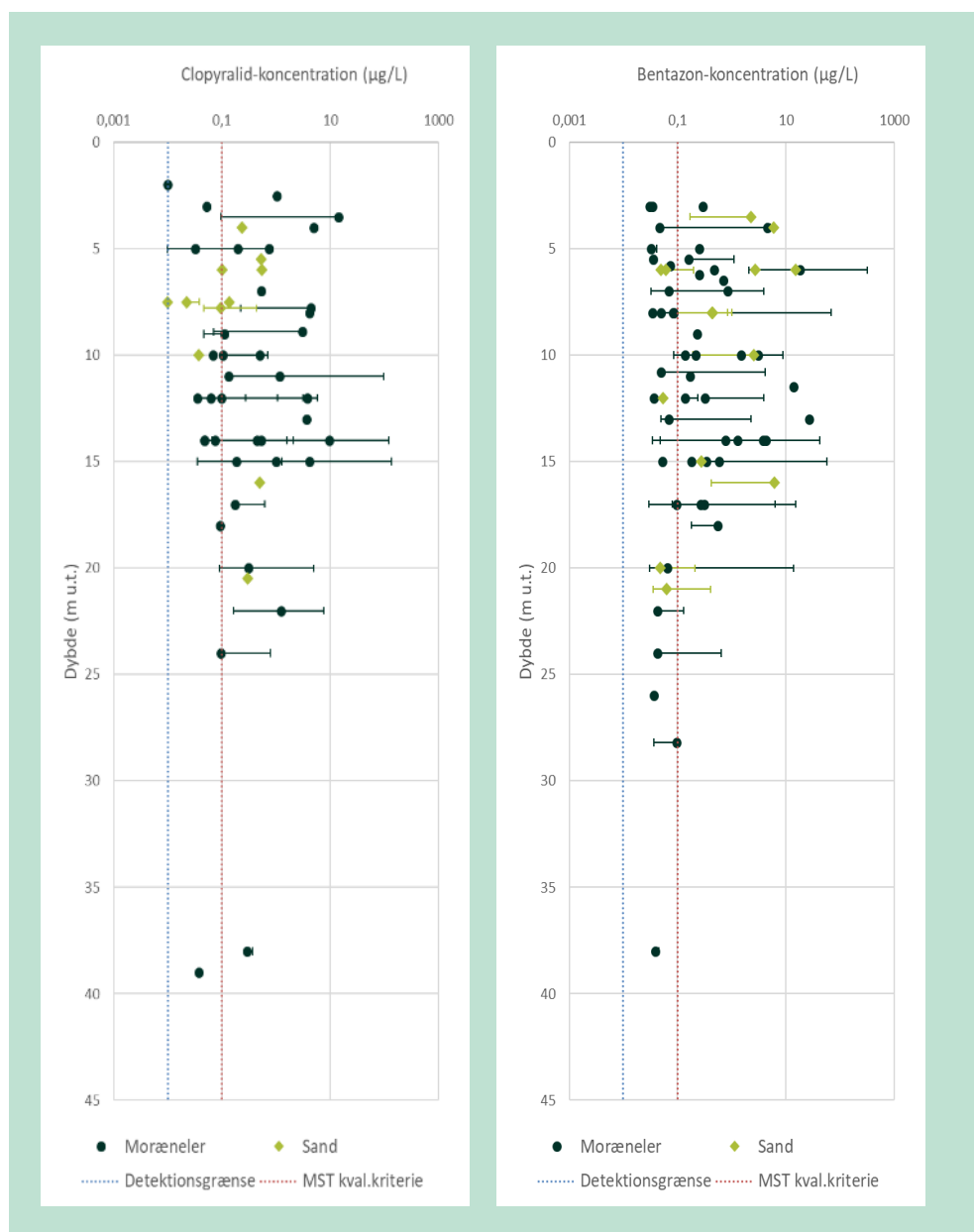


FIGUR 22. Den vertikale koncentrationsfordeling af bentazon, clopyralid, DMS og BAM inddelt efter hvilken geologi prøven er udtaget i.

Clopyralid og bentazon påvises hyppigst og i højere koncentrationer i større dybder, hvor overfladegeologien er moræneler sammenholdt med sandet overfladegeologi. Dette ses på Figur 23-24. På lokaliteter, hvor overfladegeologien er klassificeret som moræneler, ses der koncentrationsforskelle mellem clopyralid og bentazon i dybder større end 20 m u.t. Her påvises clopyralid i højere koncentrationer i kalkmagasiner i forhold til bentazon. Begge stoffer har haft ca. samme anvendelsesperiode (se Tabel 7), hvorfor forklaringen må ligge i stoffernes fysisk-kemiske egenskaber. Både clopyralid og bentazon fremstår som stabile både i aerobe og anaerobe miljøer, men i modsætning til clopyralid påvirkes bentazons sorptionsevne af pH og metaloxider, herunder f.eks. jernoxider (se Appendiks 2). Det vil sige, at bentazons sorptionsevne er stigende med faldende pH. Dette kan være forklaringen på de lavere koncentrationer af bentazon i kalkmagasiner.



FIGUR 23. Den vertikale koncentrationsfordeling af clopyralid og bentazon i områder, hvor overfladegeologien er kategoriseret som værende moræneler vs. områder hvor overfladegeologien er sand.



FIGUR 24. Clopyralid (venstre) og bentazon (højre) koncentrationer påvist i maksimale dybder for hver enkelt lokalitet er plottet. Horisontale linjer indikerer minimum og maksimum koncentrationensværdier for hhv. clopyralid og bentazon på hver enkelt lokalitet i mindre dybde.

4.4 Opsamling

Kildetyper

Der er observeret en væsentlig forskel på den vertikale fordeling af stoffer DPC, clopyralid, MCCP og 4-CPP ved forskellige punktkildetyper. Helt konkret ses der en dybere udbredelse under vaskepladser og lossepladser. Nedenfor er der listet mulige årsager til denne observation:

- Kan det eventuelt skyldes en mindre nedbrydning ved vaskepladser og affaldsdeponeringer, grundet mere reducerede forhold, som gør, at der ikke forekommer samme nedbrydning? Affaldsdeponering dækker f.eks. også lossepladser (hvorfra de fleste data er fra), hvor det høje organiske indhold i deponeret materiale kan skabe mere reducerede forhold.
- Kan det skyldes større infiltration? F.eks. ved vaskepladser kan der forekomme højere infiltration, fordi man ved vask af maskiner og sprøjteudstyr har tilført vand.

- Skyldes det håndtering og anvendelse? Ved både vaskepladser og affaldsdeponeringspladser kan man forvente højere koncentrationer af pesticiderne.

Geografi og geologi

Lokaliteter med en leret overfladegeologi har generelt højere koncentrationer i de øvre jordlag, hvorfor der må være en større tilbageholdelse af stofferne, hvor overfladegeologien er leret.

Samtidigt ses der også en generel tendens til, at flere stoffer bliver påvist i større dybde ved lokaliteter, hvor overfladegeologien består af ler. Phenoxysyrer (MCPD og 4-CPD), clopyralid og DPC påvises i koncentrationer over Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie i stor dybde og clopyralid påvises i høje koncentrationer ned til 20 m u.t., hvor overfladegeologien er leret.

Disse observationer kan hænge sammen med manglende nedbrydning under reducerede forhold. F.eks. nedbrydes MCPD kun meget lidt under anaerobe forhold og dichlorprop kan undergå reaktiv dechlorering, altså kan stoffet måske nedbrydes til 4-CPD under anaerobe forhold.

Forklaringen kan også ligge i, at grundvandsmagasiner i Type 3 lokaliteter er beliggende højere oppe, og dermed vil forurening hurtigt transportere sig horisontalt i stedet for i dybden.

Stoffernes egenskaber

Den større tilbageholdelse i ler gælder alle stoffer, men er tydeligere for pesticidstoffer med større tendens til sorption (om end de stadig er ret mobile) som DPC og bentazon. Samtidigt ses der nogenlunde samme mønster i de vertikale fund over dybden, på trods af at bentazon har været anvendt frem til i dag og DPC ophørte for flere årtier siden. Noget af forklaringen til DPC's tilbageholdelse kan ligge i, at chloridazon tilbageholdes i meget høj grad, og omdannes til DPC. Sammenspillet mellem de forskellige mekanismer er svære at forstå uden hjælp fra modelleringsværktøjer.

5. Modeling of pesticide leaching scenarios

5.1 Modeling objectives

The main objective of the modeling work is to contribute to the overall goals of the project by numerical scenario modeling of the leaching of dissolved pesticides from the source zone, particularly to:

- identify the transport pathways and investigate the presence of specific pesticides at different depths in and below source areas
- develop the existing conceptual understanding of the transport pathways of pesticides to the groundwater below point sources

This builds up and expands the work presented in (Miljøstyrelsen 2022a) by simulation of additional pesticides and different, more detailed hydrogeological setups (conceptual models/typologies) with a focus on pesticide point sources.

Three typologies were defined and used to address these objectives. The typologies are inspired by the input cases from all regions of Denmark, as described in chapter 3.1. For each typology, modeling objectives were defined, different model setups were developed, and simulations for the focus pesticides were carried out.

Additionally, selected cases with site-specific data were simulated, and simulation results were compared with measured data. Therefore, the hydrogeology (thickness of geological layers), the pesticide input period, and the input concentrations were adjusted to the site-specific conditions.

The focus of this study is on vertical transport through the clayey till. This was investigated by determining vertical concentration profiles (total and aqueous concentrations) in the clayey till and upper part of the aquifer. Additionally, breakthrough curves of the pesticides and metabolites out of the clayey till were determined.

The focus of the scenario modeling was on simulating the pesticide transport to investigate the typical leaching behavior in the different typologies, with a focus on investigating the influence of

- the pesticide properties (sorption, degradation)
- the properties of the soil and the presence of fractures
- horizontal flow in an embedded sand layer
- water saturation in the aquifer or clayey till aquitard

on the leaching, vertical distribution and long-term fate of the pesticides.

5.2 Model setups

5.2.1 General model setup

The model simulations involved advective and dispersive solute transport, sorption, degradation, preferential flow in fractures, and matrix diffusion. A steady-state flow model using Darcy's law was run, assuming stationary flow conditions. The computed flow field served as input for the transient transport model, which solves an advection-dispersion equation with linear sorption and first-order degradation. The model equations are the same as described in (Miljøstyrelsen 2022a, and in Mosthaf et al., 2021). The simulations were carried out in the modeling environment COMSOL Multiphysics v6.1.

In general, the water infiltration at the top boundary was implemented as a fixed flux condition in the flow model. The side boundaries of the clayey till and the bottom boundary of the aquifer were set to no flow. In contrast, the groundwater aquifer (Aq) had mainly horizontal flow, realized by a horizontal head gradient, which was established by two constant-head boundaries on the sides of the aquifer with a head difference proportional to the horizontal hydraulic gradient.

In all three typologies, the uppermost 2 m were not included in the model, as they may contain earthworm holes and macropores, and usually have a much higher organic content, leading to much higher degradation rates and a different sorption behavior. Furthermore, at a depth between 1-2 m, drainages that capture parts of the infiltrating water and pesticides can be often found. The input of infiltrating water and pesticides in all models was set below the plow layer, 2 m below the ground surface (bgs.).

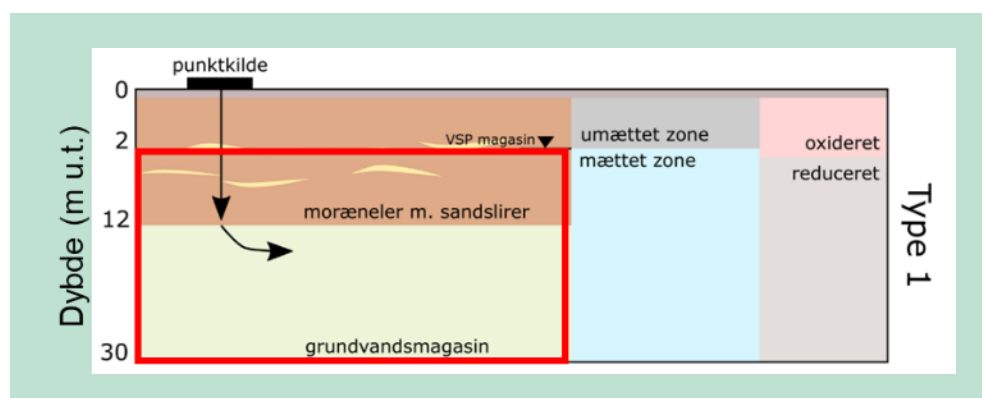
The pesticide input was controlled by a time-dependent input function for each pesticide/metabolite, based on the sales period and the period of 90% of the sold amount of the substance. The uppermost 2 m were approximately accounted for in the specification of the pesticide input functions, assuming a linear increase of the input over two years, as well as a linear decrease, which was scaled by the retardation factor of each pesticide. The pesticide input functions were applied as a fixed concentration boundary on a 15 m line segment on the top boundary of the 2D model. With an assumed width of 15 m, this represents a pesticide point source area of 225 m² in 3D.

5.2.2 Typology 1: Thick clayey till

Typology 1 was defined as a groundwater aquifer underneath a thick clayey till (Figur 25). The clayey till is 12 m thick, saturated from 2 m below ground surface (bgs.), and may contain small-aperture fractures. Starting 2 m bgs, the model domain comprises 10 m clayey till and 18 m aquifer, with a total model height of 28 m.

The specific modeling objectives in typology 1 were

- to investigate the depth distribution of the pesticides and metabolites in the clayey till for a thick clayey till with saturated conditions in clayey till and aquifer
- to examine the influence of fractures on the vertical transport and residence time of the pesticides
- to determine the effect of different infiltration rates on the depth distribution and the pesticide fluxes



FIGUR 25. Setup of typology 1. The red box indicates the model area, starting at 2 m bgs. The depth of the water table (saturated zone) and the volumes with oxidized/reduced conditions (transition at 3 m bgs.) are indicated.

Flow in the clayey till was mainly downwards driven by the infiltrating water, which was implemented as a constant flux boundary condition on the top. The boundaries on the sides of the clayey till were set to no flow. The flow in the aquifer was thus mainly directed horizontally, leading to a mainly horizontal spreading of the pesticide plume.

The clayey till was simulated as porous soil with parallel, vertical fractures with a spacing of 1 m and hydraulic fracture apertures of 0 (no fractures), 20 μm , and 26 μm . These values are in a range that was observed at other clayey till sites (Miljøstyrelsen 2022 og 2022a). Continuous fractures with apertures larger than that have rarely been found in clayey till at depths greater than 5 m. Thus, the simulations with a hydraulic fracture aperture of 26 μm represent a rather strong influence of the fractures. A discrete-fracture-matrix model was used for the set-ups with fractured clayey till. This resolves both fractures and matrix. The infiltrating water flux and the vertical hydraulic head gradient were kept constant by adjusting the matrix hydraulic conductivity when the fracture hydraulic apertures were changed.

Oxidized conditions were assumed in the upper three meters in the clayey till. Aerobic degradation was thus implemented in the uppermost meter of the model domain (2-3 m bgs.), and anaerobic conditions with no degradation were assumed below. All cases were in addition simulated without degradation in the aerobic zone (conservative case), see appendiks 3.

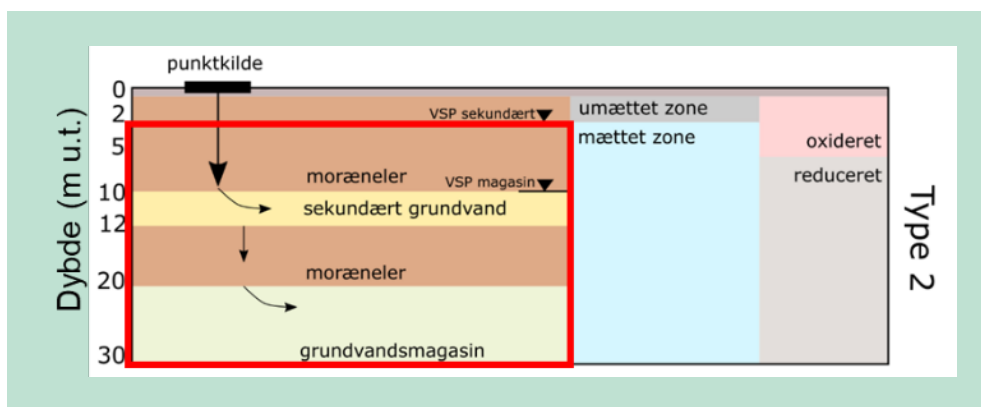
The following table gives an overview of the used parameters used in simulations of Typology 1.

Tabel 8 Parameters used in Typology 1.

Parameter	Settings/Value/Comment
Model height	28 m (10 m CT, 18 m Aquifer)
Model width	40 m (starts 10 m before source)
Source width	15 m (corresponding to $\sim 200 \text{ m}^2$)
Infiltration rate	100 and 200 mm/year
Thickness aerobic zone	1 m
Dispersivities (long./vert.), aquifer and clayey till	0.1 m, 0.002 m
Clayey till	
Bulk vertical K	10^{-8} m/s
Vert. hydr. Gradient	0.3-0.6
Porosity	0.3
Aquifer	
Horizontal K	10^{-4} m/s
Anisotropy K_v/K_h	0.25
Hor. Hydr. Gradient	0.003
Porosity	0.3 (limestone: 0.1)
Hor. Flow velocity	0.086 m/d or 31.5 m/yr

5.2.3 Typology 2: Thick clayey till with shallow aquifer embedded

Typology 2 contains a 20 m thick clayey till layer with a 2 m thick sand layer (sekundær aquifer) embedded at a depth interval from 10-12 m bgs (Figur 26). The modeling objective for typology 2 is to determine the potential influence of the embedded aquifer on the vertical and horizontal transport of the pesticides/metabolites and to determine the potential depth distribution of different pesticides/metabolites.



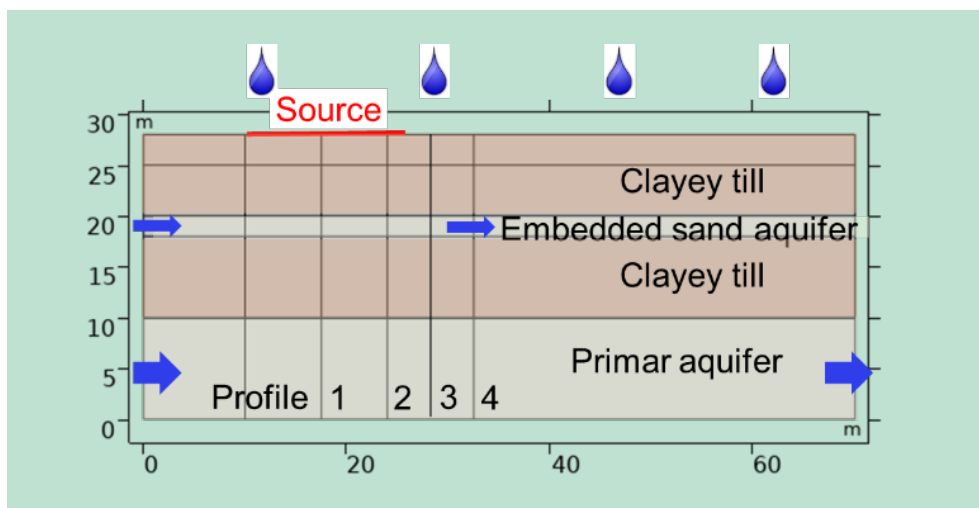
FIGUR 26. Setup of typology 2 with a clayey till, that contains an upper aquifer (2 m thick horizontal sand layer). The uppermost 5 m have oxidized conditions, while reduced conditions prevail below. The red box indicates the model area, starting at 2 m bgs.

The model starts at 2 m bgs. With 8 m of clayey till, then 2 m sand layer (embedded aquifer), followed by another 8 m of clayey till. A constant flux boundary on top represented the net water infiltration. The side boundaries of the clayey till were set to no-flow boundaries. Horizontal flow in the upper aquifer groundwater was realized by a constant inflow and outflow with the same flow rates on the side boundaries of the embedded sand layer. Below the clayey till, the regional aquifer with predominantly horizontal flow is located.

Oxidized conditions were assumed in the uppermost 5 meters of the soil profile, thus, a 3 m thick area with aerobic degradation was implemented in the model. Again, simulations were also carried out without degradation. The table below shows the used parameters.

Tabel 9 Parameters used in Typology 2.

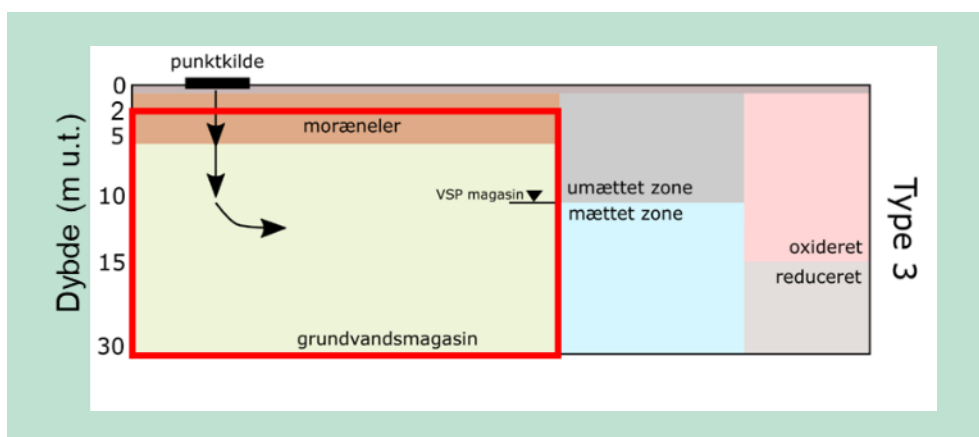
Parameter	Settings/Value/Comment
Model height	28 m (8 m CT, 2 m sand, 8 m CT, 10 m Aq)
Model width	70 m (starts 10 m before source)
Source width	15 m (corresponding to ~200 m ²)
Infiltration rate	200 mm/year
Thickness aerobic zone	15 m
Dispersivities (long./vert.)	0.1 m, 0.002 m
Clayey till	
Bulk vertical K in CT	10 ⁻⁸ m/s
Porosity CT	0.3
Horizontal K in Aq	10 ⁻⁴ m/s
Anisotropy Kv/Kh	0.25
Hor. Hydr. Gradient regional Aq	0.003
Aquifer	
Porosity Aq	0.3 (limestone: 0.1)
Hor. Flow velocity upper Aq	0.005 m/d or 1.95 m/yr
Hor. Flow velocity regional Aq	0.086 m/d or 31.5 m/yr



FIGUR 27. Setup picture for Typology 2, showing the location of the regional and upper aquifer, the thickness of the layers, and the location of the source (kilde).

5.2.4 Typology 3: Thin clayey till layer and unsaturated aquifer

Typology 3 comprises a thin clayey-till layer (5 m thick) on top and an unsaturated aquifer inspired by the field sites in western Denmark. The model domain starts at 2 m bgs, thus, the simulated CT layer has a thickness of 3 m in the model, followed by 25 m aquifer. The water table is 5 m below the bottom of the clayey till layer leading to an unsaturated zone (water and air present) in the aquifer over a vertical extent of 5 m. Due to the unsaturated conditions, the oxidized zone with aerobic degradation was assumed to be much thicker (down to 15 m bgs.) than in the other typologies.



FIGUR 28. Setup of typology 3 with a thin clayey till layer, followed by an unsaturated aquifer. The transition from oxidized to reduced conditions is at 15 m bgs.

The modeling objective for typology 3 is to investigate the influence of the unsaturated conditions, the larger oxidized area, and the thin clayey till on the transport and distribution of the pesticides and metabolites. Thus, the spreading in the unsaturated zone and the aquifer is investigated. Therefore, a Richards model for unsaturated flow was setup. Van Genuchten parameters that characterize the unsaturated flow were chosen based on literature values (Cassel and Parrish, WRR, 1988) for soils that were assumed to be similar to a Danish clayey till and a sandy aquifer. In a transient flow simulation, the water table was lowered from initially 28 m (top of clayey till) to 20 m (5 m below the bottom of clayey till), while maintaining a constant water infiltration from the top boundary. This leads to the formation of an unsaturated zone in the clayey till and the upper 5 m of the aquifer. The flow model simulated the drainage of an

initially saturated vertical soil profile, and the hydraulic head at the outflow was lowered. The final water distribution and flow field were then used as a steady-state flow field in the transport model.

The retardation coefficient in the unsaturated zone depends on the water content θ_w and is defined as

$$R = 1 + \rho_b K_d / \theta_w$$

A lower water content results in a stronger retardation factor for sorbing pesticides. The employed model parameters are listed in the table below.

Tabel 10 Parameters used in Typology 3.

Parameter	Settings/Value/Comment
Model height	28 m (3 m CT, 5 m unsaturated Aq, 20 m saturated Aq)
Model width	70 m (starts 10 m before source)
Source width	15 m (corresponding to ~200 m ²)
Infiltration rate	200 mm/year
Thickness aerobic zone	15 m
Dispersivities (long./vert.)	0.1 m, 0.002 m
Clayey till	
Bulk vertical K in CT	10 ⁻⁸ m/s
Porosity CT	0.42
Van Genuchten α, n	$\alpha = 2 \text{ m}^{-1}, n = 1.5^*$
Residual water content θ_r	0.16 ¹
Saturated water content θ_s	0.42 ¹
Aquifer	
Horizontal K in Aq	10 ⁻⁴ m/s
Anisotropy Kv/Kh	0.25
Hor. Hydr. Gradient Aq	0.003
Porosity Aq	0.41 (limestone: 0.1)
Van Genuchten α, n	$\alpha = 7.5 \text{ m}^{-1}, n = 1.89$
Residual water content θ_r	0.16 ^{**}
Saturated water content θ_s	0.41 ^{**}
Hor. Flow velocity Aq	0.086 m/d or 31.5 m/yr

* See Carsel and Parrish, *Water Resources Research*, 1988: Clay loam; values were chosen also according to low clay content of Danish clayey tills

** See Carsel and Parrish, *Water Resources Research*, 1988: Sandy loam

5.3 Pesticides properties

The simulated pesticides included the pesticides/metabolites clopyralid, bentazon, dichlorprop and MCPP with the degradation product 4-CPP, chloridazon with the degradation products DPC and MDPC, and DMS, the mobile degradation product of tolylfluanid and dichlofluanid.

Linear sorption and first-order degradation under aerobic conditions were assumed. The characteristic sorption and degradation properties of the pesticides were collected from different sources, including pesticide databases, literature values, other projects (e.g., Fungisource, Miljøstyrelsen 2022a) and data from ongoing experiments. Sorption parameters were defined individually for clayey till (ML), sand (S), and limestone (K).

All considered compounds except 4-CPP predominately degrade under aerobic conditions. Some compounds can also be degraded under anaerobic conditions, usually at a much lower rate than under aerobic conditions. However, there was only limited data found, and no anaerobic degradation is assumed to occur. The degradation rates are thus for aerobic conditions and are applied in the aerobic parts of the three typologies as first-order degradation.

Degradation rates were chosen as described in "TUP - Skelnen mellem pesticidkilder". If no more specific or own data was available, a value based on the average DT50 in aerobic soil (EFSA) was used. The DT50 is the half-life time with the assumption of a first-order degradation. The DT50 value is for most of the pesticides and metabolites only determined for aerobic degradation in the laboratory at 20 degrees C for soils with a high organic carbon content (plow layer). Such values can, however, not be directly used for the modeling in the clayey till and groundwater aquifer, as this would lead to an overestimation of the degradation. To avoid this, degradation rates with a factor of 100 lower values than in the laboratory were used in the aquifer, and a factor 10 lower in the clayey till under field conditions.

For DMS, also measured degradation rates and sorption parameters from laboratory experiments in the Fungisource project (reference) were used. The sorption parameters for Clopyralid were assumed to be very low, and the same values as for DMS were chosen. Bentazon was considered to not degrade. The sorption parameters for bentazon were measured for a soils in a related project (Region Sjælland). Compared to literature values, the distribution coefficient was relatively high. The sorption parameters for Chloridazon, DPC and MDPC were also measured in a related project (Region Sjælland), and the degradation rates were chosen as in TUP Skelnen mellem pesticidkilder. As no representative anaerobic degradation rates for 4-CPP could be found in the literature, the anaerobic degradation of 4-CPP was not further considered. It was assumed to be covered by the simulations of MCP and Dichlorprop with no degradation.

Tabel 12 gives an overview of the used sorption coefficients and degradation rates. Note that these values are subject to uncertainty and depend on the site-specific conditions (e.g., organic content, microbes, specific redox conditions, and environmental factors).

Tabel 11 Overview of distribution coefficients (K_d), retardation factors I used for the input functions, DT50 values and degradation rates. Data stammer fra forskellige kilder og forsøg, som beskrevet ovenfor

Stof / jordtype	K_d (L/kg)			R (-)	dt_{50} (d)	k_1 (1/d)	
	ML	S	K			ML	S/K
MCP	0.12	0.06	0.02	1.68	8	$8.66 \cdot 10^{-3}$	$8.66 \cdot 10^{-4}$
Dichlorprop							
4-CPP	0.12	0.06	0.02	1.68			
Chloridazon	2.8	0.1	0.13	16.87	81	$8.56 \cdot 10^{-4}$	$8.56 \cdot 10^{-5}$
DPC	0.61	0.05	0.08	4.46	106	$6.54 \cdot 10^{-4}$	$6.54 \cdot 10^{-5}$
MDPC	3.1	0.48	0.54	18.57	144	$4.81 \cdot 10^{-4}$	$4.81 \cdot 10^{-5}$
Clopyralid	0.02	0.01	0	1.11	34	$2.04 \cdot 10^{-3}$	$2.04 \cdot 10^{-4}$
Bentazon	0.5	0.01	0.1	3.83		0	0
DMS	0.02	0.01	0	1.11	230	$3.01 \cdot 10^{-4}$	$3.01 \cdot 10^{-5}$

5.4 Pesticide input

Two time periods were defined as potential input periods for each pesticide:

1. A long input period, covering the sales period of the active substance.
2. A short input period, covering the period where 90% of the active substance was sold.

The two periods are listed for each pesticide in Tabel 13.

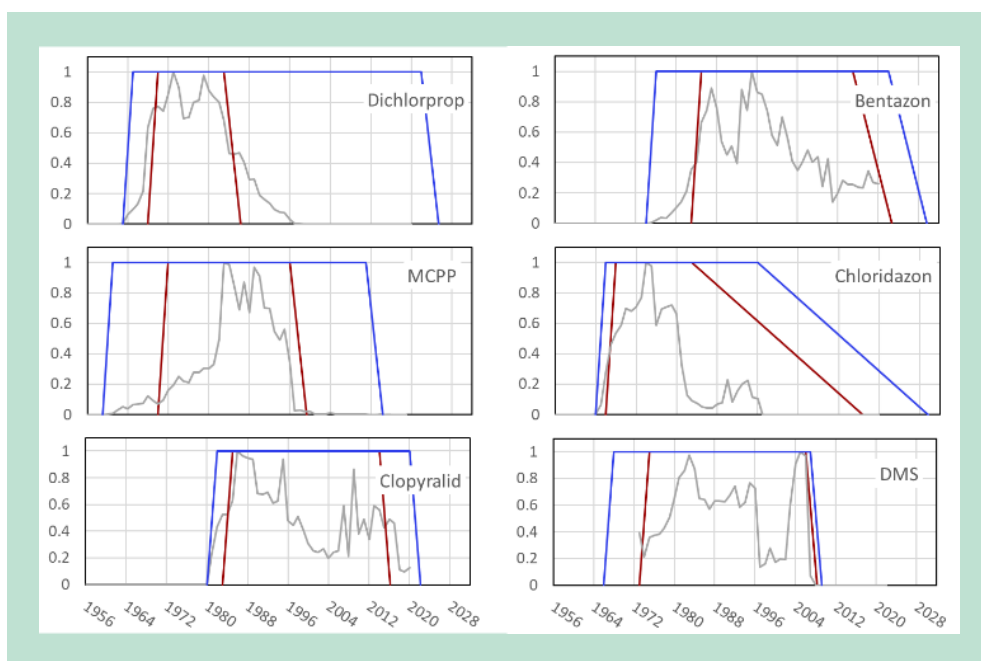
Tabel 12 Overview of sales period and period for 90% of the applied amount

Aktivstof	Salgsperiode (0)		periode for 90% anvendt mængde (1)	
	Startår	Slutår	Startår	Slutår
Clopyralid	1980	2020	1983	2014
Bentazon	1974	2022	1983	2015
Chloridazon	1964	1996	1966	1983
Dichlorprop	1963	2022	1968	1983
MCPP	1959	2011	1970	1996
Tolylfluamid/ Dichlorfluamid	1966	2007	1973	2006

In all simulations, an input concentration at the top of the clayey till of 100 µg/L was used. The simulated concentrations in the profiles and the breakthrough fluxes are proportional to the input concentrations and can be recalculated to other input concentrations if needed.

To define input functions for the short pesticide input periods, the period of 90% of the total sold amount until 2020 was used. From the start of the period, a linear increase over 2 years was assumed to account for the travel time through the uppermost 2 m (top soil). Then, a period with constant input was set, until the end of the 90% sales period. The input concentration was then decreased to 0 over a time equal to 2 years times the retardation factor in clayey till. This is based on the potentially longer residence time of a compound with stronger sorption (higher retardation factor) in the topsoil, leading to a prolonged release.

The long pesticide input period was defined in a similar way but using the years of the sales start and stop as times for the increase/decrease of the input concentration. This was expected to cover the maximum time span where a spill might have happened. Again, the retardation factor was used to scale the linear decrease after the end of the sales period. The input functions are shown in Figur 29. Note that the same input functions for the degradation products were used as for the parent pesticide, i.e., the input functions of DPC and MDPC have the same input functions as chloridazon. The input function for DMS is defined according to the parent substances Dichlorfluamid and tolylfluamid.



FIGUR 29. Input functions (C/C_0) for the long sales period (blue) and short period (dark red, 90% sold amount) and sales statistics (gray lines in background).

Furthermore model simulations were carried out for 5 specific sites. Input information for these sites is summarized in Tabel 14.

Tabel 13 Input data for the 5 pesticide sites

Case	Drift-periode		Påviste stoffer	Aktiv-stoffer	Est. Anvendelse på lokalitet (0)		periode for 90% anvendt mængde (1)	
	Start	Slut			Startår (0)	Slutår (0)	Startår (1)	Slutår (1)
SkovXXX	1914	1988	Clopyralid	Clopyralid	1983	1988	1983	1987
			Dichlor-prop	Dichlor-prop	1963	1988	1968	1983
VestXXX	1862	2022	Bentazon	Bentazon	1974	2022	1983	2022
			4-CPP	Dichlor-prop	1963	2022	1968	1983
			MCPP	MCPP	1956	2011	1970	1976
PræsteXXX	1939	1980	MCPP	MCPP	1956	1980	1970	1979
			Dichlor-prop	Dichlor-prop	1963	1980	1968	1979
			DPC	Chloridazon	1964	1980	1966	1979
MarXXX	1918	2022	Dichlor-prop	Dichlor-prop	1963	2022	1968	1983
			MCPP	MCPP	1956	2011	1970	1976
			Clopyralid	Clopyralid	1983	2022	1983	2014
VolderXXX	1953	1996	DPC	Chloridazon	1964	1996	1966	1983

5.5 Results of the simulated pesticide scenarios

In the following, the main modeling outcomes are summarized. The comprehensive set of simulation results can be found in Appendiks 3.

Vertical profiles of the total concentrations (including sorbed and dissolved pesticide) in 2020 through the source zone and the upper part of the aquifer are presented for each of the three typologies, as well as the dissolved concentration profiles. The vertical total concentration profiles show where the different substances could be typically expected for a similar hydrogeological system. The total concentration corresponds to the concentration that would be determined on soil samples. It can be related to the aqueous (dissolved) concentration by

$$C_t = (C_{aq}\phi + K_d\rho_b C_{aq})/\rho_b$$

with the aqueous concentration C_{aq} , the porosity ϕ , the distribution coefficient K_d and the dry bulk density ρ_b .

The vertical profiles are supplemented by 2D aqueous concentration plots to illustrate the horizontal spreading in each case. Furthermore, the pesticide fluxes (per m in the direction that is not resolved in the 2D model) at the bottom of the clayey till are determined to shed light on the potential further development of the pesticide fluxes over the next decades. Note that the fluxes per m can be multiplied by the approximate source width to get a contaminant mass discharge in mass per time.

5.5.1 Typology 1 – thick clayey till

The modeling of Typology 1 assessed the influence of

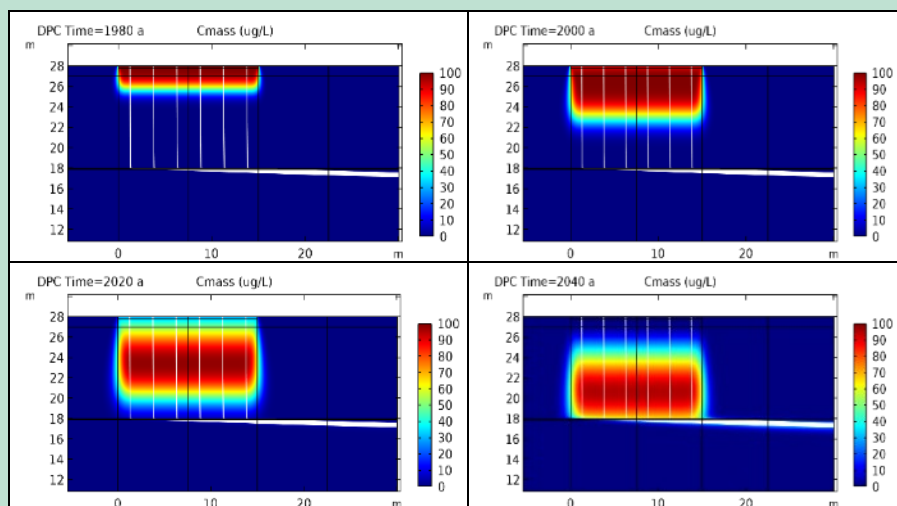
- 1) sorption properties
- 2) application period,
- 3) infiltration rates of the single pesticides
- 4) degradation
- 5) fractures in the clayey till

on the leaching of the pesticides and metabolites. Therefore, a standard case with an infiltration rate of 200 mm/year, no degradation, no fractures, and a long input period of all considered pesticides and degradation products was defined. The standard case is compared with simulations with:

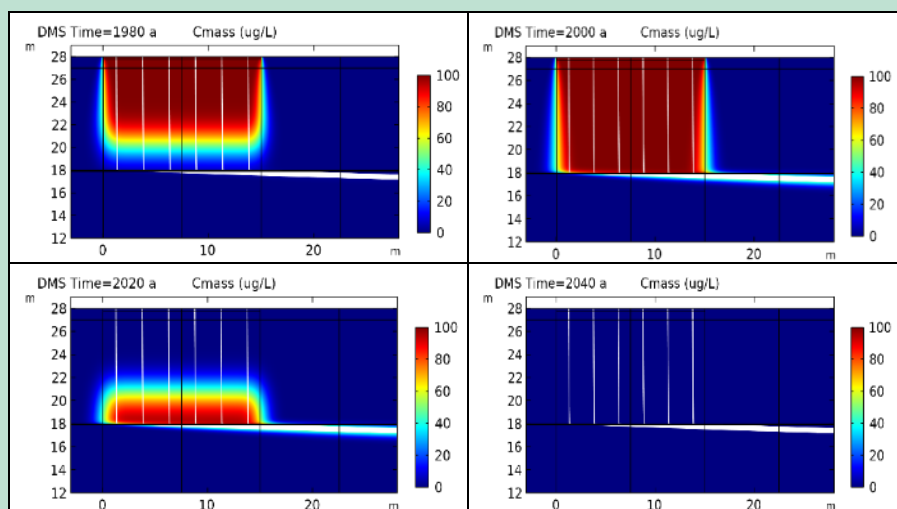
- a lower infiltration rate of 100 mm/year
- pesticide degradation in the aerobic zone,
- fractures in the source zone in the clayey till (10, 20 and 26 μm apertures)

Note that each compound infiltrates from the top boundary and is not created by degradation of another product (relevant for, e.g., DPC and MDPC).

The following 2D plots (Figur 30, Figur 31) show the simulated migration of dissolved DPC and DMS as examples of the standard case with output every 20 years, starting in 1980. In the clayey till, vertical transport dominates, while transport happens mainly horizontally in the aquifer. For DPC, the concentration plume has just reached the bottom of the 10 m thick clayey till in 2020. Note that for more mobile pesticides as DMS, the migration happens faster.



FIGUR 30: Vertical 2D concentration plots showing the aqueous concentration ($\mu\text{g/L}$) at the times 1980, 2000, 2020, 2040 (upper left to lower right) for DPC with 200 mm/yr infiltration, no degradation and advective transport only (no fractures). The white lines show stream-lines through the source zone.



FIGUR 31: Vertical 2D concentration plots showing the aqueous concentration ($\mu\text{g/L}$) at the times 1980, 2000, 2020, 2040 (upper left to lower right) for DMS with 200 mm/yr infiltration, no degradation and advective transport only (no fractures). The white lines show stream-lines through the source zone.

The vertical profiles of the total concentration in Figur 32 (top row) show that the simulated depth distributions of the pesticides considerably differ for the different pesticides/metabolites in the year 2020. This is due to the different sorption behavior and input periods of the pesticides. In the simulated setup in 2020, the least mobile pesticides, Chloridazon and MDPC can still be found in the upper few meters, while very mobile substances like DMS were already flushed to the bottom of the clayey till aquitard. The depth where the pesticides can be found also depends on the input period of the pesticides.

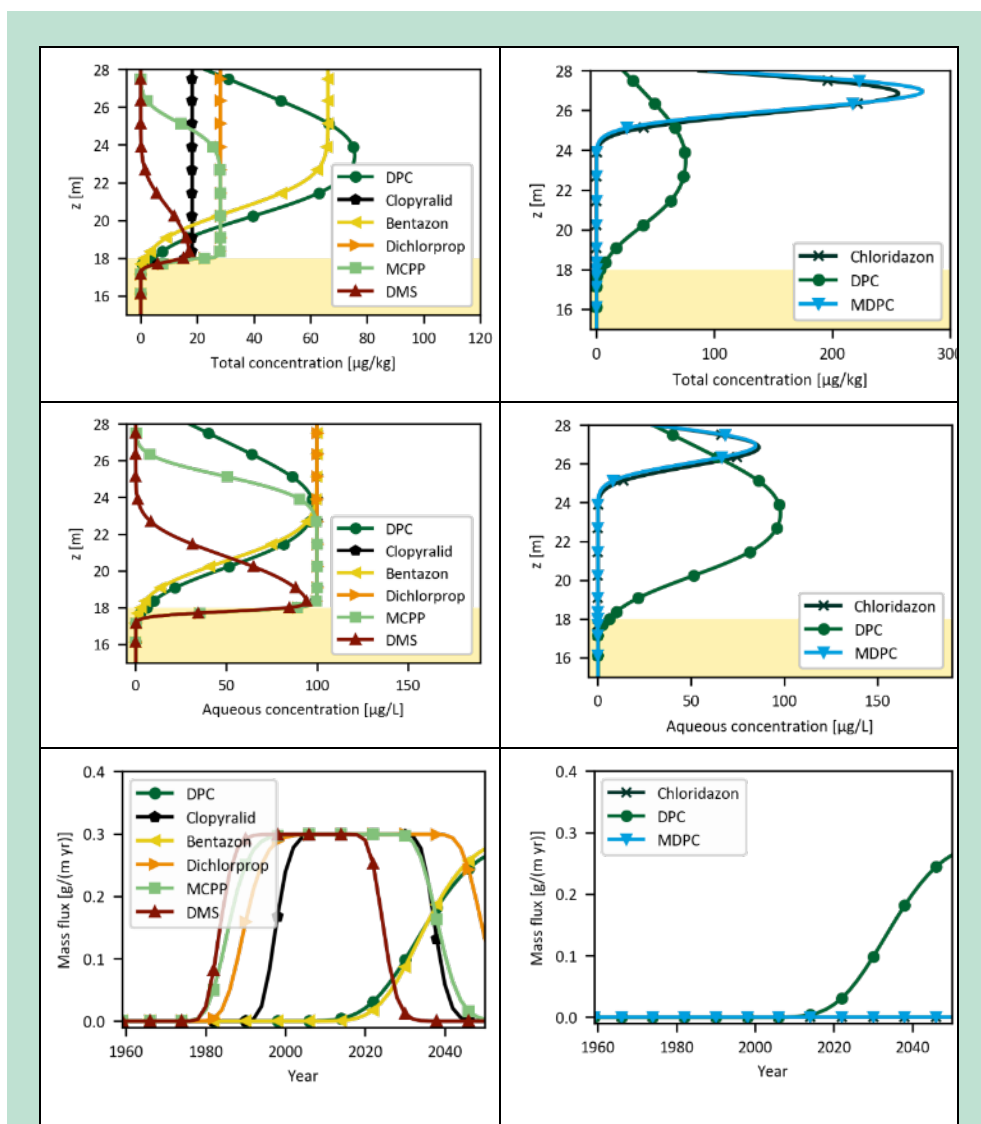


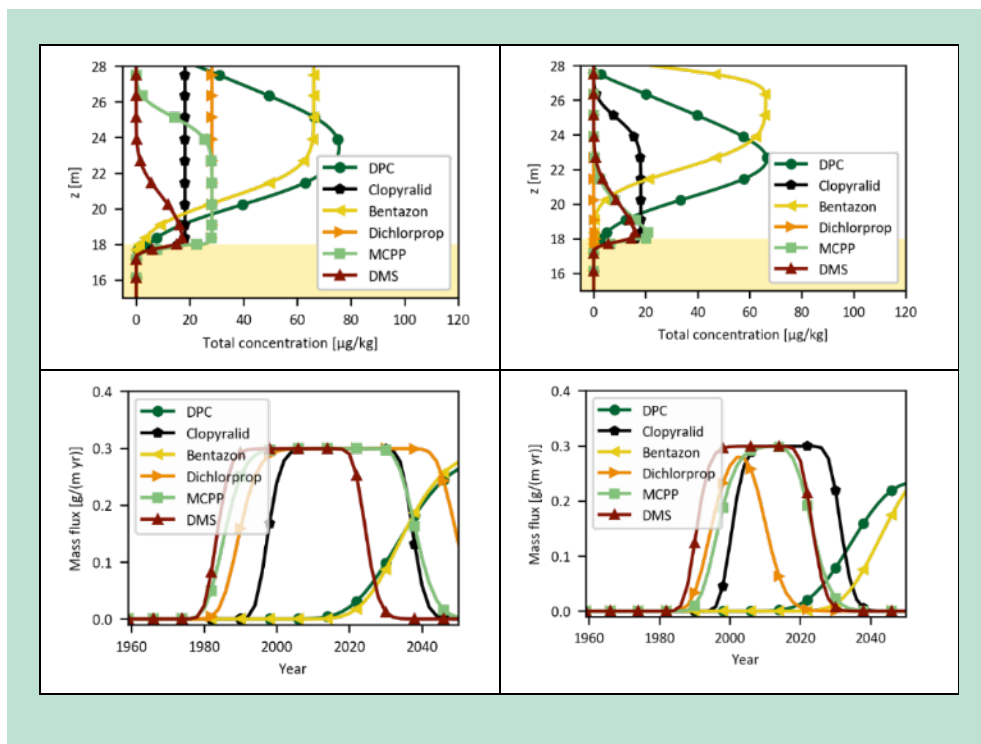
FIGURE 32. Base case in 2020 with an infiltration rate of 200 mm/yr, using the sales period and a concentration of 100 µg/L as pesticide input function. First row: Simulated total vertical concentration profiles. Second row: Aqueous concentrations. The yellow area indicates the aquifer, starting at $z=18$ m. Third row: Pesticide fluxes out of the clayey till to the aquifer over time.

Dichlorprop and Clopyralid show no decrease towards the top because they were still sold until 2020; thus, the input in the model was not stopped before 2020. MCP has similar sorption characteristics as Dichlorprop (the same sorption coefficient was used in the simulations); however, the sales period is different. The sales of MCP ended in 2011; thus, the concentrations decreased in the upper 4 m of the clayey till. The maximum total concentrations are the same as for Dichlorprop.

Chloridazon and MDPC are the two compounds with the highest retardation factors. The maximum total concentration in 2020 in the vertical profile is also the highest because of the strong sorption and the resulting high sorbed concentration (as part of the total concentration). Due to the strong sorption, Chloridazon and MDPC would typically be found in the upper meters of the clayey till aquitard. DPC is much more mobile. Note that MDPC is a degradation product of DPC. Hence, MDPC could be produced by sequential degradation of DPC (not simulated in

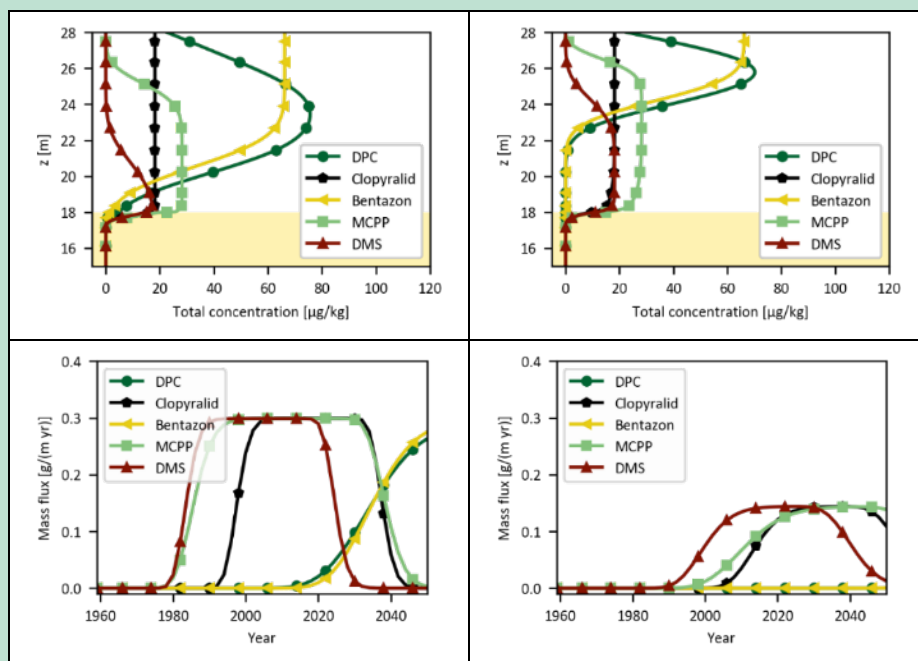
this example), which has already migrated into deeper parts of the clayey till, if the redox conditions and other conditions are favorable for degradation.

The different migration behavior of the pesticides/metabolites is also reflected in the breakthrough curves (bottom row in Figur 32). For DPC, the fluxes out of the clayey till into the aquifer have just started to increase in 2020, while DMS was already flushed through the entire 10 m of clayey till and the fluxes decrease in the years after 2020 for the given hydrogeologic system and pesticide input. Chloridazon and MDPC did not arrive at the bottom of the clayey till layer in the simulated time period (until 2052).



FIGUR 33. Comparison between long input period (left, base case) and short input period (right). The top row shows the profiles and the bottom row the respective mass fluxes out of the clayey till.

The simulation results with the shorter input period of the pesticides (90% of the sold amount) show shorter intervals with high concentrations in the vertical concentration profiles (Figur 33). Particularly for Clopyralid and the phenoxy acids Dichlorprop and MCP, the differences to the long input period are strong. The much shorter input period leads to an earlier decrease of the concentrations from the top of the clayey till. The breakthrough curves also decrease considerably earlier. However, most pesticides/metabolites will still be released from the clayey till in the next 10-20 years. For bentazon and DPC, the differences are smaller for the two pesticide input periods.



FIGUR 34. Simulation results in 2020 with an infiltration rate of 200 mm/yr (left figures, base case) and 100 mm/yr (right figures). The first row shows the total concentration profiles, the second row the mass fluxes out of the clayey till. The pesticide input function used the sales period and a input concentration of 100 µg/L

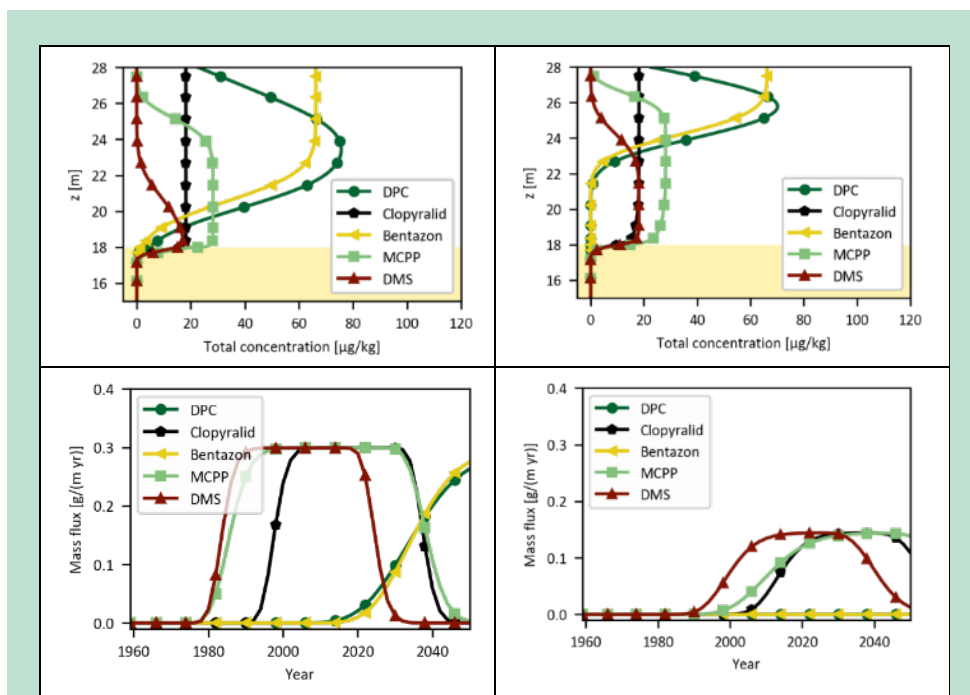
When different infiltration rates (100 and 200 mm/year) are compared (Figur 34), it becomes evident that within the same time period, the pesticides are transported deeper vertically with a higher infiltration rate. The maximum concentrations are, however, similar. Moreover, with the same input concentrations, the resulting vertical contaminant pesticide fluxes are proportional to the infiltration rate. With a lower infiltration rate, the breakthrough at the bottom of the clayey till happens delayed (Figur 34, right figures), while a higher infiltration rate leads to faster arrival, stronger pesticide mass fluxes, and a deeper vertical migration in the same period.

The average sorption coefficient of bentazon was defined higher than for Clopyralid and Dichlorprop, even though values from 0 to 1 L/kg were observed. Due to the relatively stronger sorption, bentazon can still be expected to be found in the upper part of the clayey till, particularly with a low infiltration rate. With an infiltration rate of 100 mm/yr, neither DPC nor bentazon have arrived at the bottom of the clayey till yet.

As a very mobile substance, DMS has already migrated into the lower part of the clayey till. With the lower infiltration rate of 100 mm/yr, the concentrations in the uppermost meters have already decreased, but the substance is still present in a larger part of the clayey till compared to the higher infiltration rate, where more of it was already flushed out after the sales stop of the parent pesticide.

In the following, the base case with 200 mm/years was compared to the results with degradation of the compounds in the uppermost meter of the model (Figur 35). The pesticides with a high degradation rate show a strong concentration decrease within the first meter with aerobic conditions. MCPP, for example, gets almost entirely degraded. In contrast, DMS and bentazon, which have very low degradability, show hardly any changes in the concentration profiles with and without degradation.

The breakthrough curves in the bottom row of Figur 35 illustrate the potential effect of degradation on the resulting vertical fluxes. Again, MCPP is almost entirely degraded, while the breakthrough curve for DMS is hardly affected by degradation. Note that the arrival time remains unchanged by degradation, but the concentration levels and fluxes change.



FIGUR 35. Simulation results in 2020 with no degradation (left figures, base case) and with degradation (right figures). The first row shows the total concentration profiles in the vertical direction (yellow area indicates the aquifer), and the second row the mass fluxes out of the clayey till. The pesticide input functions used the sales period and an input concentration of 100 µg/L.

When connected hydraulically active fractures are present in the clayey till, they may lead to preferential flow and transport pathways for the pesticides and metabolites. Three different fracture setups were simulated: vertical fractures with hydraulic apertures of 10, 20, and 26 µm. Degradation was not included in these scenarios. The 2D evolution in and below the source zone is illustrated in a time series in Figur 36, simulating fracture apertures of 26 µm. The vertical pesticide transport is much more nonuniform when fractures are present. The preferential transport and the relatively high hydraulic conductivity in the fractures can lead to a fast migration of the compounds along the fractures. At the same time, the compounds diffuse into the matrix, where they are also transported due to the slower matrix advection. When the pesticide input stops, the concentrations in the fractures decrease rapidly while the pesticides are still present in the matrix. Matrix diffusion and advection lead to further transport of the compounds there.

The simulated vertical distribution without fractures and with a hydraulic aperture of 20 µm is shown in Figur 37. The vertical concentration distribution is slightly different, whether the concentration is determined next to a vertical fracture or in between two hydraulic aperture fractures. With a hydraulic fracture aperture of 20 µm, the effect on the vertical distribution of the pesticides is visible, but relatively small. The transport in the matrix happens due to both advection (with the water flow) and diffusion. Additional to different vertical transport velocities, the matrix diffusion from the fractures to the matrix and back (once the pesticide input is stopped) influences the distribution of the compounds. Thus, the concentrations in the matrix between the fractures increase slower than in the cases without fractures, once the pesticide input is stopped.

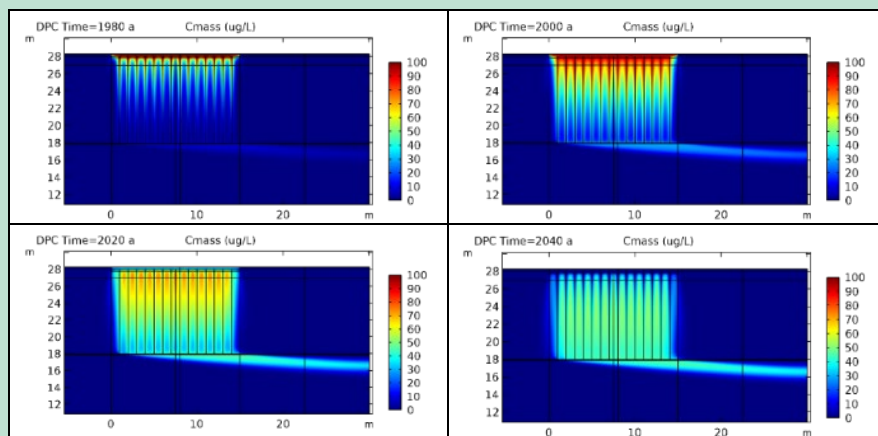


FIGURE 36. Vertical 2D concentration plots showing the aqueous concentration ($\mu\text{g/L}$) at the times 1980, 2000, 2020, and 2040 for DPC with 200 mm/yr infiltration and no degradation in a setup with 26 μm wide fractures.

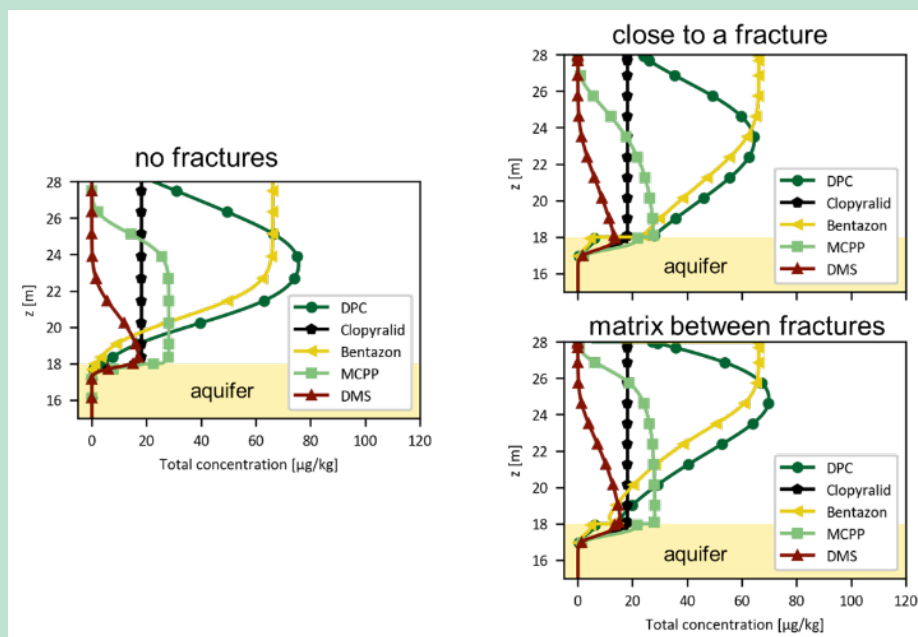
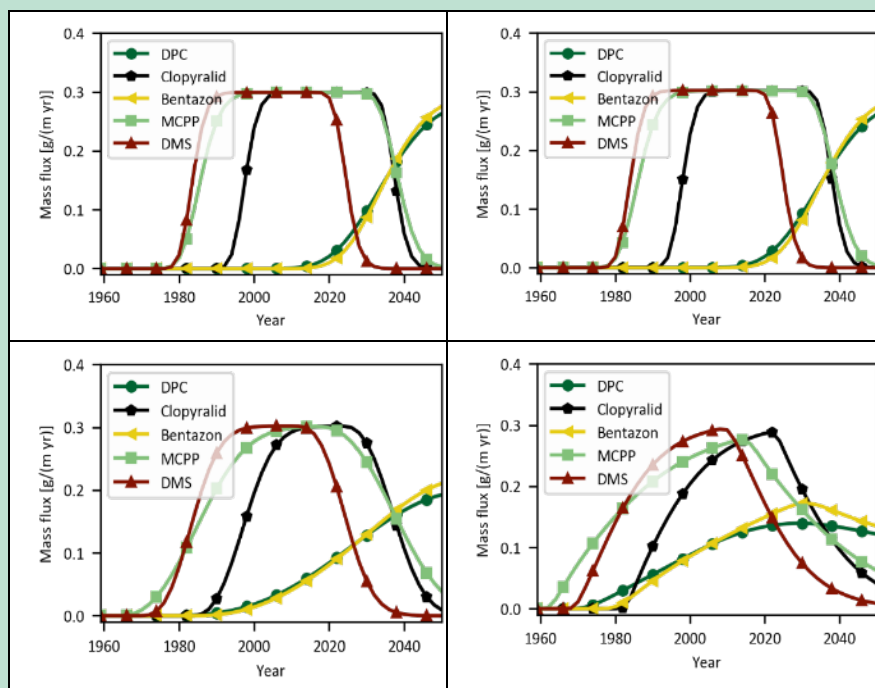


FIGURE 37. Vertical total concentration profiles (left) without fractures, (right, top) with fractures (hydraulic aperture: 20 μm) close to the fractures, and (right, bottom), in the matrix in between fractures.



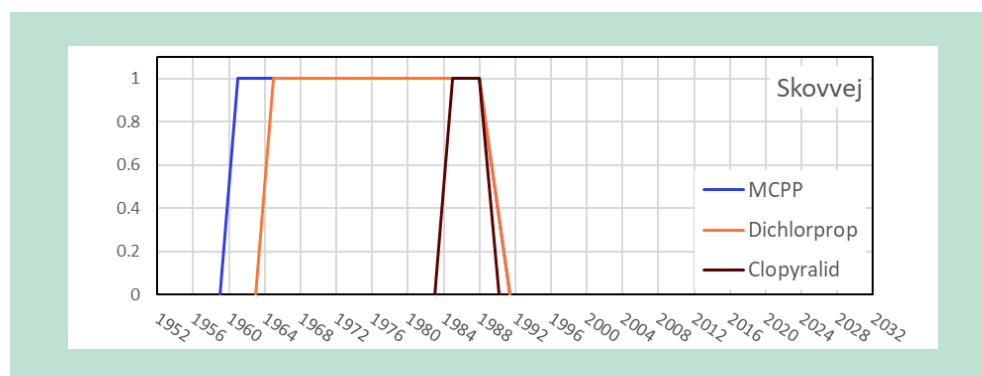
FIGUR 38. Breakthrough curves at the bottom of the clayey till with no fractures (upper left), fractures with a hydraulic fracture aperture of 10 μm (upper right), 20 μm (lower left), and 26 μm (lower right).

The simulations with fractures with a hydraulic aperture of 10 μm and a spacing of 1 m show almost no differences in the breakthrough curves compared to the standard case without fractures (Figur 38). However, with fracture apertures of 20 μm , earlier arrival of the substances at the bottom of the clayey till can be observed. MCPP and DMS show a difference in the arrival time of about five to ten years, and for bentazon the first arrival at the bottom of the clayey till happens 15-20 years earlier than in the base case. In general, the effect of fractures seems to be more pronounced for stronger sorbing compounds like DPC.

The simulations with an even larger hydraulic fracture aperture of 26 μm highlight the strong potential influence of fractures on pesticide migration. Fracture apertures larger than around 20 μm lead to a fast arrival of the pesticide/metabolite at the bottom of the clayey till, and the fluxes increase over a long period. Once the pesticide input from the top stops, the concentrations start to decrease again. However, the curves show a long tailing due to the slow back-diffusion of the compounds from the matrix, and with fractures, longer release periods from the clayey till.

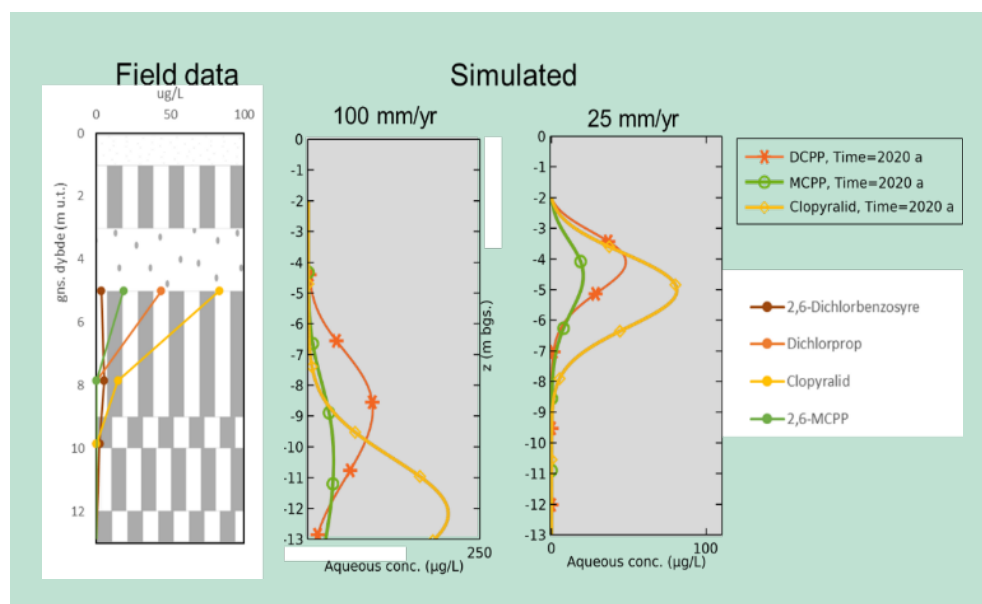
Few measurements of the hydraulic fracture aperture at depths greater than 5 m bgs. Exist. The existing data suggest that fracture apertures decrease with depth, and below a depth of 5 m, only few continuous fractures with an aperture larger than 20 μm were observed (ref. til Clayfrac report). However, the fluxes are usually related to the hydraulic fracture aperture cubed, i.e., a twice as large aperture will lead to eight times the flux. This explains the strong difference between the results for 10 μm or 26 μm fractures.

Example case typology 1: SkovXXX



FIGUR 39. Input functions for SkovXXX.

The input period and the setup were adjusted according to the data from SkovXXX, using the pesticide input function shown in Figur 39 with the pesticide input ending in 1988. The infiltration of Dichlorprop, MCPP and Clopyralid was simulated (Figur 40). Different infiltration rates were tested because the infiltration rate at the site was expected to be low. With an infiltration rate of 100 mm/yr, the observed vertical concentration profile could not be matched. However, with 25 mm/yr, the depth distribution of the three pesticides shows a similar pattern as in the field data. MCPP has slightly lower concentrations as Dichlorprop, and both occur at a similar depth. Clopyralid has higher concentrations at 5 m bgs. And reaches deeper down in the aquifer. This principal behavior can be reproduced well by the model using the site-specific input functions and geology. The simulations with 25 mm/year suggest the presence of pesticides at depths of 3-5 m bgs., which have not been sampled. The simulations also show that a good estimate of the infiltration rate is important for a good simulation of the depth distribution of the pesticides.

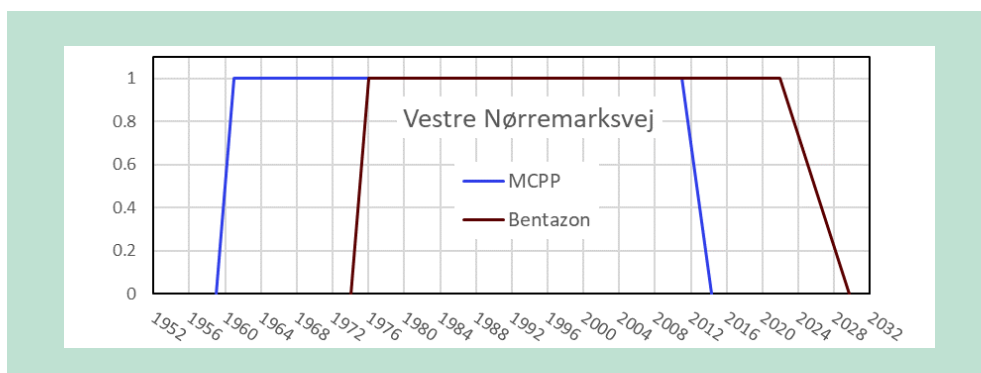


FIGUR 40. (left) Measured and (center and right) simulated aqueous concentrations with depth.

Example case typology 1: VestXXX

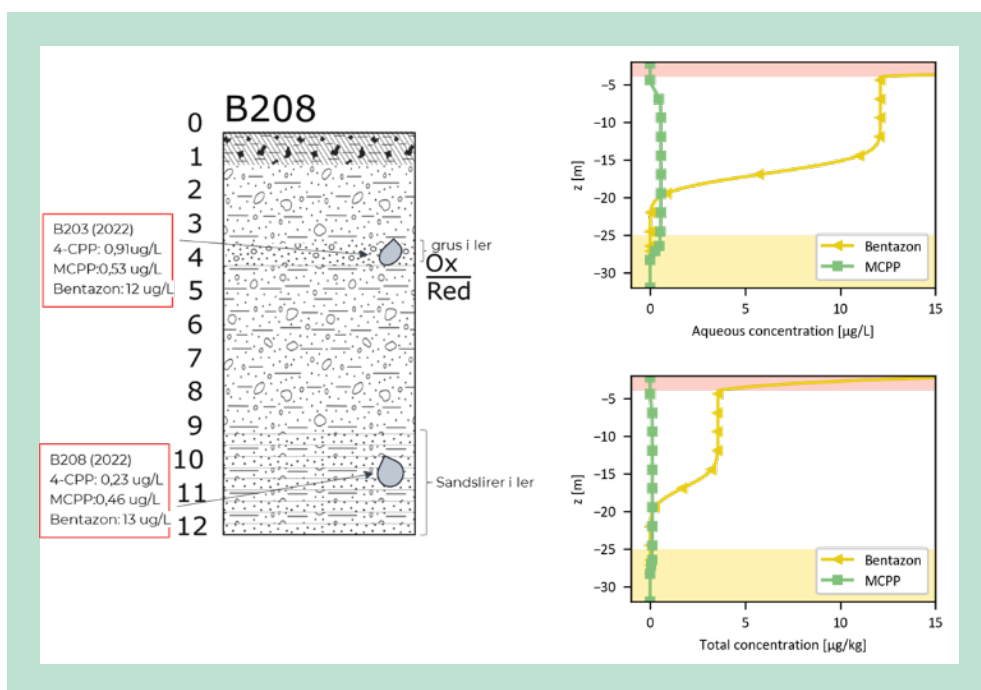
The infiltration of DCP and bentazon was simulated including degradation, using the input functions shown in Figur 41. The model domain started 2 m bgs., and a 2 m thick aerobic zone was included. Infiltration rates of 100 mm/yr and 200 mm/yr were simulated. With 100 mm/yr,

the pesticides had not migrated as deep as in the measured profiles in 2020, thus, 200 mm/yr was selected in the presented results.



FIGUR 41. Input functions VestXXX.

The concentrations measured at B208 at two depths could be reproduced (Figur 42). To match the observed concentrations, the distribution coefficient (K_d) of bentazon was lowered to 0.2 L/kg, which is in the range of distribution coefficients determined for bentazon. With a higher sorption coefficient of 0.5 L/kg, the concentrations at 11 m bgs were lower than at 4 m bgs. Input concentrations of 67 $\mu\text{g/L}$ for bentazon and 63 $\mu\text{g/L}$ for MCPP were determined at a depth of 2 m bgs. With degradation in the aerobic zone down to 4 m bgs. The total concentration at 5 to 15 m bgs. Was for bentazon approximately 4 $\mu\text{g/kg}$ and for MCPP 0.1 $\mu\text{g/kg}$, which is low considering current common detection limits ($\geq 10 \mu\text{g/kg}$).



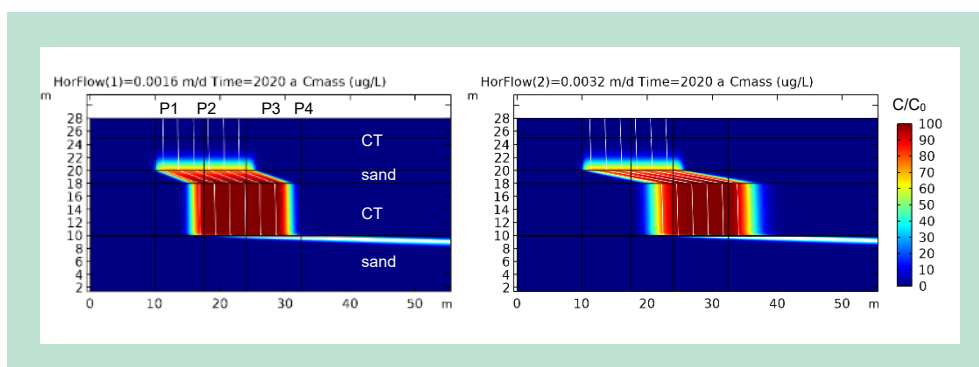
FIGUR 42. (left) Measured concentrations in a vertical profile. (right) Simulated aqueous concentrations (top) and total concentrations (bottom) in vertical profiles. The red area indicates the aerobic zone, and the yellow area indicates the aquifer.

Main results Typology 1

- Infiltration rate and the application period (time of the spill), as well as the sorption and degradation properties, lead to different simulated depth distributions of the different pesticides and their degradation products.
- DMS and Clopyralid are considered the most mobile substances; thus, they have migrated furthest into and through the clayey till. DPC and bentazon are considered to be less mobile than the two compounds mentioned before and are more likely to be found in the upper part or center of the clayey till.
- Degradation has the potential to significantly reduce contaminant concentrations and fluxes for some of the pesticides/metabolites. The arrival time is not affected by degradation.
- Fractures with apertures smaller than 15-20 μm have only minor to no influence on the pesticide spreading. However, continuous fractures larger than that and macropores can have a significant effect, leading to much earlier arrival times and a long tailing of the breakthrough curve to the aquifer.

5.5.2 Typology 2: Thick clayey till with upper aquifer

The modeling objective for Typology 2 was to investigate the influence of horizontal flow in an upper aquifer embedded in a thick clayey till layer on the leaching of pesticides.

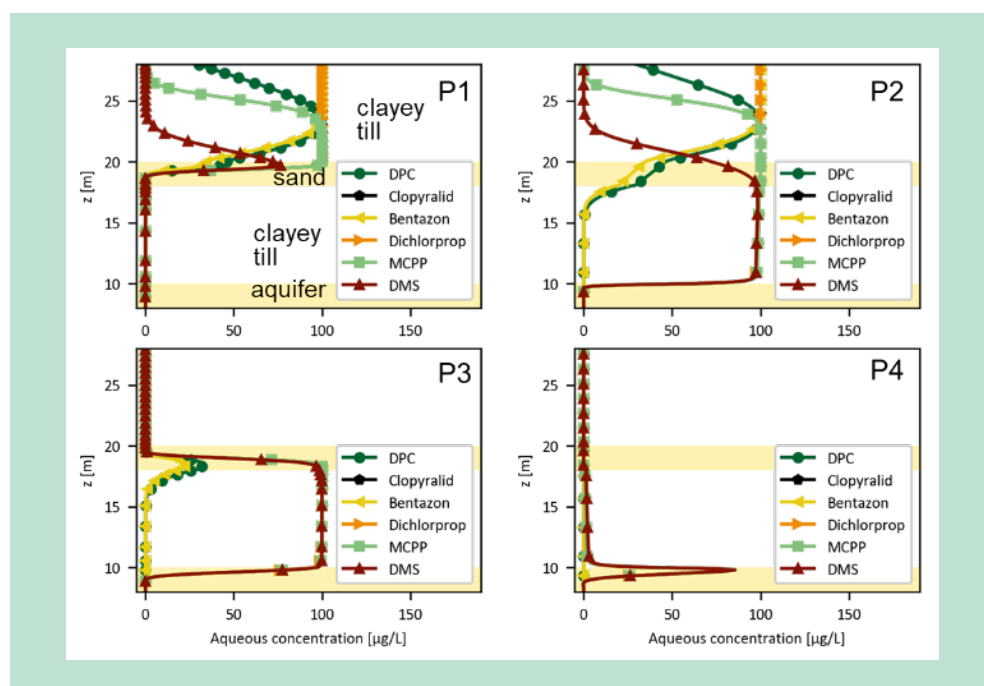


FIGUR 43. Vertical 2D plot of the aqueous concentration ($\mu\text{g/L}$) of DMS with two different velocities in the upper aquifer (18-20 m asl.): 0.0016 m/d (left) and 0.0032 m/d (right) at time 2020. The location of the presented vertical profiles is indicated in the left figure.

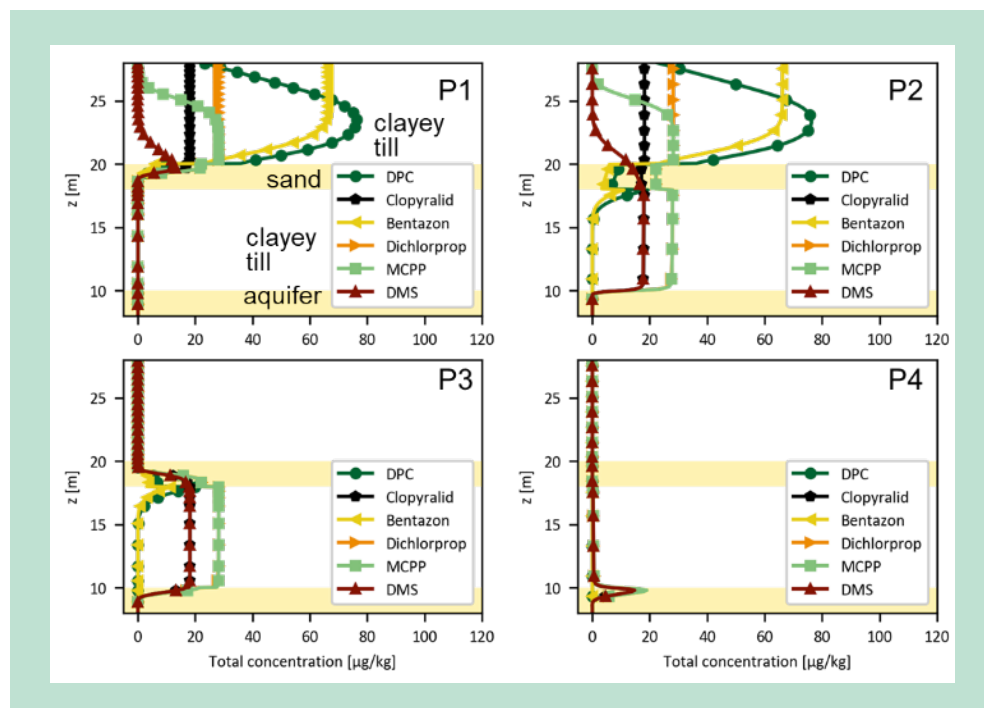
The horizontal flow in the upper aquifer leads to a horizontal shift of the pesticide plume (Figur 43). Simulations with higher flow velocities in the secondary aquifer show that the plume is pushed more sideways with the horizontal flow (Figur 43); thus, the shift in the plume is more pronounced. The concentrations in the lower clayey till, however, have a similar magnitude when the contamination is migrating further down in the deeper clayey till due to vertical gradients and infiltrating water. More dispersion in the embedded sand layer and a smaller source zone can lead to a stronger horizontal spreading of the plume in the lower clayey till.

The potential shift in the plume must be kept in mind when planning and carrying out site investigations at sites with a horizontal flow in an embedded continuous sand layer. Concentration profiles in the center of the plume may miss the full vertical extent of the pesticide/metabolite in the soil, as illustrated in Figur 44 (aqueous concentrations) and Figur 45 (total concentrations). Only at profile P2, the concentrations in all three layers (upper clayey till, embedded

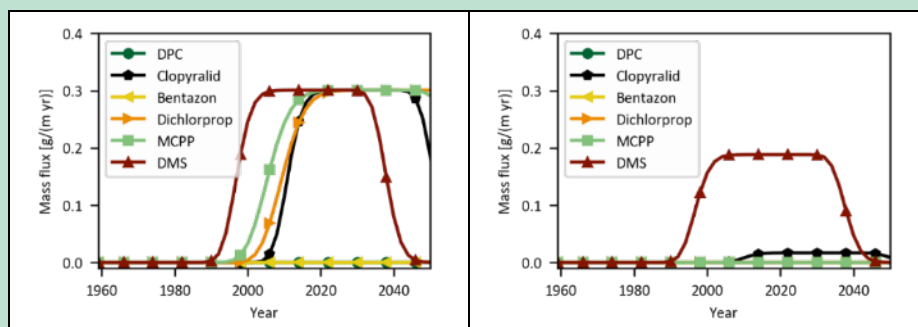
aquifer, lower clayey till) can be seen. At the profiles P1, P3 and P4, the pesticides are either in the upper or in the lower clayey till.



FIGUR 44. Simulated aqueous concentration profiles at four different locations: upstream part of source (P1), center of source (P2), downstream of the source (P3), and further down-stream (P4). The modeling results for 2020 and a horizontal flow of 0.0016 m/d are shown. The yellow areas show the location of the upper embedded sand layer and the regional aquifer.



FIGUR 45. Simulated total concentration at four different locations: upstream part of source (P1), center of source (P2), downstream of the source (P3), and further down-stream (P4). The modeling results for 2020 and a horizontal flow of 0.0016 m/d are shown. The yellow areas show the location of the upper embedded sand layer and the regional aquifer.



FIGUR 46. Simulated breakthrough curves from the clayey till into the regional aquifer, without degradation (left) and with degradation in the upper 3 m of the model domain (right).

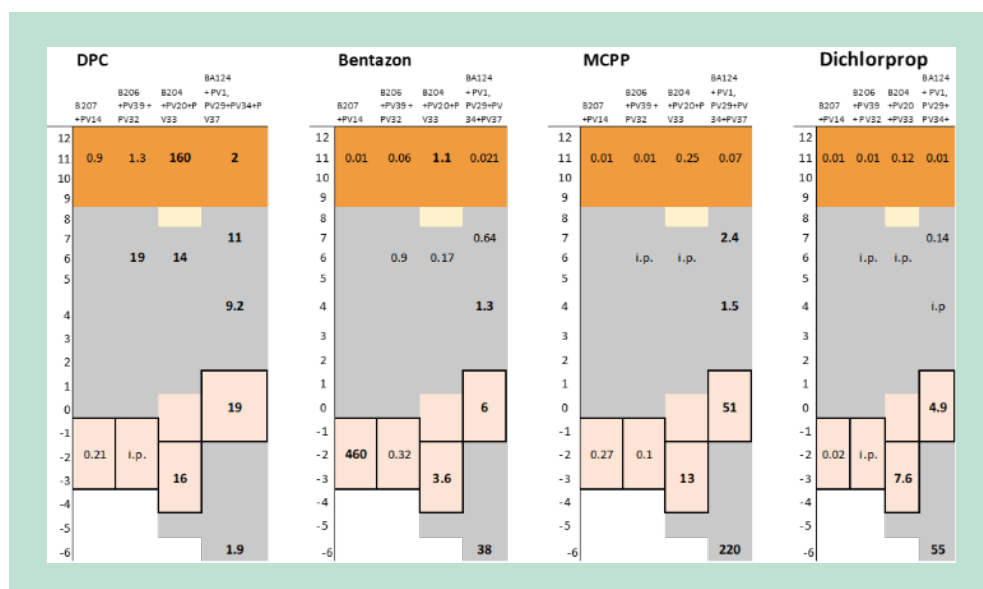
Due to the greater total thickness of the clayey till, the breakthrough at the bottom of the lower clayey till happens delayed compared to Typology 1 (Figur 46). Bentazon and DPC have not arrived at the bottom of the lower clayey till in 2052 with an infiltration rate of 200 mm/yr. When degradation in the upper 3 m of the simulated clayey till is included in the simulations, only DMS and Clopyralid show fluxes visible on the scale of Figur 46 ($> 0.01 \text{ g/(m yr)}$) through the bottom of the lower clayey till. The arrival times are not affected by degradation.

Example case typology 2: PræsteXXX.

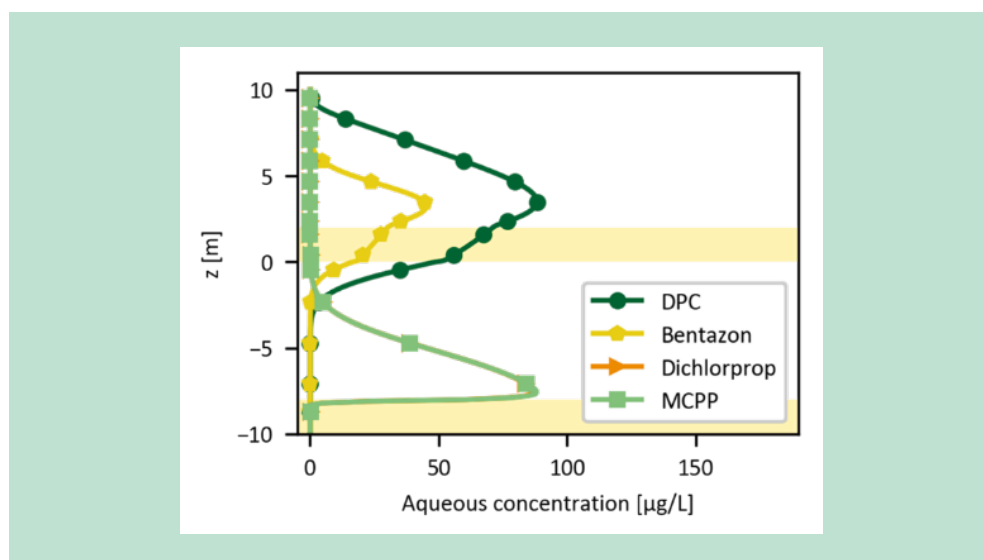


FIGUR 47. Input functions for PræsteXX.

The simulation of a setup with input functions (Figur 47), with input until 1980, and geology according to PræsteXXX (Figur 48) led to similar concentration distribution patterns as in the measured profiles (Figur 48 and Figur 49). DPC can be found more in the upper clayey till and the embedded sand layer. Bentazon can be mostly found in the embedded sand layer and below. The simulated distribution shows more bentazon above the embedded sand layer. Another possible solution is that bentazon originates from another source at the site. This could be due to a stop of the input earlier than simulated, or because of lower sorption coefficients for bentazon at the site. The extremely high bentazon concentrations of $480 \mu\text{g/L}$ in B207 could, however, not be explained. MCPP and Dichlorprop can be mostly found in and below the embedded sand layer due to their higher mobility, which can also be seen in the simulated concentration plots.



FIGUR 48. Measured concentrations (in µg/L) of DPC, bentazon, MCPP and dichlorprop in vertical profiles.

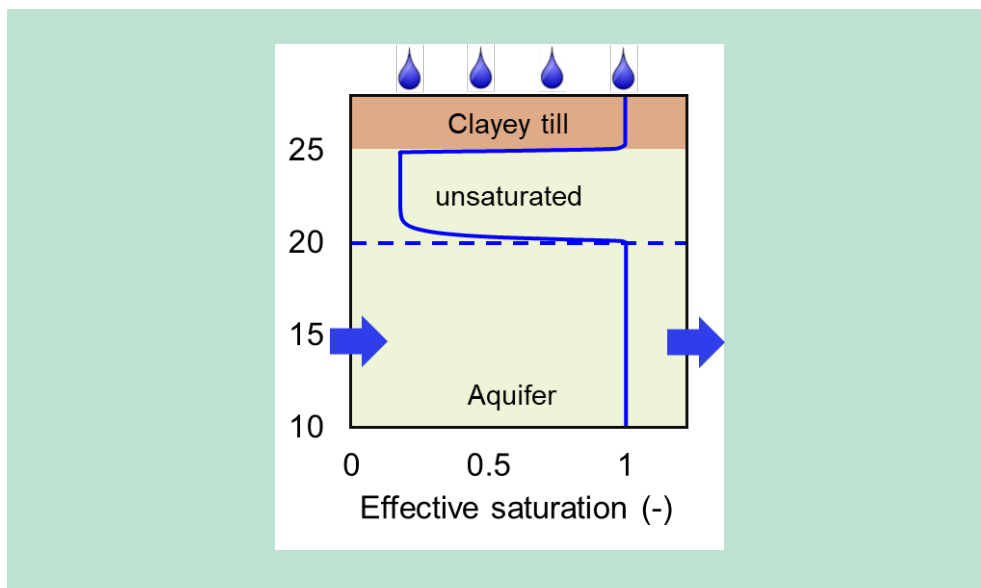


Main results Typology 2

- Horizontal flow in an embedded aquifer/sand layer can lead to a shift in the position of the contamination in the clayey till from above to below the embedded aquifer. This is more pronounced for stronger horizontal flow in the embedded aquifer. The magnitude of the maximum concentration does not change significantly due to this shift (limited mixing in the embedded aquifer and mainly vertical flow).
- Measurements at different locations of the source zone can miss capturing the entire vertical extent of the contamination and lead to an underestimation of the contaminant spreading.
- Only very mobile pesticides arrived in the regional aquifer in 2020 in the simulations. Pesticide fluxes out of the clayey till are likely to increase in the following decades.
- Degradation has a great potential to reduce the concentrations and fluxes of most compounds. With the simulated degradation rates, only bentazon, DMS and clopyralid arrived in significant amounts in the regional aquifer.

5.5.3 Typology 3: Thin clayey till layer and unsaturated aquifer

Typology 3 contains a thin clayey-till layer overlying an aquifer with unsaturated conditions in the upper few meters. The objective for typology 3 was to examine the influence of the unsaturated conditions and a thin clayey till on the vertical pesticide spreading. Moreover, a sequential degradation model illustrates the potential effect of sequential degradation on the depth distribution of chloridazon, DPC and MDPC.



FIGUR 50. Setup figure and vertical saturation profile in clayey till and aquifer.

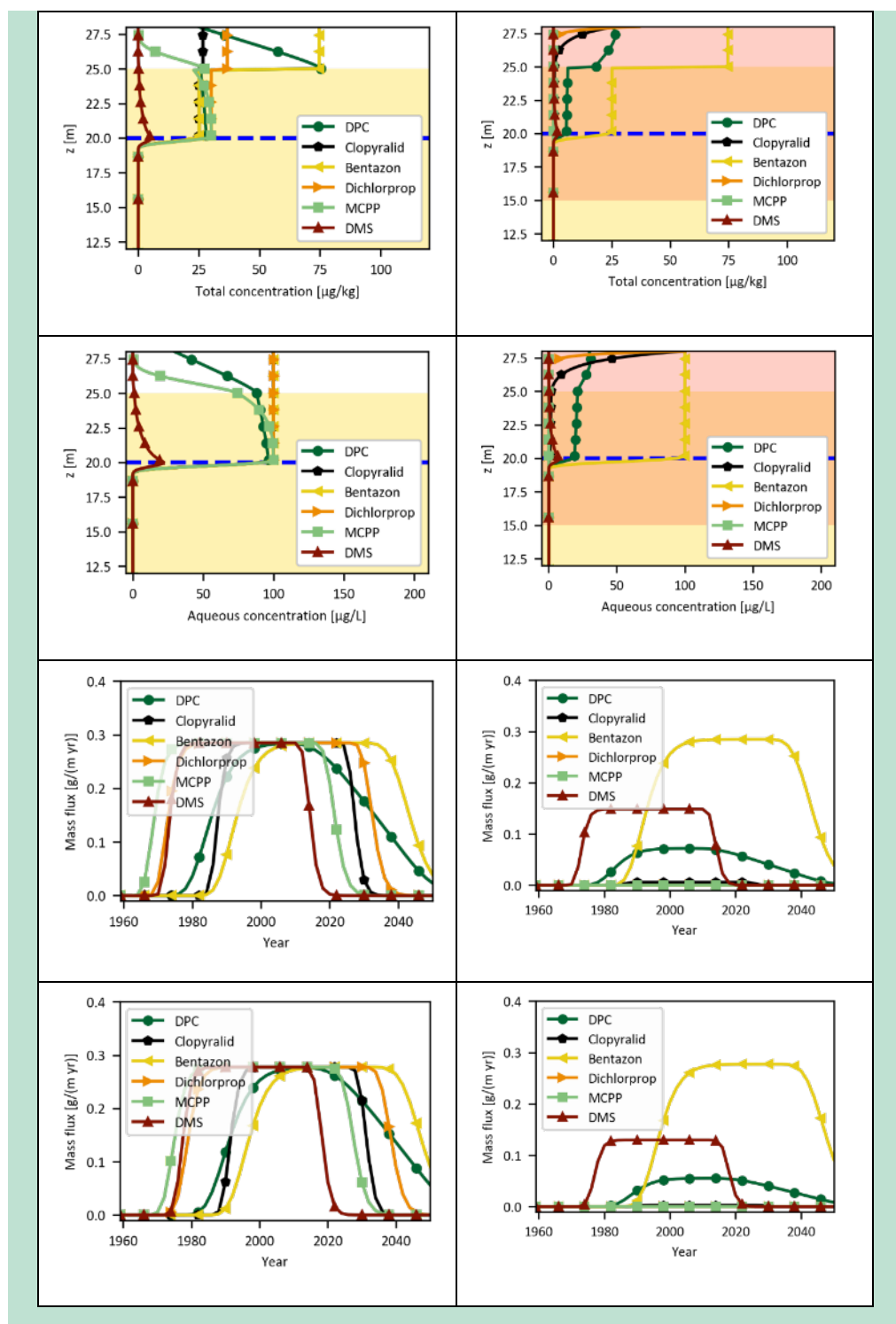
The transient flow simulation using the Richards model for unsaturated conditions led to an unsaturated zone in the sand aquifer from 20-25 m asl, with effective water saturations down to below 20 % (Figur 50). The clayey till on top is, in principle, also unsaturated, but due to the strong capillary forces, the effective water saturation in the clayey till does not drop notably compared to the adjacent sandy aquifer. In the unsaturated zone of the aquifer, the effective water saturation drops almost to residual saturations (16 Vol-%). In the unsaturated zone

mainly gravity flow (vertical advective flow) is assumed to occur; thus, the horizontal flow component is considered minor.

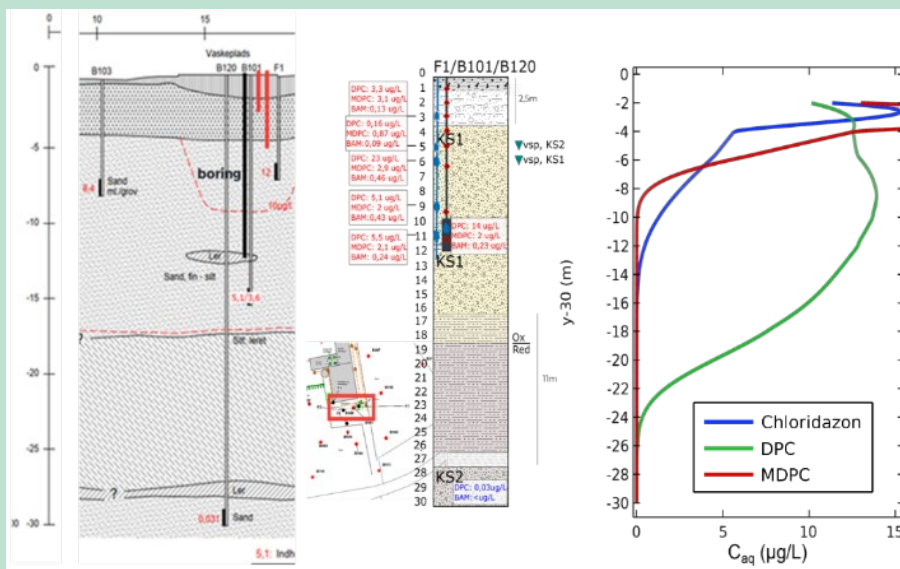
Simulations of a vertical profile with saturated and unsaturated conditions were compared (not shown here). The comparison showed that despite a higher retardation factor, the pesticides migrated more quickly through the unsaturated zone due to lower water-filled porosity (water content) and continuity of fluxes. To sustain the same water flux as under saturated conditions, the flow velocity of water through the unsaturated zone has to be higher than under saturated conditions.

In the simulations with horizontal groundwater flow in the saturated part of the aquifer (Figur 51), the total concentrations of the less mobile pesticides are generally higher in the clayey till compared to the underlying aquifer. This is due to stronger sorption in the clayey till (higher distribution coefficient), which often has a higher content of organic carbon and minerals, to which the compounds sorb. MCPP and DMS have the concentration maximum in the unsaturated zone of the aquifer, as they were already flushed out of the thin clayey till layer. In the saturated part of the aquifer, the pesticides/metabolites are diluted with the groundwater flow, and the vertical concentration profiles show a steep drop close to the groundwater table. The simulated time it takes the pesticides to travel through the unsaturated zone is approximately 5-10 years.

When degradation is included, the concentrations and fluxes decrease considerably. Due to the large zone with aerobic conditions, the potential for aerobic degradation is high. Most fluxes decrease to low values. DMS shows strong fluxes due to low degradability and high mobility. In the simulated setup, most of the DMS arrived at the groundwater table in 2020 and decreasing concentrations can be expected. DPC also shows strong fluxes due to a low degradability, long potential input period, and relatively strong sorption to the clayey till and sand. In the simulations, it is released to the aquifer also in the following 2-3 decades in such typology. Note, however, that the degradation rates and sorption coefficients used are usually site-specific and are subject to large uncertainty.

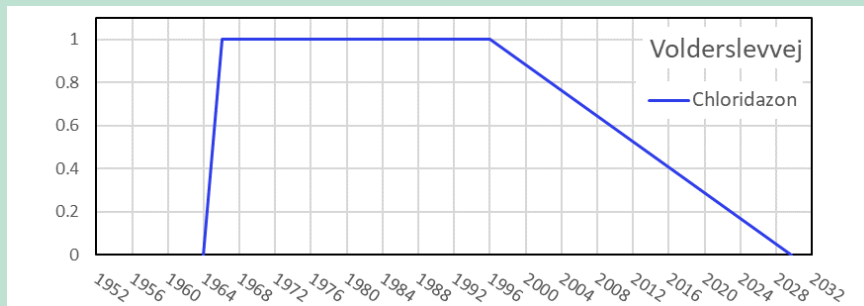


FIGUR 51: Left figures are without degradation, right figures are with degradation in the aerobic zone. Top row: Vertical total concentration profiles with 200 mm/yr infiltration. The re-sults for 2020 with a long input period are shown. The yellow area represents the aquifer, the blue line indicates the groundwater table, and the red shaded area in the right figure shows the aerobic zone with degradation. The second row shows the aqueous concentrations. The third row shows the respective contaminant fluxes out of the clayey till (25 m asl.), and the bottom row shows fluxes from the unsaturated zone (20 m asl.) to the saturated zone.



Example case typology 3: VolderXXX

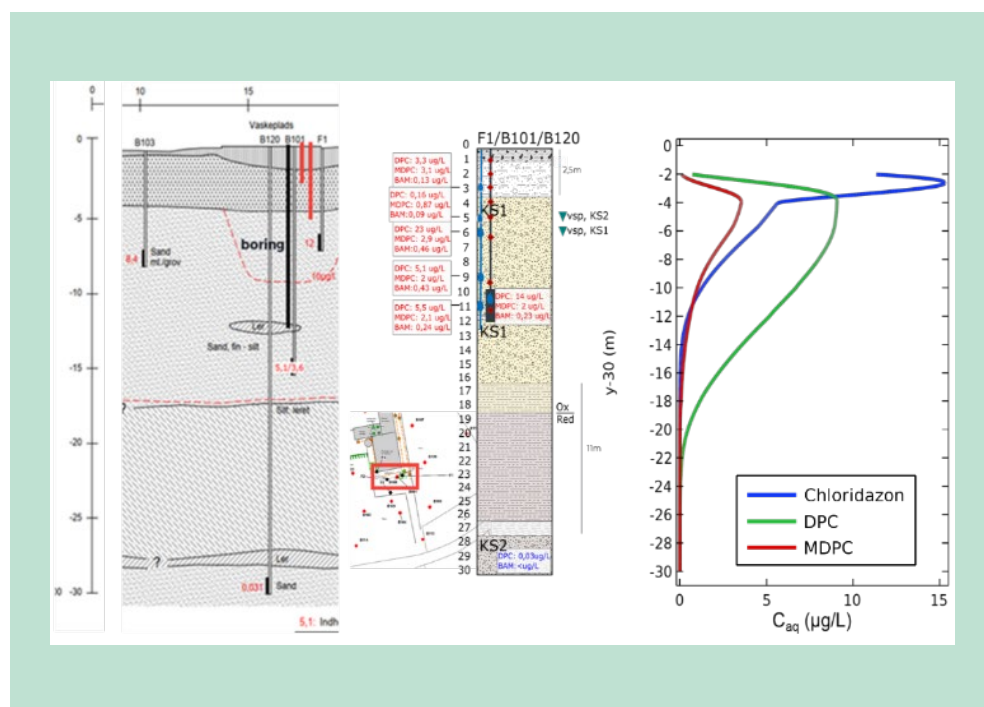
At VolderXXX, contamination with Chloridazon, DPC and MDPC was detected, and vertical concentration profiles were determined. The Typology 3 model was adjusted to the geological setup, and the input functions were adjusted to represent the possible use of chloridazon at the site, with potential Chloridazon input until 1996 (Figur 52). The local horizontal groundwater flow is very slow, as also indicated by the spreading of the pesticides in all directions, as it would occur due to diffusive spreading. Thus, the horizontal groundwater flow was neglected in the simulations, and the flow and advective transport happens mainly due to the infiltrating water. An unsaturated zone with a vertical extent of 2 m in the aquifer was simulated.



FIGUR 52. Input function for Chloridazon at VoldersXX.

The observed depth distribution of MDPC could not be explained assuming degradation of the individual compounds (Figur 53), as it would be mostly found in the upper 6-8 m of the clayey till. However, in the measurements, MDPC was found at depths of 11 m bgs. With sequential degradation (Figur 54), this can be reproduced, as DPC is produced by degradation of chloridazon. DPC is more mobile than chloridazon and MDPC and migrates deeper in the vertical profile. The sequential degradation of DPC leads to the formation of MDPC also deeper down in the clayey till. Moreover, if chloridazon is still present in the upper clayey till, it will further lead to the formation of DPC (and MDPC) in the future and act as a long-term source.

FIGUR 53. (left and center) measured Chloridazon, DPC and MDPC concentrations in vertical pro-files. (right) simulated concentration profiles with degradation.



FIGUR 54. (left and center) measured Chloridazon, DPC and MDPC concentrations in vertical pro-files. (right) simulated concentration profiles sequential degradation.

Main results Typology 3

- The unsaturated zone in the aquifer has lower water-filled porosity and higher retardation factors than the saturated zone. The simulated vertical transport through the unsaturated zone happens faster than through saturated sand.
- The effective saturation in the clayey till does almost not drop due to much stronger capillary forces than in the sandy aquifer. Hence, it does not dry out due to gravity drainage only.
- The concentrations decrease strongly at the groundwater table due to dilution with mainly horizontal groundwater flow in the saturated zone (as opposed to mainly vertical flow in the unsaturated zone).
- With degradation in a large aerobic unsaturated zone, only the mobile substances with a low degradability (bentazon, DMS and DPC) showed strong fluxes to the saturated groundwater aquifer.

5.6 Summary of main results

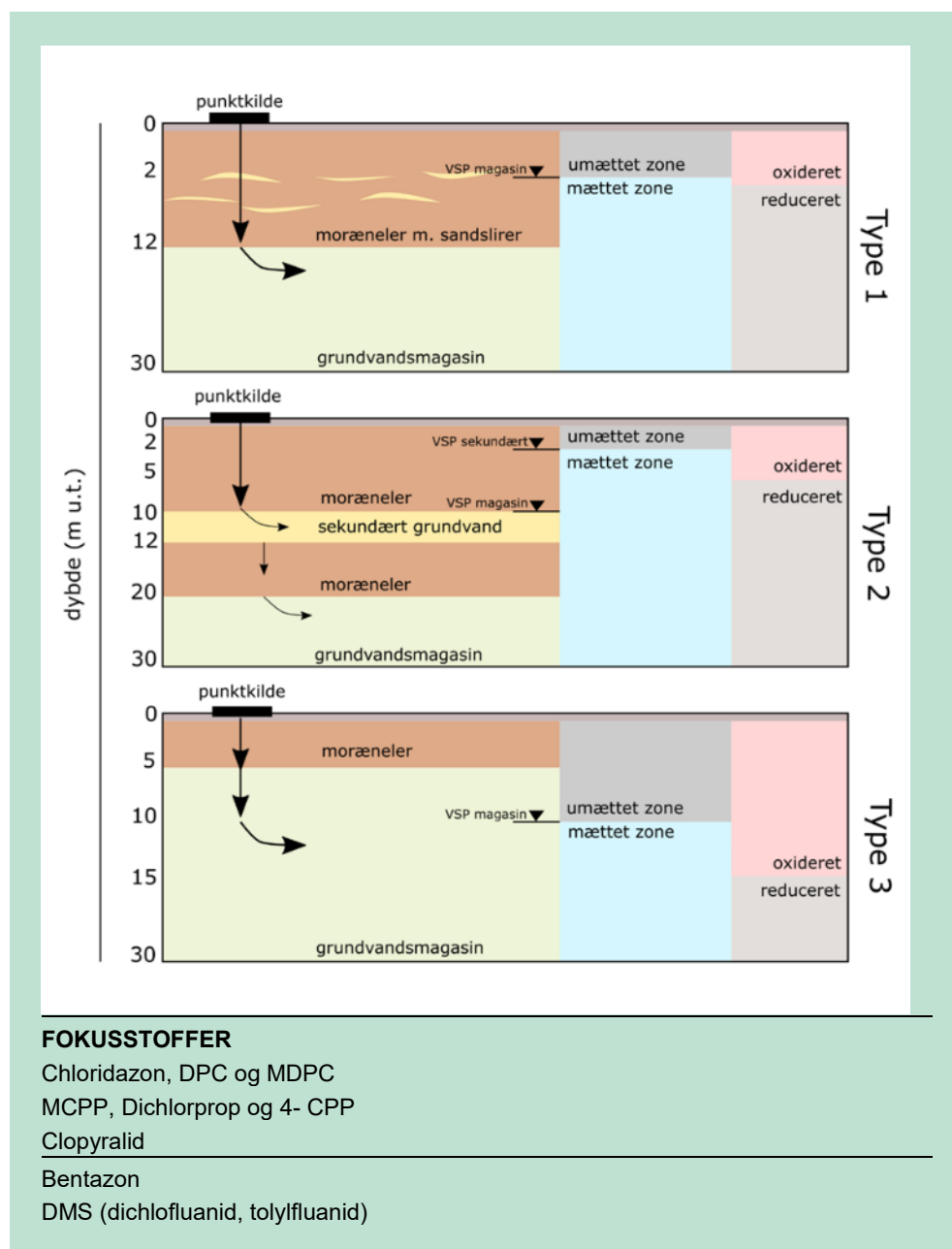
- Pesticide properties and application periods lead to different depth distributions of the pesticides and their degradation products.
- Infiltration rates and typologies lead to different depth distributions, arrival times in the aquifer, and pesticide/metabolite fluxes.
- Macropores and fractures in the clayey till with hydraulic apertures $<15\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ do not result in significant differences in the soil concentrations, but the breakthrough curve shows some differences.

- Particularly for hydraulic fracture apertures $>15\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ or macropores, the arrival time of the pesticides in the aquifer is earlier, and the breakthrough curve shows a tailing due to back-diffusion from the matrix to the fractures over a long period.
- Aerobic degradation has a strong potential to reduce the concentrations and fluxes for some of the considered pesticides if the local conditions are favorable for degradation.
- Horizontal flow in an embedded sand layer can lead to a horizontal shift in the plume propagation, which must be considered in measurements below the source zone when such a layer with flow is present. Otherwise, the extent of the contamination could be evaluated wrong.
- Unsaturated conditions can lead to faster transport through the unsaturated zone than through a saturated zone.
- The changes of the saturation in a clayey till are expected to be considerably lower than in the sandy aquifer due to stronger capillary forces. Thus, it will be unlikely that the clayey till dries out due to natural drainage.
- In typology 3 with unsaturated conditions, more degradation as in the other typologies is expected for degradable substances due to a large aerobic zone (unsaturated zone).

6. Opsamling og anbefalinger

6.1 Projektets metode og forløb

I løbet af projektet er der udført dataindsamling og gennemgang af regionernes pesticidpunktkildeundersøgelser, omfattende resultater og analysedata fra flere hundrede lokaliteter samt en mere detaljeret gennemgang af 19 sager. Med input fra regionernes lokaliteter samt tidligere projekter (MST, 2022a) er der i projektet defineret tre overordnede typologier for pesticidpunktkilder (se Figur 55). Med udgangspunkt i de 19 sager og tidligere projekter blev der udvalgt en række fokusstoffer for projektet.



FIGUR 55. Typologier og fokusstoffer.

Gennemgang af de 19 cases, viste meget få sammenhængende datasæt der omfattede både grundvand, porevand og jordkoncentrationer, på trods af at der på flere lokaliteter er udført mange borer i og nedstrøms kildeområdet. Dette skyldes bl.a., at det indtil for nyligt ikke har været muligt at analysere for pesticider i jord for de fleste stoffer med tilstrækkelig gode detektionsgrænser. Desuden er der sjældent en fyldestgørende karakterisering af forureningens vertikale profil.

Derudover viste det sig, at 19 cases gav et begrænset og for forskelligartet datagrundlag til at drage overordnede konklusioner om pesticidernes transport under kildeområder. Derfor blev et større datasæt fra regionernes undersøgelser i perioden 2018-2020 inddraget, hvor det var muligt at kigge på generelle tendenser vedr.

- a. Betydning af kildetype
- b. Betydning af geologien
- c. Betydning af fokusstoffernes anvendelsesperiode
- d. Betydning af fokusstoffernes fysiske kemiske egenskaber

I projektets anden fase blev der med baggrund i de forskellige typologier udført modellering af forskellige punktkildescenarier for alle fokusstoffer, hvor betydning af følgende parametre blev undersøgt:

- Fokusstoffernes mobilitet
- Fokusstoffernes anvendelsesperiode
- Valg af infiltration
- Potentiale og tykkelse af zone, hvor der kan foregå nedbrydning
- Sprækker i moræneler ved typologi 1
- Betydning af vandførende lag indlejret i moræneler (typologi 2)
- Betydning af umættet zone (typologi 3)

Scenariemodellering blev suppleret med simuleringer, hvor resultater fra de enkelte cases blev sammenlignet med modelsimuleringer (mindst en for hver typologi).

6.2 Projektets vigtigste konklusioner

Helt overordnet har det været en udfordring at finde data for centrale egenskaber for stoffernes transport og nedbrydning under relevante koncentrationer og særligt i lerjorde. Der findes få data, og værdierne kan spænde bredt. I praksis anvendes der ofte empiriske værdier med baggrund i vand/jord koncentrationer, men disse antager ofte ligevægt mellem prøverne og at de repræsenterer det samme jordvolumen, hvilket sjældent er tilfældet. Nedbrydningsraterne i modelsimuleringerne er i høj grad skønnede værdier, og her er der et betydeligt videnshul både i moræneler og i grundvandsmagasiner.

De generelle tendenser der blev identificeret i det større datasæt og bekræftet af de enkelte lokaliteter var:

- På flere lokaliteter ses der høje indhold af DPC terrænært i moræneler (dybde ≤ 5 meter) til trods for, at DPC blev udfaset i 1996 og siden 2012 har været omfattet af besiddelsesforbud.
- Ved lokaliteter med Type 1 geologi og generelt lokaliteter hvor overfladegeologien er moræneler, træffes DPC i større dybder end lokaliteter med Type 3, hvor geologien primært består af sand.
- For phenoxy-syre-pesticider, hvor anvendelsen har fortsat frem til nyere tid, ses det, at ejendommens driftsperiode har stor betydning for koncentrationsprofilens form og den maksimale udbredelse i dybden, idet der træffes forurening dybere på ejendomme, hvor pesticider har været anvendt over mange år. På lokaliteter med drift i nyere tid eller frem til i dag vil maksimale koncentrationer ofte træffes i de øverste jordlag. På lokaliteter med moræneler (Type 1 og 2) ses der en større vertikal udbredelse af

phenoxysyrer. Årsagen kan være, at redoxgrænsen træffes tæt på terræn, og dermed er der mindre gunstige forhold for nedbrydning af stofferne. Til gengæld ses der meget sjældent phenoxysyrer i større dybde ved lokaliteter med Type 3 geologi.

Gennemgangen af det større punkkildedatasæt viste også, at de højeste koncentrationer for samtlige fokusstoffer træffes ved vaskepladser. Desuden træffes de højeste koncentrationer i de største dybder ved vaskepladser og lossepladser. Dette kan hænge sammen med øget infiltration ved disse kildetyper. Helt overordnet ses det for alle stoffer, at de påvises i større dybde i det østlige Danmark, hvor overfladegeologien består af ler. Det tyder på, at der på lokaliteter med Type 1 og 2 geologi forekommer en større vertikal transport, som kan have flere forklaringer bl.a. sprækketransport og mangel på eller mindre potentiale for nedbrydning.

Indflydelsen af de forskellige parametre blev undersøgt ved hjælp af modellen og bidrog til følgende konklusioner:

Stoffernes egenskaber: Stoffer som DMS og clopyralid anses for at være meget mobile og er derfor ved at være udvasket fra de øverste lerlag. Derimod kan stoffer som DPC og bentazon forsat forventes at være til stede i de øverste lerlag. For stoffer som clopyralid og MCP, der nedbrydes i væsentlig grad under aerobe forhold, har nedbrydningen stor betydning for hvor stor koncentration/ forureningsflux, der gennembræder morænelerlaget. Det skal dog understreges, at der er meget få data for transportegenskaber (K_d -værdier) og f.eks. bentazons egenskaber er kun i ringe grad belyst i moræneler.

Fokusstoffernes anvendelsesperiode: Stoffernes anvendelsesperioder kan have en stor betydning for deres vertikale transport under en pesticidpunktkilde. For stoffer med sammenlignende sorptionsegenskaber kan forklaringen for forskudte vertikale koncentrationsprofiler ligge i anvendelsesperioden. Som et eksempel kan nævnes dichlorprop, som kan have været anvendt frem til 2020 og MCP hvis anvendelse ophørte i 2011. Forskellen i anvendelsesperioder betyder, at MCP vil være udvasket fra de øverste jordlag i dag, mens dichlorprop fortsat konstateres i høje koncentrationer terrænnært. For en del af fokusstofferne har hovedparten af anvendelsen været fokuseret i en kort tidsperiode (det gælder f.eks. clopyralid, dichlorprop og MCP). Dette medvirker igen til en hurtigere udvaskning fra de øverste jordlag, og at "halen" af gennembrudskurven til et underliggende magasin også vil være kortere. Betydning af anvendelsesperioden er størst for mobile stoffer, idet stoffer, der sorberer mere såsom chloridazon, bliver frigivet langsomt fra leren og omdannet til DPC. Dette er bl.a. set på pesticidlokaliteter i Danmark (Nielsen, 2021), samt på analyser af tidligere konventionel dyrket landbrugsjord i Schweiz, hvor resterne af chloridazon er til stede i topjorden på landbrugsjord i koncentrationer op til 34 µg/kg.

Infiltration er et af de mest betydende parametre, og valg af en realistisk infiltrationsværdi er vigtig for forståelsen af den vertikale transport. Især på lokaliteter med Type 1 geologi er der 1:1 forhold mellem ankomsttiden til underliggende magasin og infiltrationen, hvis man antager, at der ikke er sprækker. For eksempel ses det, at bentazon og DPC kun vil kunne transportere sig ca. 6 meter ned i moræneler ved en infiltration på 100 mm/år, hvorimod stofferne vil gennembyrde et lerlag på ca. 12 meter ved en infiltration på 200 mm/år. Det er samspillet mellem retardation og den lave infiltration, der giver den store forsinkelse for disse stoffer. Udover forsinkelsen er infiltrationen også proportional med størrelsen af forureningsfluxen.

Sprækker i moræneler: Sprækkernes betydning er også blevet undersøgt. Det ses, at sprækker med en hydraulisk apertur på 20 µm og 1 m indbyrdes afstand kan forkorte transporten igennem et 10 meter tykt lerlag med 5-10 år for de mest mobile pesticider (f.eks. MCP og DMS) og 15-20 år for de mindre mobile (DPC og bentazon). Sprækker med en hydraulisk apertur mindre end 15-20 µm har kun lidt indflydelse på transporten af pesticiderne igennem moræneler.

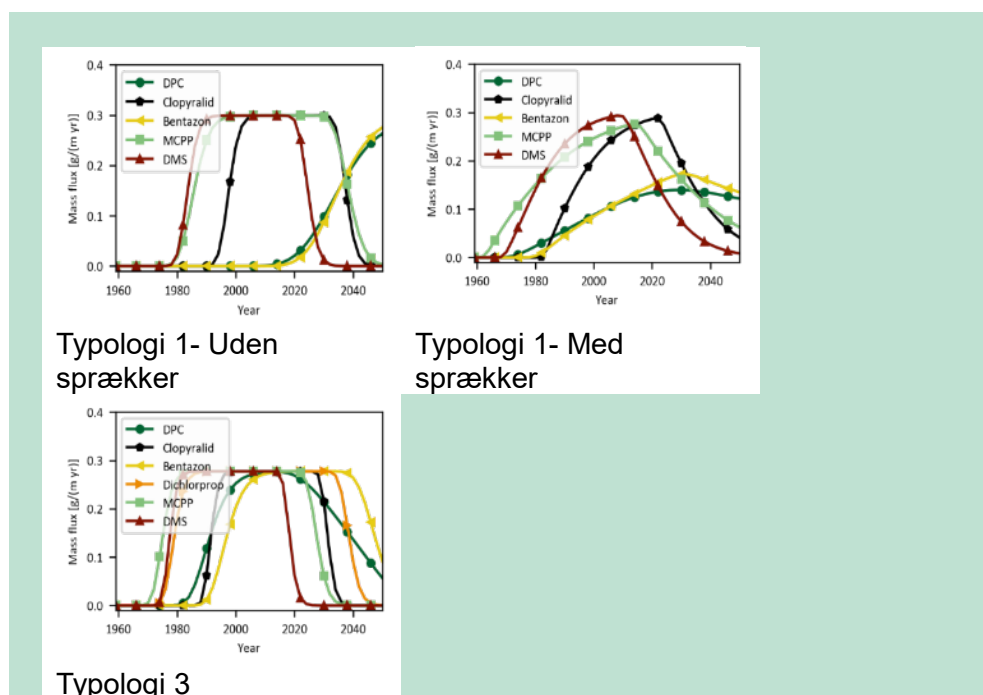
Betydning af vandførende lag indlejret i moræner: Ved flere pesticidlokaliteter er der i moræner indlejret sekundære sammenhængende grundvandsforekomster, hvor der kan ske horisontal vandtransport og dermed horisontal spredning af forurening. Dette kan resultere i en signifikant forskydning af forureningsspredningen under kilden selv ved lave grundvandshastigheder og især for de mere mobile stoffer. Der ses f.eks. en forskydning på 10 meter ved en hastighed på blot 1 m/år. Desuden har den horisontale transport stor betydning for, hvordan den vertikale transport under denne vandførende horisont forløber, idet der kan forventes større forsinkelse i gennembrud til underliggende magasin. Dermed vil der på disse lokaliteter være mulighed for stigende koncentrationer i de dybere magasiner længere væk fra kildeområdet i de kommende årtier.

Betydning af umættet zone: Det er ved Type 3 geologi undersøgt, hvordan tilstedeværelse af en umættet zone mellem et tyndt lerlag og et underliggende grundvandsmagasin påvirker transporten af pesticider under en punktkilde. Det ses, at den lave vandfyldte porøsitet fører til en hurtig nedadrettet transport. Samtidig er der gunstige forhold for nedbrydning, idet den umættede zone og den underliggende mættede zone ofte er aerobe, hvilket betyder, at pesticider som MCPP og clopyralid vil kunne ses i meget lave koncentrationer i det underliggende magasin.

Implikationer for varighed af forurening fra pesticidpunktkilder:

Gennemgang af data fra lokaliteter har vist, at der på flere lokaliteter fortsat træffes høje indhold af DPC i de øvre jordlag, på trods af at brugen af chloridazon er udfaset i 1996. Desuden findes der i de øvre jordlag, særligt i moræner, fortsat høje koncentrationer af pesticider, der fortsat anvendes eller har været tilladt indtil for nyligt, som bentazon og clopyralid. Dette betyder, at der fortsat kan forventes en vedvarende udvaskning til de underliggende primære magasiner. Figur 56 viser den modellerede ankomst til et underliggende magasin for udvalgte scenarier. For DPC og bentazon vurderes det, at påvirkningen af de primære magasiner kan blive ved i de samme niveauer i flere årtier (>30 år) endnu. Til gengæld vil der for mere mobile stoffer som DMS og clopyralid forventes faldende påvirkning i de kommende årtier, under forudsætning af transport igennem sprækker. På lokaliteter uden sprækker kan der forventes stigende niveauer af DPC og bentazon i de kommende år, samt en vedvarende tilførsel af stoffer som clopyralid frem til ca. 2035. Ovenstående forudsætter en nettoinfiltration på 200 mm/år. Ved lavere infiltrationsrater vil ankomsttiden til magasinet udskydes og styrken af belastningen mindskes. For lokaliteter med tyndt eller ingen dæklag (Type 3) kan man forvente, at de højeste niveauer i grundvandsmagasinerne er til stede nu, og at man i perioden 2020-2040 vil kunne observere faldende niveauer.

Det skal bemærkes, at ovenstående betragtninger antager ingen nedbrydning, ingen horisontal strømning, en infiltration på 200 mm/år, at stofferne har været anvendt i hele deres tilladte anvendelsesperiode, samt en bestemt tykkelse af dæklag som angivet i Figur 55. Det anbefales derfor, at tilpasse ovenstående vurderinger til de konkrete lokaliteter og der henvises her til kapitel 5 og Appendiks 3.



FIGUR 56. Modelleret ankomst til underliggende magasin for udvalgte scenarier.

6.3 Anbefalinger til undersøgelser af pesticidpunktkilder

Ved fremtidige pesticid punktkilde undersøgelser er der på baggrund af projektets resultater fremkommet en række konkrete anbefalinger, som er sammenfattet i boks 1.

En bedre forståelse af den vertikale transport på en given lokalitet og vurdering af forureningens varighed forudsætter viden om **lokalitetens historik** herunder **anvendelsesperiode** af de forskellige pesticidstoffer.

BOKS 1: DEN GODE PESTICID UNDERSØGELSE

- Hav fokus på anvendelsesperioden af de forskellige pesticidstoffer på lokaliteten med henblik på en bedre forståelse af den vertikale transport.
- Forstå typologien på lokaliteten og ved pesticidpunktkilden:
 - Hvad er en realistisk infiltration på baggrund af geologi og type af punktkilde?
 - Er der en umættet zone?
 - Er der stor sandsynlighed for (store) sprækker? Brug evt. det polymorfologiske kort eller Siteeval værktøjet.
 - Er der mulighed for horisontal transport i sandslirerne? Kan undersøges ved dataloggere og pumpetests.
- Forstå den vertikale fordeling af forureningen, idet den kan bruges til at forstå den fremtidige forureningsflux.
 - Brug jordanalyser- (hvis lave detektionsgrænser er mulige).
 - Overvej brug porevandsprøver til at belyse forurening i den umættede zone
 - Overvej brug af niveauspecifik prøvetagning, især i det øverste del af magasinet.
- Ved risikovurdering og prognoser for varighed skal der arbejdes med troværdige K_d -værdier for fokusstofferne. Alternativt kan der udføres forskellige vurderinger med et spænd af værdier.

Der er desuden behov for konkret viden om **lokalitetens geologi**. Et realistisk bud på **infiltration** er afgørende, men kan være svær at estimere hvorfor det anbefales at arbejde med et spænd af værdier og inddragelse af HIP og KAMP databaserne¹. **Sandsynlighed for store sprækker** bør også vurderes, og her kan man støtte vurderingen ved hjælp af det polymorfologiske kort (se afsnit 2.2) eller Siteeval værktøjet (Klint et al., 2013a, 2013b). Tilstedeværelse af en **umættet zone** har også stor betydning for hastigheden af den vertikale transport. Endvidere bør man vurdere om der er **mulighed for horisontal transport** i sekundære grundvandsforekomster, som kan føre til forskydning og forsinkelse af forureningsfanens spredning til underliggende magasiner.

I dette projekt er der udarbejdet en **katalog af forskellige modelscenarier** for de tre typologier, som med fordel kan bruges til at understøtte den konceptuelle forståelse for en given lokalitet samt vurdering af fremtidig udvaskning til underliggende magasiner.

Da erfaringer fra flere lokaliteter viser en tilbageholdelse af pesticider i jord har projektet også understreget **værdien af jordanalyser** og analyse af porevandet for den konceptuelle forståelse og en troværdig risikovurdering. Der er dog et behov for, at detektionsgrænserne for jordanalyserne sænkes til 0,1-1 µg/kg TS, så der kan påvises relevante koncentrationer.

6.4 Anbefalinger til fremtidigt arbejde

Projektet har illustreret, at sammenspillet mellem stoffernes sorption til jorden, de rigtige antagelser vedr. vandinfiltration, samt viden om hvornår pesticidhåndtering har fundet sted er centrale for at forstå pesticidernes vertikale transportmønstre. Dette understreger behovet for at skaffe **mere viden vedr. styrende parametre såsom pesticidernes K_d** (fordelingskoefficient mellem jord og vand) **og nedbrydelighed** i forskellige danske jordtyper, særlig moræneler og ved relevante koncentrationer ift. pesticidpunktkilder. Selv på nogle af de mest omfattende pesticidundersøgelser er der sjældent et sammenhængende datasæt for jord, vand og porevandsprøver i flere dybde. Det ville være værdifuldt at fremskaffe et sådan datasæt på nogle lokaliteter, idet viden fra dem ville kunne anvendes fremadrettet på andre undersøgelser. Det vil dog forudsætte målrettet felt og laboratoriearbejde.

Der er meget sjældent anvendt niveauspecifikke prøvetagningsmetoder i grundvand, men ofte brugt traditionelle borer og filtre. Det betyder, at det er svært at vurdere koncentrationsniveauer i det helt øvre grundvand under lokaliteterne, da der i længere filtre kan være en betydelig fortynding. Det anbefales, at det i fremtidige undersøgelser overvejes at bruge en kombination af niveauspecifikke vandprøver og vandprøver fra traditionelle filtre. Resultaterne fra disse vil forbedre opstillingen af konceptuelle modeller for pesticidpunktkilder.

Det er meget væsentligt at udvikle og **forbedre analysemetoder**, så det bliver muligt at detektere **lave pesticidkoncentrationer i jordprøver**, f.eks. niveauer på 0,1-1 µg/kg, for dermed at kunne opnå en bedre vertikal karakterisering af forureningen og dermed bedre forstå sammenhængen mellem vand- og jordkoncentrationer samt kildestyrke og prognose for fremtidig flux. En videreudvikling af sådan analysemetoder kan ske i samarbejde med de kommercielle laboratorier.

¹ HIP (Hydrologisk Informations og prognosesystem) giver samlet adgang til frie offentlige data om terrænnære hydrologiske forhold for at understøtte klimatilpasning, vandforvaltning, beredskabsaktiviteter og anden planlægning, hvor vand spiller en rolle. [Hydrologisk Informations- og Prognosesystem \(dataforsyningen.dk\)](https://www.klimatilpasning.dk/dataforsyningen.dk). KAMP er et klimatilpasnings screeningsværktøj, som sammenstiller udvalgte nationale data, beregninger og fremskrivninger, og er især rettet mod miljø- og planmedarbejdere i kommunerne. [https://www.klimatilpasning.dk/vaerktoej/kamp/KAMP\(klimatilpasning.dk\)](https://www.klimatilpasning.dk/vaerktoej/kamp/KAMP(klimatilpasning.dk))

Desuden har projektet illustreret hvordan brugen af forholdsvis **enkle modelberegninger** kan hjælpe vores forståelse af forureningsbillede på en lokalitet, samt give informationer om, hvorvidt der i fremtiden kan forventes en stigende eller faldende forureningsflux fra en given lokalitet. Det anbefales, at der fremadrettet arbejdes videre med at udvikle **tilgængelige modeller**, som kan bruges til at understøtte risikovurderinger forud for investering i dyre og langvarige afværgeløsninger.

7. Referencer

Broholm Mette, 2004: Udbredelse og nedbrydning af chlorphenoxy-syre pesticider i grundvandsmagasiner i Hedelandsområdet. ATV mødevintermøde om jord- og grundvandsforurening Vingstedcentret, 9. – 10. marts 2004

Christensen, A., Christensen, N.L.S., Fomsgaard, L., Svendsen, T., Simensen, J.B., Marcher, S., Johnsen, A.R., (2019) Redegørelse for projektet "Nye pesticidanalysepakker 2018", 18/3/2019

GEUS, 2023, Resume Grundvandsovervågning Status og udvikling 1989 – 2021 GEUS 2023, Dato 3. marts 2023

Hansen, B., Thorling, L., Schullehner, J., Termansen, M. & Dalgaard, T., 2017: Groundwater nitrate response to sustainable nitrogen management. *Scientific Reports*, 7, 8566. DOI: 10.1038/s41598-017-07147-2.

Klint K.E.S., Nilsson B., Trolborg L. and Jakobsen P.R., 2013a: A Poly Morphological Concept for hydrogeological applications in heterogeneous glacial sediments. *Hydrogeology Journal*: Volume 21, Issue 6 (2013), Page 1247-1264

Klint, K. E. S., Munch, S. K., Kern-Jespersen, H., & Pjetursson, B., 2013b. Geologisk karakterisering ved hjælp af "SiteEval". Anvendelighed og visioner. I *ATV Vintermøde 2013* (s. 44-45). ATV-Fonden for Jord og Grundvand. https://www.miljoeogressourcer.dk/filer/lix/4007/1.3.2._Knud_Erik_Klint_-_Steen_Kofoed_Munch.pdf

Miljøstyrelsen, 2020: TRANSPORER Sorberende pesticiders mobilisering, tilbageholdelse og transport i makroporer Bekæmpelsesmiddelforskning nr. 187, maj 2020

Miljøstyrelsen, 2022a, Skelnen mellem pesticid kilder Miljøprojekt nr. 2200, Marts 2022

Miljøstyrelsen, 2022b, Fagligt notat om resultater af massescreening for pesticidstoffer i grundvand 2021, Den 05. april 2022

Miljøstyrelsen, 2022, Mapping groundwater vulnerability to pesticide contamination through fractured clays CLAYFRAC, Pesticide Research no 206, January 2022

Mosthaf, K., Rolle, M., Petursdottir, U., Amand, J., & Jørgensen, P. R., 2021, Transport of tracers and pesticides through fractured clayey till: Large Undisturbed Column (LUC) experiments and model-based interpretation. *Water Resources Research*, 57(5), [e2020WR028019]. <https://doi.org/10.1029/2020WR028019>

Nielsen, Anna Krog, 2021, MSc project, DTU Miljø, marts 2021, "Transport and attenuation of desphenyl chloridazon in soil and groundwater at pesticide contaminated sites". Danmarks Tekniske Universitet.

Region Hovedstaden, 2023, Igangværende projekt med undersøgelser af Jordbærmark

Region Sjælland, 2020, Videregående forureningsundersøgelse Lok.nr. 360-30030 PræsteXX 55, 4900 Nakskov. Oktober 2020, Udarbejdet af WSP

Region Midtjylland, 2021, Pesticider i betydende magasiner Rapport fase 2 27-08-2021. Udarbejdet af NIRAS

Region Syddanmark, 2022, Rapportudkast om SkovXX, Udarbejdet af WSP

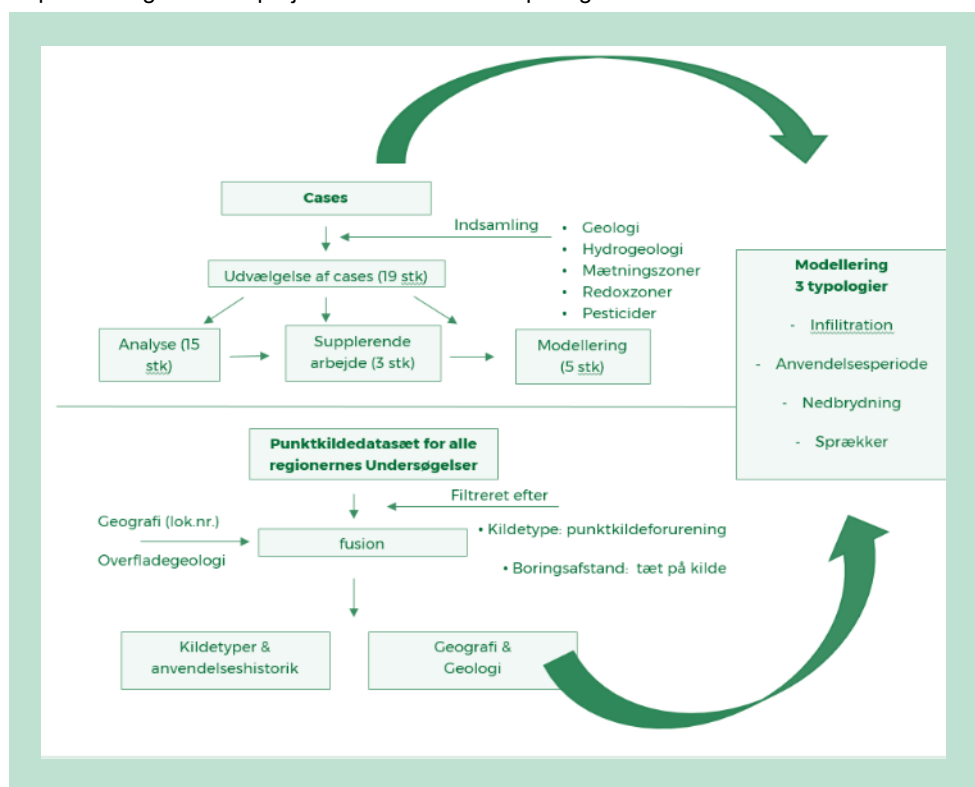
Granat, H., J., Secher, K., august 2006, Geologi og jordbund, Thy Statsskovdistrikt.

Appendiks 1. Fokusstoffer. Salg, egenskaber og datatendenser

1. Indledning

I dette Appendiks præsenteres resultater fra databehandling af de to store datasæt der indgik i projektet (Case-datasættet, se Appendiks 2 og regionernes punktkildedatasæt). Resultaterne er opdelt pr. fokusstof.

Et procesdiagram over projektets forløb kan ses på Figur 57.



FIGUR 57. Procesdiagram for projektets forløb

Som det første trin i projektet er der indhentet og gennemgået data fra velundersøgte lokaliteter (i alt 19) fra alle regioner. Herfra er der udvalgt en række cases til videre arbejde med opsætning af typologier og konceptuelle modeller til modellering. På tre af cases blev der på projektets anbefaling udført supplerende undersøgelser for at supplere datagrundlaget med bl.a. jordkoncentrationer eller prøver i flere vertikale niveauer. Databehandlingen blev forstærket med data fra regionernes undersøgelser for at se på overordnede tendenser i datasættet hvad geografi/geologi og kildetyper angik. Til sidst er modellering af forskellige parameters indflydelse ved tre forskellige typologier udført for at forstå hvordan disse parametre påvirker pesticidernes vertikale transport.

2. Datagrundlag

2.1 Udvalgte lokaliteter

Der er udført en gennemgang af kendte, danske pesticidesager (ref. "cases" i det følgende), som de 5 danske regioner har bidraget med. I alt er 19 cases blevet gennemgået og videre udvalgt til dette projekts delaktiviteter, hvis de opfyldte følgende kriterier:

- Mindst 3 stoffer skal være påvist, og gerne i koncentrationer over 5 ug/L. Alternativt over 1 ug/L,
- Der skal på lokaliteten være filtre i forskellige dybder,
- Boringer skal stå tæt,
- Der skal gerne være boringer, der er filtersat i både den umættede zone og i det underliggende magasin, og
- Analyseresultater for jordprøver og porevandsprøver er en fordel.

Udover de oplistede punkter, har der også været fokus på, om den udvalgte lokalitet har en geologisk karakterisering for området, samt om der var mulighed for supplerende prøver/boringer og supplerende analyser.

I alt er 19 forskellige cases gennemgået hvor 2 er fra Region Nordjylland, 2 er fra Region Hovedstaden, 5 er fra Region Sjælland, 8 er fra Region Syddanmark og 2 er fra Region Midtjylland. Ud af de 19 cases er 12 gået videre til bl.a.:

- Yderligere feltundersøgelser
- Modelleringsarbejde
- Konceptuelle modeller

Det henvises til Appendiks 2 for detaljer om de enkelte cases.

2.2 Udvalgte stofgrupper/stoffer

Der er indhentet viden om 4 stofgrupper/stoffer, der er hyppigst konstateret i forbindelse med regionernes punktkildeundersøgelser og som er gennemgående i de udvalgte cases. I Tabel 15 fremgår stoffer der er med i projektets delaktiviteter.

2.3 Anvendelseshistorik

Der er indhentet data vedrørende salget af pesticider anvendt til ukrudtsbekæmpelse (herbicer) og svampebekæmpelse (fungicider) siden 1956. Yderligere er der indhentet information på Middeldatabasen og Bekæmpelsesmiddeldatabasen til vurdering af doseringen af de enkelte aktivstoffer ved anvendelse, hvilke afgrøder stofferne har været specificeret til og anvendelsesperiode og -mønster.

2.4 Stoffernes egenskaber

Til dataindsamling for de fysiske-kemiske egenskaber for de udvalgte stoffer, der blevet søgt på "Pesticide Properties DataBase" (PPDB) (Lewis, Tzilivakis, Warner, & Green, 2016). Der er indsamlet data for enkeltpesticider og deres nedbrydningsprodukter ved eksisterende litteratur og udredningsprojekter. Rapporter udgivet af Den Europæiske Fødevaresikkerhedsautoritet (EFSA) er blevet gennemgået for de respektive stoffer. I tilfælde af rapporter, der er ældre end 2010, er der lavet en yderligere søgning efter artikler og rapporter. I Tabel 15 fremgår PPDB's

tolkning af stofegenskaberne. I forbindelse med sorption ses der på forholdet mellem pesticid-koncentrationer i hhv. vand og sediment, når der er opstået ligevægt. Denne fordeling er bla. udtrykt ved fordelingskoefficienten, K_d . Oftest antages der at stoffernes fordeling er styret alene af jordens f_{oc} og stoffernes K_{oc} ($K_d = f_{oc} \cdot K_{oc}$), men dette gør sig gældende for neutrale stoffer. Stoffer der dissocierer, som eksempelvis phenoxysyrer har en mere kompleks bindingsmekanisme til jordens, afhængt af jordens ladning og pH. Til scenariemodellering er der yderligere foretaget en kvalificeret valg af de enkelte stoffers egenskaber eks. K_d -værdier til brug i modellen. For mange af stofferne kan der være et spænd af K_d -værdier i litteraturen, og det kan være svært at vælge "den rigtige" værdi.

Tabel 14 Oversigt over stofegenskaber, der kan have betydning for deres transport i jord og grundvand.

Parameter	Værdi	Tolkning
Opløselighed (mg/l)	< 50	Lav
	50-500	Mellem
	> 50	Høj
Halveringstid i jord (dage)	< 30	Ikke stabilt
	30-100	Moderat stabilt
	100-365	Stabilt
	> 365	Meget stabilt
K_{oc}/K_{foc} (ml/g)	< 15	Meget mobilt
	15-75	Mobilt
	75-500	Moderat mobilt
	500-4000	Lidt mobilt
	> 4000	Ikke-mobilt

2.5 Regionernes punktkildedata

Regionerne har i samarbejde med GEUS udarbejdet et datasæt, der samler de 5 regioners analyseresultater fra undersøgte pesticidpunktkilder. Hertil er det forsøgt at identificere og fjerne prøver, som ikke repræsenterer punktkilder, hvilket er gjort ud fra regionernes metadata. For nærmere beskrivelse af datapolering henvises der til Miljøstyrelsens Miljøprojekt 2200 (2022). Efter datapoleringen var der 1.224 prøver tilbage til beregning af fundprocenter, fraktiler og fordelinger.

2.6 Scenariemodellering

Der er forud for scenariemodelleringerne foretaget en mere detaljeret gennemgang af de stoffer, hvor de fysisk-kemiske egenskaber er blevet beskrevet. Derudover er der foretaget en gennemgang af diverse input med henblik på fastsættelse af inputfunktioner og -koncentrationer. Dette er yderligere beskrevet i Appendiks 3. Dette har resulteret i, at 6 stoffer inkl. nedbrydningsprodukter er udvalgt til modelkørslerne. En oversigt over disse stoffer ses i Tabel 15, hvor det er delt op i moderprodukter og nedbrydningsprodukter.

2.7 Samlet oversigt over udvalgte stoffer

I Tabel 16 ses en oversigt over stoffer, som indgår i de enkelte delaktiviteter.

Tabel 15 Oversigt over stoffer, der indgår i de enkelte delaktiviteter i projektet

Type	Pesticidstof	Salg og anvendelse	Stofgennemgang inkl. fysisk-kemiske egenskaber	Scenariemodellering**
Herbicerider	Dichlobenil og nedbrydningsprodukter (bl.a. BAM)			
Herbicerider	Bentazon	x	x	x
Herbicerider	Chloridazon og nedbrydningsprodukter (bl.a. desphenyl chloridazon)	x	x	x
Herbicerider	Clopyralid	x	x	x
Herbicerider	Dichlorprop og nedbrydningsprodukter (bl.a. 4-CP)	x	x	
Herbicerider	MCPA og nedbrydningsprodukter	x	x	
Herbicerider	MCPP og nedbrydningsprodukter (bl.a. 4-CP)	x	x	x
Fungicerider	Dichlofluanid og nedbrydningsprodukter (bl.a. DMS)***	x	x	
Fungicerider	Tolylfluanid og nedbrydningsprodukter (bl.a. DMS)***	x	x	x

**Ikke nedbrydningsstoffer for alle moderstoffer indgår

*** For data vedr. DMS henvises der til Miljøstyrelsen 2022a og

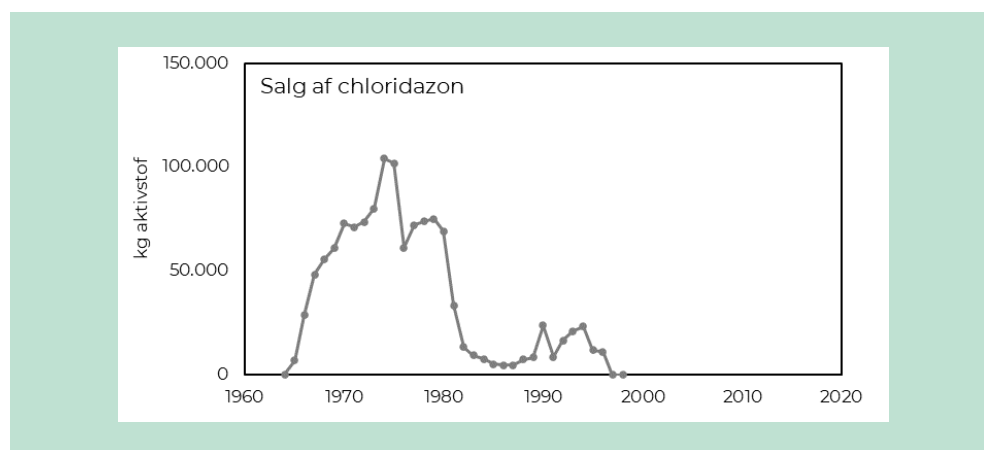
3. Fokusstoffer

3.1 Desphenyl-chloridazon, DPC

Anvendelse

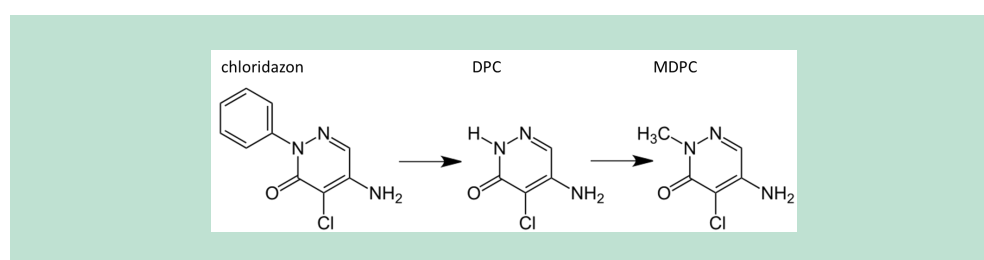
Stoffet desphenyl-chloridazon (DPC) er nedbrydningsproduktet fra det selektive herbicid chloridazon. Chloridazon har været anvendt til ukrudtsbekæmpelse ved dykning af roer, løg (spise- og blomsterløg) og rødbeder. Chloridazon var indholdsstof i midlerne Alicep, Expander og Pyramin (flere udgaver), som er udgået på det danske marked, idet stoffet blev forbudt i 1996.

Midlerne har dels været pulver (salt) og flydende middel (opløsning). Midlerne Alicep og Expander har desuden indeholdt andre aktivstoffer, hhv. chlorbufan og phenmedipham (Middel-databasen, 2022). Chloridazon er blevet udviklet og solgt af kemivirksomheden BASF siden 1963, og det samlede salg har været 1.265.288 kg aktivstof. Salget af chloridazon (kg aktivstof) i Danmark fremgår af Figur 59.



FIGUR 58. Salg af chloridazon i perioden 1964 til 1996

Egenskaber (sorption og nedbrydning)



FIGUR 59. Nedbrydningsveje for chloridazon, desphenyl-chloridazon (DPC) og methyl-desphenyl-chloridazon (MDPC).

Ved aerobe forhold er nedbrydningen af chloridazon opgivet til 9-174 dage og halveringstiden for nedbrydningen af DPC er angivet til 80-132 dage. MDPC har en halveringstid på 118-170 dage, hvorfor begge nedbrydningsprodukter kan anses for at være stabile. Massebalanceforsøg viser at mere end 50% nedbrydes til DPC, hvor 15% bliver nedbrudt til MDPC. De resterende procenter er enten mineraliseret stof eller ikke-ekstraherbar (stoffraktion der ikke kan måles). Chloridazon nedbrydes kun i megen lille grad til DPC ved anaerobe forhold (<9% DPC) og DPC er stærkt stabilt og nedbrydes ikke til MDPC (EFSA, 2007).

Chloridazons nedbrydningsvej er velbelyst og det forventes således ikke, at der vil være andre ukendte nedbrydningsprodukter af chloridazon udover DPC og MDPC. Begge nedbrydningsprodukter betragtes som svært nedbrydelige (persistente) (Melsbach, et al., 2020) (Schuhmann, et al., 2016).

Tabel 16 Fysisk-kemiske egenskaber for chloridazon og dets nedbrydningsprodukter. Data stammer fra PPDB, 2021 (herunder EFSA, 2008) og PubChem, 2021. *Molvægt (g/mol)*, *opløselighed (mg/L)*, *LogK_{ow} (-)*, *densitet (g/mL)*, *K_f/K_d (mL/g)*.

Stof	CAS nr.	Mol-vægt	Op-løse-lig-hed	LogK _{ow}	Densitet	K _f /K _d
Chloridazon	1698-60-8	221,6	422	1,19	1,51	K _f : 0,2-3,6 (1/n: 0,845) K _{loc} : 89-340
DPC	-	145,55	6531	-0,26	1,79	K _f : 0,34-0,71 (1/n: 0,804-0,868) K _d : 0,53**
MDPC	-	159,57	7300*	-1,38, 0,33*	1,55	K _f : 0,4-7,3 1/n: 0,794-0,915

* Deschene et al. (2014)

** DTU (2021)

3.2 Phenoxysyrer

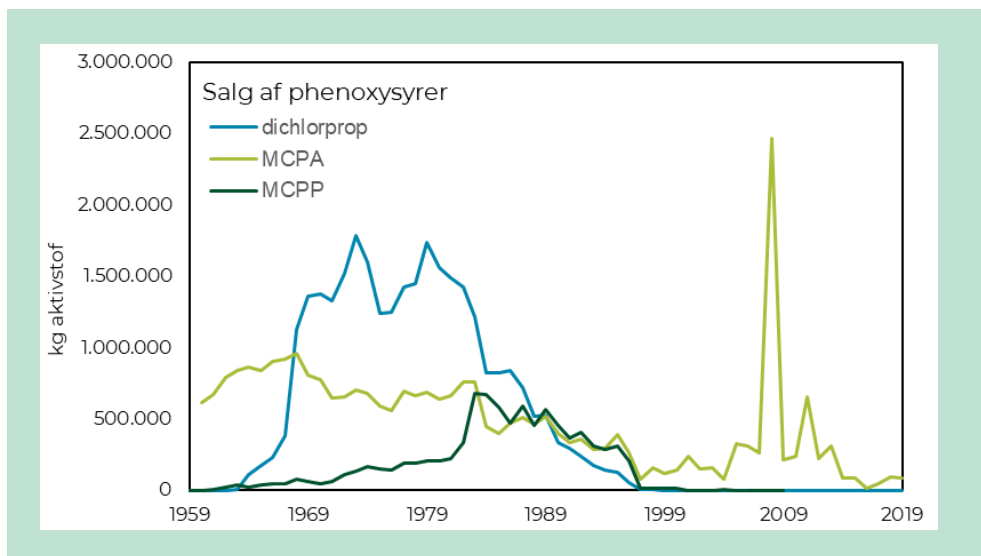
Anvendelse af phenoxysyrer

Dichlorprop er mest kendt fra produkter som f.eks. plænerens, hvor indholdet af dichlorprop som aktivstof har ligget på 600 g/L. I dag er det nede på 1,5 g/L og anvendes stadig til privat brug (Middeldatabasen, 2022). Dichlorprop har været anvendt i landbruget til bekæmpelse i kornmarker samt til renholdelse af græsarealer, sportspladser, golfbaner, udyrkede arealer m.m. I forbindelse med anvendelsen i kornmarker, har det både været anvendt som rene midler og i kombinerede midler. Det udspreddes ved opblanding i vand og herefter ved sprøjtning af de arealer, som ønskes bekæmpet. Dichlorprop har været anvendt som aktivstof siden 1963. I 1997 blev der indført anvendelsesrestriktioner af hensyn til grundvandet, hvilket skulle begrænse forbruget (Miljøstyrelsen, 2013). Data vedrørende dichlorprop udgøres i dette afsnit som en sum af dichlorprop og dichlorprop (aktiv isomer). På Figur 61 fremgår salgstal for dichlorprop siden 1956 til 2020.

MCPA har haft en meget bred anvendelse og anvendes fortsat både i landbruget og privat. Stoffet har været anvendt siden 1956, men i dag er der en række begrænsninger på anvendelsen af stoffet (Miljøstyrelsen, 2013). Aktivstoffet, MCPA har været anvendt til bekæmpelse i forbindelse med dyrkning af korn, ærter og frøgræs. Det har været anvendt både som rene midler og kombinerede midler. Af de kombinerede midler er der f.eks. blandingsprodukter med 200g/L MCPA, 20 g/L clopyralid og 40 g/L fluroxypyr, som bliver markedsført i dag. Produkterne med MCPA blandes op og sprøjtes ud på de arealer, der skal bekæmpes mod ukrudt. Det samlede salg af aktivstoffet, MCPA, siden 1956 er afbilledet i Figur 61.

MCPP (også kaldet mechlorprop) udgøres i dette projekt som en sum af MCPP og MCPP-P (aktiv isomer). MCPP har været anvendt siden 1950. I 1997 blev der indført anvendelsesrestriktioner af hensyn til grundvandet, hvilket skulle begrænse forbruget (Miljøstyrelsen, 2013). MCPP har været anvendt både til landbrugsmæssig bekæmpelse i forbindelse med dyrkning

af korn (Miljøstyrelsen, 2013). Derudover har MCPP været anvendt på planteskoler og til bekæmpelse på brakarealer før anlæg og tilplantning, græsplæner, sportspladser, udyrkede arealer mv. (Miljøstyrelsen, 2013). Produkterne med MCPP blandes op og sprøjtes ud på de arealer, skal bekæmpes mod ukrudt. Det samlede salg af aktivstoffet, MCPP, siden 1959 er afbildet i Figur 61.



FIGUR 60. Salg af phenoxysyrerne 2,4-D, dichlorprop, MCPA og MCPP i perioden 1956 til 2019.

Egenskaber (sorption & nedbrydning)

I Tabel 18 ses de fysiske-kemiske parametre for phenoxysyrerne MCPP, MCPA, dichlorprop og nedbrydningsproduktet 4-CPP.

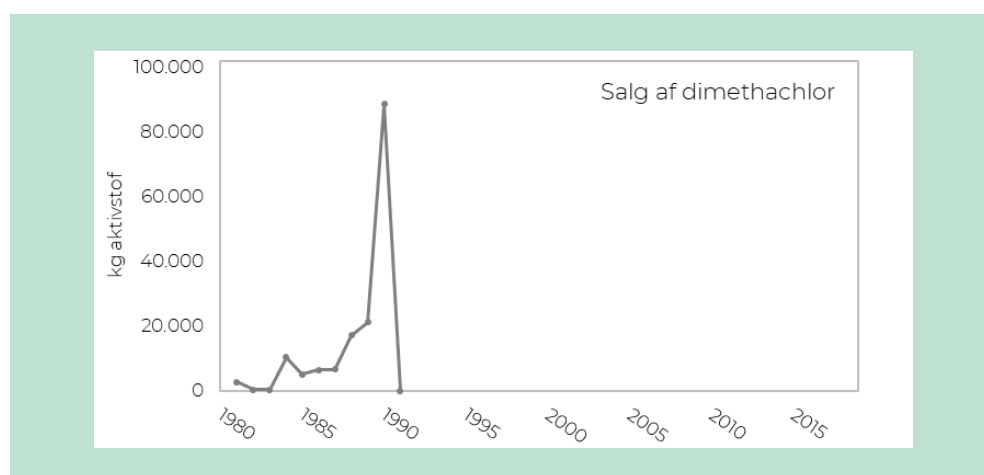
Tabel 17 Fysisk-kemiske egenskaber for MCPP, MCPA og dichlorprop samt nedbrydningsproduktet 4-CPP. Data stammer fra PPDB, 2021 (herunder EFSA, 2008) og PubChem, 2021. *Molvægt (g/mol), opløselighed (mg/L), LogK_{ow} (-), densitet (g/mL), K_f/K_d (mL/g), DT50 (dage), GUS (-).*

Stof	MCPP	MCPA	Dichlorprop	4-CPP
CAS nr.	7085-19-0	94-74-6	120-36-5	3307-39-9
Molvægt	214.65	200.62	235.06	-
Opløselighed	250000	250000	350	-
LogK _{ow}	-0.19	-0.81	2.29	-
Densitet	1.37	1.41	1.42	-
K _f /K _d	0.41	1.6	0.77 (1/n: 0,87)	-
DT50	8.2	12.07	10	-
GUS	2.29	3.13	2.39	1.5

3.3 Dimethachlor og nedbrydningsprodukter

Anvendelse

Dimethachlor er et herbicid, der har været anvendt som ukrudtsbekæmpelsesmiddel ved dyrkning af raps ved vinter og vår. Stoffet indgår i bekæmpelsesmidlet Teridox 500 EC, som har været anvendt i forbindelse med den landbrugsmæssige anvendelse siden 1980. Stoffet har været godkendt i Danmark fra 1980 til 1990 og solgt i samme periode med maksimalt salg i 1990.



FIGUR 61. Salgstal for dimethachlor i Danmark

Egenskaber (sorption og nedbrydning)

Dimetachlor hører ind under pesticidgruppen chloroacetanilider. Der er ved dimethachlor identificeret en større række nedbrydningsprodukter, hvoraf de to mest relevante nedbrydningsprodukter er dimethachlor ESA (CGA354742) og dimethachlor OA (CGA50266) (PPDB, 2021). Øvrige nedbrydningsprodukter inkluderer dimethachlor CGA373464, dimethachlor

SYN530561, dimethachlor SYN528702 natrium salt og CGA369873. Desuden er der 4 yderligere observeret nedbrydningsprodukter. Det afvises ikke, at der kan være uidentificerede nedbrydningsprodukter, som man endnu ikke har analyseret for.

I Tabel 19 fremgår de fysisk-kemiske egenskaber for dimethachlor og et udvalg af dets nedbrydningsprodukter. Her fremgår det, at dimethachlor OA og dimethachlor ESA har et højere nedsivningspotentiale (GUS-værdi) end deres moderstof, dimethachlor.

Tabel 18 Sorption, halveringstid i jord, fraktion (%) og GUS-indeks for dimethachlor og dets nedbrydningsprodukter. Data er indsamlet fra (PPDB, 2021) og (EFSA, 2008), hvis ikke andet er angivet. *Molvægt (g/mol), opløselighed (mg/L), LogK_{ow} (-), densitet (g/mL), K_d/K_{oc} (mL/g).*

Stof	K _d /K _f	K _{oc} /K _{foc}	Log-K _{ow}	DT50 jord (aerob)	DT50 jord (anaerob)	Fraktion aerob/anaerobe	GUS-indeks
	ml/g	ml/g	-	dage	dage	-	-
Dimethachlor	0,32-18,4	-	2,17	2,3-15,6 (7)	11,3-19,4	-	1,09 (lav)
Dimethachlor OA (CGA 50266)	-	-	-	5,5-195,5* (26,1)	-	12-35 / 5	8,5 (høj)
Dimethachlor ESA (CGA 354742)	0,05-0,26 (0,13)	-	-	11,4-23,2 (15,1)	-	16 / 6-11	4,05 (høj)
CGA 102935	-	-	-	-	-	6,0-9,0 / -	-
SYN528702	-	-	-	-	-	6 / -	-

* Data fra PPDB 2021. Det har ikke været muligt at finde mere data om de sidste nedbrydningsprodukter, f.eks. CGA369873 og CGA373464.

3.4 Clopyralid

Anvendelse

Clopyralid er et ukrudtsmiddel, der har haft en bred anvendelse siden 1981. Stoffet anvendes stadig i dag i forbindelse med dyrkning af f.eks. rapsmarker og roer, hvor produktet typisk er blevet anvendt hvert 4. år. Derudover er produktet også blevet anvendt i skovkulturer ved plet-sprøjtning og etablerede græsplæne (VMR, bruttoliste). I årene 2010 til 2020 blev der solgt næsten 10.000 kg aktivstof om året og anvendes fortsat i dag. Produktet har været anvendt som rene og blandede midler, herunder blandede midler, hvor MCPA også indgår i dag. I Tabel 20 fremgår nogle udvalgte produkter, som clopyralid indgår i. Produkter med clopyralid fås i både granulat og væske formulering og blandes op og sprøjtes ud på de arealer, der skal bekæmpes mod ukrudt.

Tabel 19 Udvalgte produkter, hvor clopyralid indgår som aktivstof. (BMD, 2022)

Produktnavn	Aktivstofnavn(e)	Koncentration(er) (g/L)	Godkendelses-dato	Udløbsdato
Ariane FG S	fluroxypyr; clopyralid; MCPA	40; 20; 200	29-11-2019	31-08-2023
Korvetto	clopyralid; halauxifen-methyl	120; 5	06-08-2018	31-08-2023
Matricon 72 SG	clopyralid	720	30-05-2011	31-12-2022
Ariane Super	fluroxypyr; clopyralid; ioxynil	100; 30; 120	01-02-2008	01-12-2011

Bofix	fluroxypyr; clopyralid; MCPA	40; 20; 200	20-05-1994	01-05-2000
Borup Plænerens	clopyralid; MCPA; fluroxypyr	20; 200; 40	01-12-2009	17-04-2012
CAB DAN Ren Plæne	fluroxypyr; clopyralid; MCPA	40; 20; 200	07-12-2009	30-04-2011
Herbalon	mechloprop (MCP); MCPA; clopyralid	400; 200; 21,5	14-02-1997	31-12-2000
Herbatop GP	MCPA; dichlorprop; di- camba; clopyralid	300; 200; 17; 15	05-03-1997	01-03-2000
IT-Clopyralid	clopyralid	100	27-09-1996	01-07-2000
Stellon 97	mechloprop (MCP); MCPA; clopyralid	430; 230; 20	17-02-1997	31-12-2001
Substral Plænerens Plus	clopyralid; fluroxypyr; MCPA	20; 40; 200	01-12-2009	17-04-2012
Tanaco Luxus Plæ- nerens	MCPA; dichlorprop; di- camba; clopyralid	300; 200; 17; 15	14-10-1998	01-03-2000
Trinol Plæne Rens	fluroxypyr; clopyralid; MCPA	40; 20; 200	03-12-2009	30-04-2011

Egenskaber (sorption & nedbrydning)

Clopyralid er karakteriseret som værende et meget mobilt stof (K_{oc} : 5 ml/g) og meget lidt stabilt i jorden (DT50: 23,2 dage). Der er ikke detekteret nogle nedbrydningsprodukter af clopyralid under iltrige forhold og ved anaerobe forhold nedbrydes stoffet kun meget lidt.

Clopyralid har en lav fordelingskoefficient (K_d : 0,07 mL/g), hvorfor stoffet hovedsageligt vil være i vandfasen, hvor det har en mindre grad nedbrydning (DT50_{vand}: 148 dage).

Tabel 20 Fysisk-kemiske egenskaber for clopyralid. Data stammer fra PPDB, 2021 (herunder EFSA, 2008) og PubChem, 2021. *Molvægt (g/mol)*, *opløselighed (mg/L)*, *LogK_{ow} (-)*, *densitet (g/mL)*, *K_f/K_d (mL/g)*, *DT50 (dage)*, *K_{oc}/K_{foc} (mL/g)*, *GUS (-)*.

Stof	Clopyralid
CAS nr.	1702-17-6
Molvægt	192.0
Opløselighed	7850
LogKow	-2.63
Densitet	1.76
K _f /K _d	0.071
K _{oc} /K _{foc}	5.0
DT50jord	23.2
DT50vand	148
GUS	3.02

4. Tendenser vedr. pesticidfund fra udvalgte cases

Ved nærværende projekt er 16 ud af 19 cases gennemgået, som er udvalgt under samarbejde med regionerne og WSP. Grundlæggende er der i alle cases fundet høje koncentrationer af fokusstoffer i forskellige dybdeintervaller. Der har været fokus på kun at udvælge de arealer (punktkilder), hvor der er analyseresultater fra tætliggende filtre i forskellige filterdybder. Dette for at sikre, at de påviste pesticider og/eller nedbrydningsprodukter er nedsivet fra samme kildeareal. Efter udvælgelsen af interessante kildearealer i de forskellige cases er geologien og hydrogeologien blevet nærlæst. Hertil har der særligt været fokus på geologiske dæklag, mætningszoner, vertikale gradienter og redoxgrænser. Alle cases er til sidst blevet klassificeret indenfor typegeologi 1,2 og 3. Hertil er der 8 cases der går ind under type 1, 5 cases hører under type 2, og 2 cases passer ind under type 3. I Tabel 21 findes en liste for de udvalgte lokaliteter, geologien for området samt påviste pesticidstoffer.

Tabel 21 Tabeloversigt over udvalgte lokaliteter, samt hvilke der er udvalgt til videre modellering. Lokaliteter udvalgt til modellering er markeret med fed.

Lokalitet	Drift-periode	Kilde	Overflade-geologi	grundvandsforekomster	Pesticider i maks. dybde	Typelokalitet
LilleXXX		Evt. Vaskeplads	Smeltevandsler	Moræneler m. sandslirer	Phenoxysyrer, CLZ, DPC, MDPC, bentazon	3
FlyvXXX		Vaskeplads	Fyld	Smelte-vandssand	DPC, MDPC, BAM, DMS	3
FløjXXX	1969-1998	Vaskeplads	Moræneler	Smelte-vandssand	Dichlorprop, bentazon	2
VoldumXXX	1951-2014	Vaskeplads	Moræneler m. sandslirer	Smelte-vandsgrus	Dichlorprop, MCPA	1
SkovXXX	1914-d.d.	Vaskeplads	Moræneler	Moræneler m. sandslirer	MCPP	1
LibaXXX		Vaskeplads	Moræneler	Smelte-vandssand	Phenoxysyrer	1
GullesXXX		Vaskeplads	Moræneler m. sandslirer	Smelte-vandssand	CLZ, DPC, BAM	2
HvenXXX		Kompostoplag	Moræneler	Moræneler m. sandslirer	MCPP DMS, BAM, CTAS, metalaxyl nedbrydningsprodukter	1
VestXXX	1949-d.d.	Vaskeplads	Moræneler	Smelte-vandssand	4-CPP, Dichlorprop, 2,6-DCPP, MCPP, bentazon	1
VolderXXX	1953-1996	Vaskeplads	Fyld	Smelte-vandssand	DPC	3

Lokalitet	Drift-periode	Kilde	Overflade-geologi	grundvands-forekomster	Pesticider i maks. dybde	Typelokalitet
PræsteXXX	1939-1980	Vaskeplads	Moræneler	Moræneler m. sandslirer	MCPP, dichlorprop, bentazon, DPC	1
KirkeXXX	1940'erne – d.d.	Mødding/vaskeplads	Moræneler	Moræneler m. sandslirer	DPC, MCP, di-chlorprop, 4-CPP, bentazon, clopyralid	1
ØstkildXXX		Pesticidlager, vaskeplads, mødding	Moræneler m. sandslirer	Smeltevandssand	DPC, MDPC, bentazon, BAM	2
BøgeXXX		Maskinhal	Moræneler	Kalk	Dimethachlor + nedbrydningsprodukter, MCPA, DMS, clopyralid	1
FlintXXX		Vaskeplads	Moræneler	Smeltevandssand	MCP, 4-CPP, di-chlorprop, AMPA, isoproturon	2
MarXXX	1918-d.d.	Mødding	Moræneler m. sandlinser	Smeltevandssand	MCP, MCPA, di-chlorprop, bentazon, clopyralid, 4-CPP, DMS, 2,6-DCPP	2

4.1 Desphenyl chloridazon (DPC)

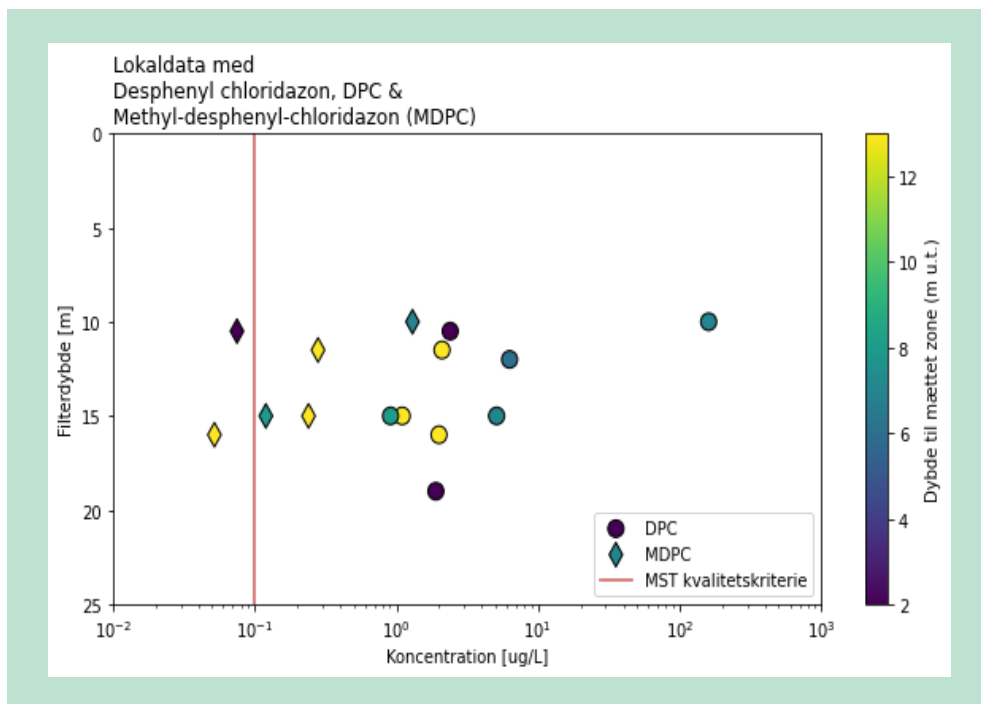
På 8 af de 19 gennemgået cases er der påvist DPC i grundvandet. Af de 8 cases er der en tendens til, at de højeste koncentrationer af DPC findes ved tidligere vaskepladser.

I Tabel 23 fremgår antallet af gange chloridazon, DPC og MDPC er påvist på kildearealerne vaskeplads, møddingsplads og pesticidlager i henhold til lokaldata. Her fremgår det, at DPC påvises med større hyppighed end moderstoffet og MDPC. Tabellen viser yderligere, at DPC påvises i større koncentrationer, og at der ved 8 kildepladser er påvist koncentrationerne over 1 µg DPC/L, hvoraf 6 af kildearealerne er vaskepladser.

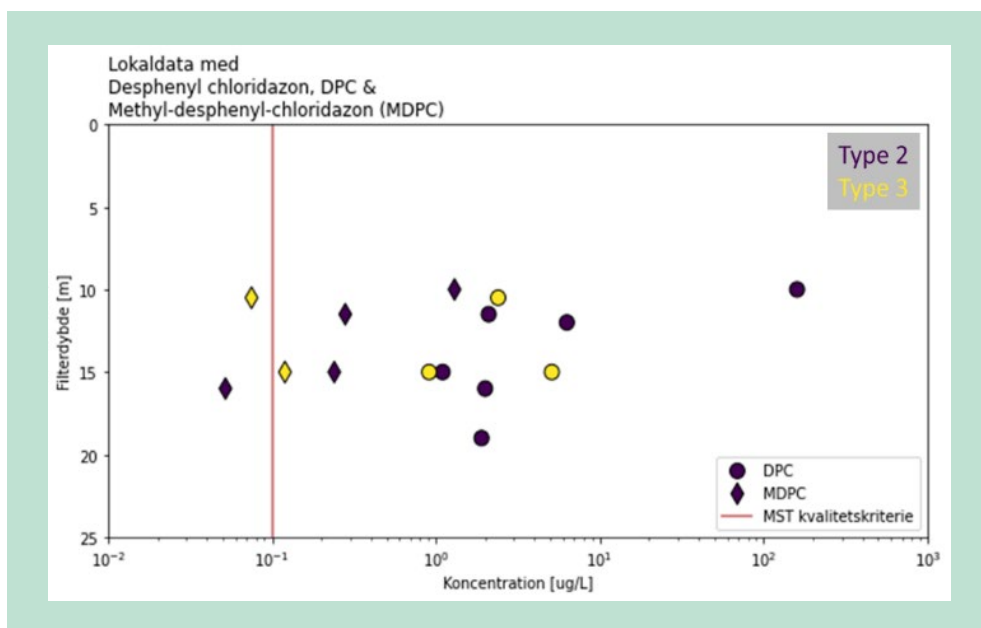
Tabel 22 Antallet af gange og i hvilke koncentrationsintervaller (µg/L) chloridazon, DPC og MDPC er påvist under forskellige kildearealer.

Stoffer/kildeareal	<0,1	0,1≤	1≤	10≤	Total
CLZ	1	1	-	-	2
Vaskeplads	1	1			2
DPC	-	1	7	1	9
Mødding			1		1
Pesticidlager				1	1
Vaskeplads		1	6		7
MDPC	2	2	1	-	5
Mødding		1			1
Pesticidlager			1		1
Vaskeplads	2	1			3

På Figur 62 fremgår de maksimale dybder, hvor DPC og MDPC er blevet påvist i de gennemgået cases. Her ses det, at DPC påvises i koncentrationer over 1 ug/L i dybder over 10 m u.t. og at MDPC generelt påvises i lavere koncentrationer. I enkelte cases er der påvist DPC i dybder ned til 40 m u.t., men da disse filtre ikke var tæt på fokusområderne i de pågældende cases, er de ikke inddraget (se Appendiks 1). Farverne på punkterne indikerer i hvilken dybde den mættede zone begynder på den pågældende kildeplads. På Figur 63 indikerer farverne, hvilken typelokalitet de påviste koncentrationer med DPC og MDPC hører ind under. Igen ses der ikke en tendens i data.



FIGUR 62. Koncentrationer af DPC og MDPC med dybden. Farveskalaer indikerer dybden til umættet zone ved de kildearealer, hvor DPC og/eller MDPC er påvist.



FIGUR 63. Koncentrationer af DPC og MDPC med dybden. Farver indikerer, hvilken typelokalitet den pågældende lokalitet er tolket til. Ved dette projekt er der kun lokaliteter med Type 2 og 3 geologi, hvor der er påvist DPC og/eller MDPC.

4.2 Phenoxysyregruppen

På 14 af de 19 cases har der været påvist dichlorprop, MCPA, MCPP og/eller 4-CPP og på 3 forskellige kildearealer; møddingsplads, vaskeplads og kompostoplag. Hertil er der påvist phenoxysyrer i grundvandet i maksdybder på mellem 9 og 19 m u.t.

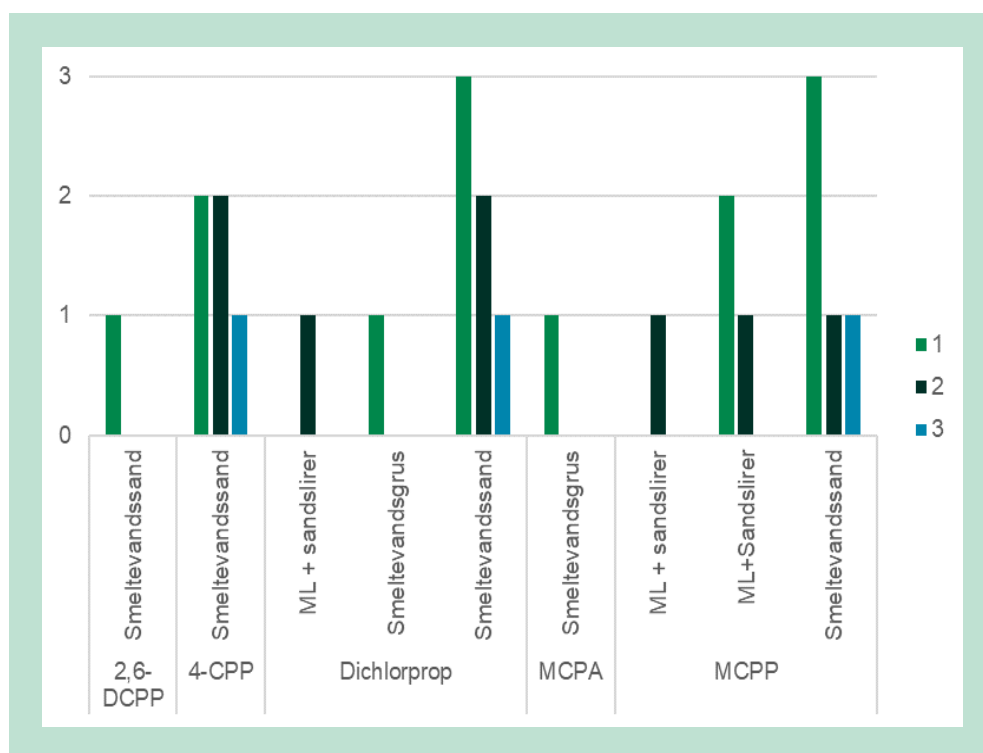
Af stoffer, der er påvist i maksimal dybde på hver lokalitet, er det MCPP og dichlorprop der er de hyppigst påviste stoffer, og generelt ved vaskepladser. Nedbrydningsproduktet 4-CPP ses generelt i koncentrationer større end 1 µg/L på vaskepladser.

I typelokaliteterne gør det sig gældende, at MCPA ikke påvises i Type 3 geologien og dichlorprop og MCPP er de hyppigst påviste stoffer i phenoxysyregruppen i Type 1 og 2 geologierne.

Tabel 23 Koncentrationsintervaller (µg/L) for dichlorprop, MCPA, MCPP og 4-CPP i maksimale dybder (9-19 m u.t.) under forskellige kildearealer.

Stoffer	<0,1	0,1≤	1≤	10≤	100≤	Total
4-CPP			4	1		5
Mødding			1			1
Vaskeplads			3	1		4
Dichlorprop	3	2		3		8
Mødding				1		1
Vaskeplads	3	2		2		7
MCPA	1					1
Vaskeplads	1					1
MCPP	1	3	2	2	1	9
Kompostoplag				1		1
Mødding		1				1
Vaskeplads	1	2	2	1	1	7

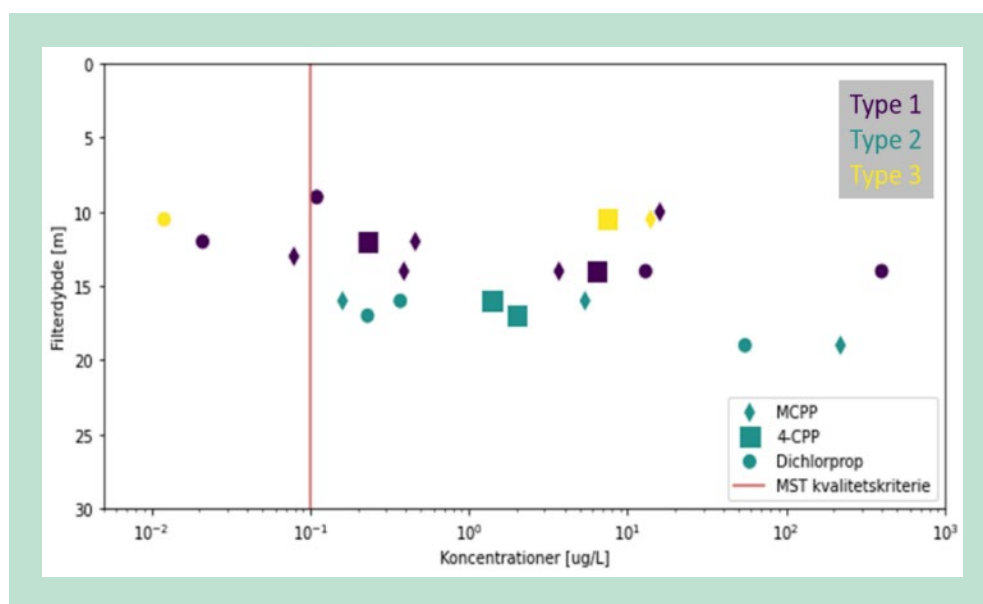
I Figur 64 fremgår antallet af gange stofferne er påvist i en maksimal dybde mellem 9-19 m u.t. ved kildepladserne. Derudover fremgår det også fra figuren, hvilken typegeologi, der har været på den pågældende lokalitet og i hvilken type grundvandsmagasin stofferne er påvist i. Her fremgår det, at MCPP og dichlorprop er de hyppigst påviste stoffer i maksimale dybder under kildepladserne, og det gælder både grundvandsmagasinerne smeltevandssand og sekundære grundvandsforekomster som sandslirer i moræneler. Kun én case indgår som Type3 geologi (case 1 Appendiks 2), hvor der er påvist phenoxysyrer. Hertil er det kun MCPP, dichlorprop og 4-CPP, der er påvist.



FIGUR 64. Antal gange de forskellige phenoxysyrer er registreret påvist i maksimal dybde på enten Type 1, 2, eller 3 geologi i de forskellige cases.

I Figur 65 fremgår påviste koncentrationer i maksimale dybder for MCPP, dichlorprop og 4-CPP. Som tidligere nævnt er der i dette projekt kun én lokalitet, Case 1, der er klassificeret som Type3-geologi, og hvor der er påvist relevante koncentrationer med phenoxysyrer. Der kan derfor ikke drages konklusioner ud fra dette.

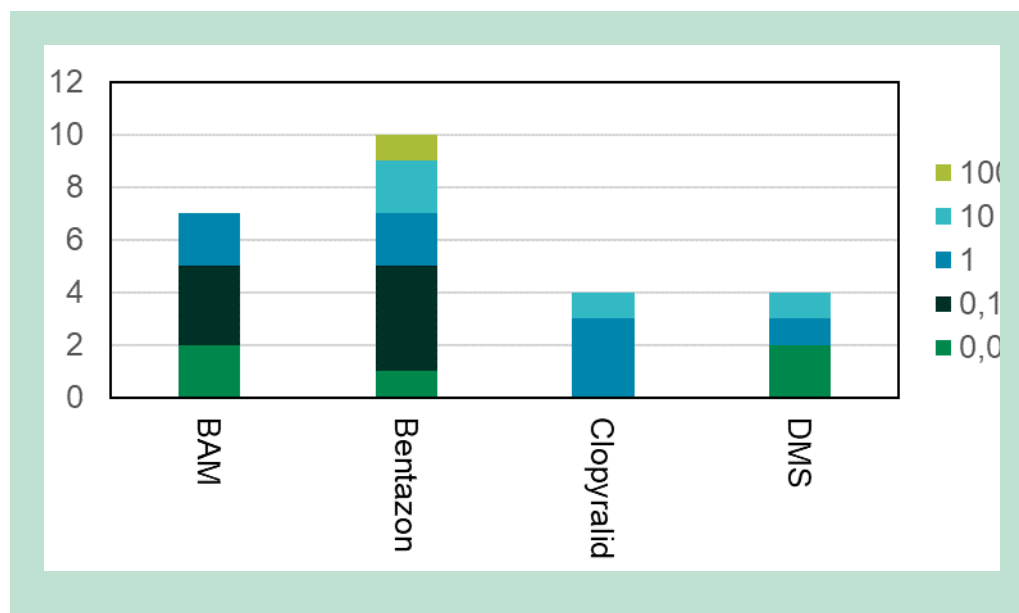
Ses der derimod på Type1 og Type2 lokaliteter, fremgår det at alle 3 stoffer generelt bliver påvist over 0,1µg/L i dybder ned til 20 m u.t.



FIGUR 65. Påviste koncentrationer (µg/L) af MCPP, 4-CPP og dichlorprop med dybden i de gennemgået cases inddelt efter typelokaliteter.

4.3 Clopyralid, bentazon & DMS

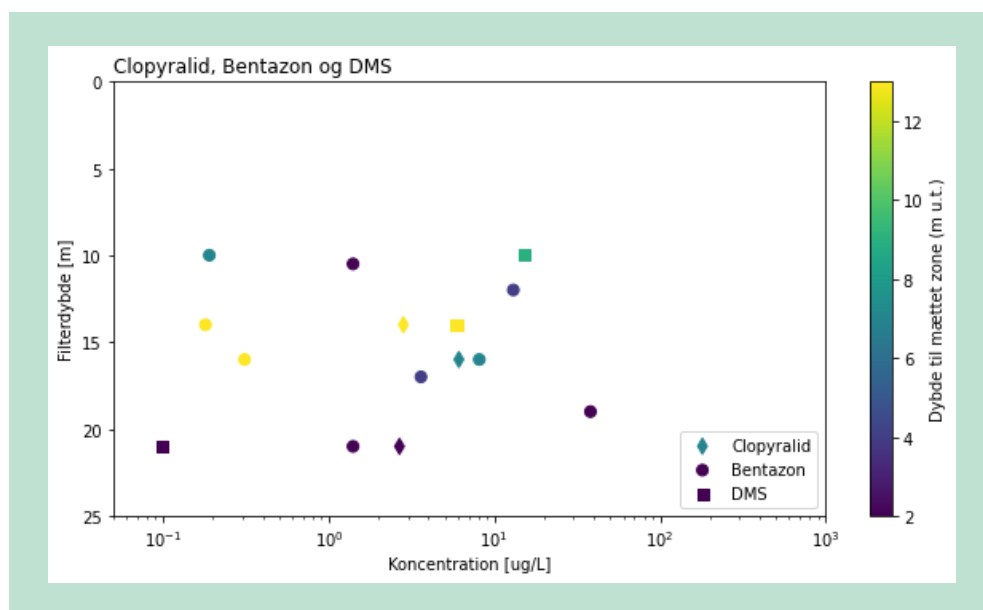
I Figur 66 fremgår antallet af gange stofferne er påvist i en maksimal dybde på de forskellige cases. Bentazon er påvist i højeste koncentrationer og i flest cases (10 stk). DMS og clopyralid indgår i 4 cases. I Tabel 24 fremgår antallet af gange stofferne er påvist under et bestemt kildeareal. Her fremgår det tydeligt at BAM og bentazon påvises hyppigst ved vaskepladser. I Figur 67 fremgår påviste koncentrationer i maksimale dybder for clopyralid, bentazon, og 4-CPP.



FIGUR 66. Fundfordeling af BAM, bentazon, clopyralid og DMS i de udvalgte cases.

Tabel 24 Antal af gange BAM, bentazon, clopyralid og DMS er påvist under et bestemt kildeareal.

Kildetype/Stoffer	BAM	Bentazon	Clopyralid	DMS	Grand Total
Kompostoplag	1			1	2
Maskinhal			1	1	2
Mødding	1	2	2	1	6
Pesticidlager	1	1			2
ukendt (vaskeplads i nærheden)		1			1
Vaskeplads	4	6	1	1	12
Grand Total	7	10	4	4	25



FIGUR 67. Påviste koncentrationsintervaller for clopyralid, bentazon og DMS med dybden. Farven indikerer dybden til den mættede zone på den pågældende lokalitet.

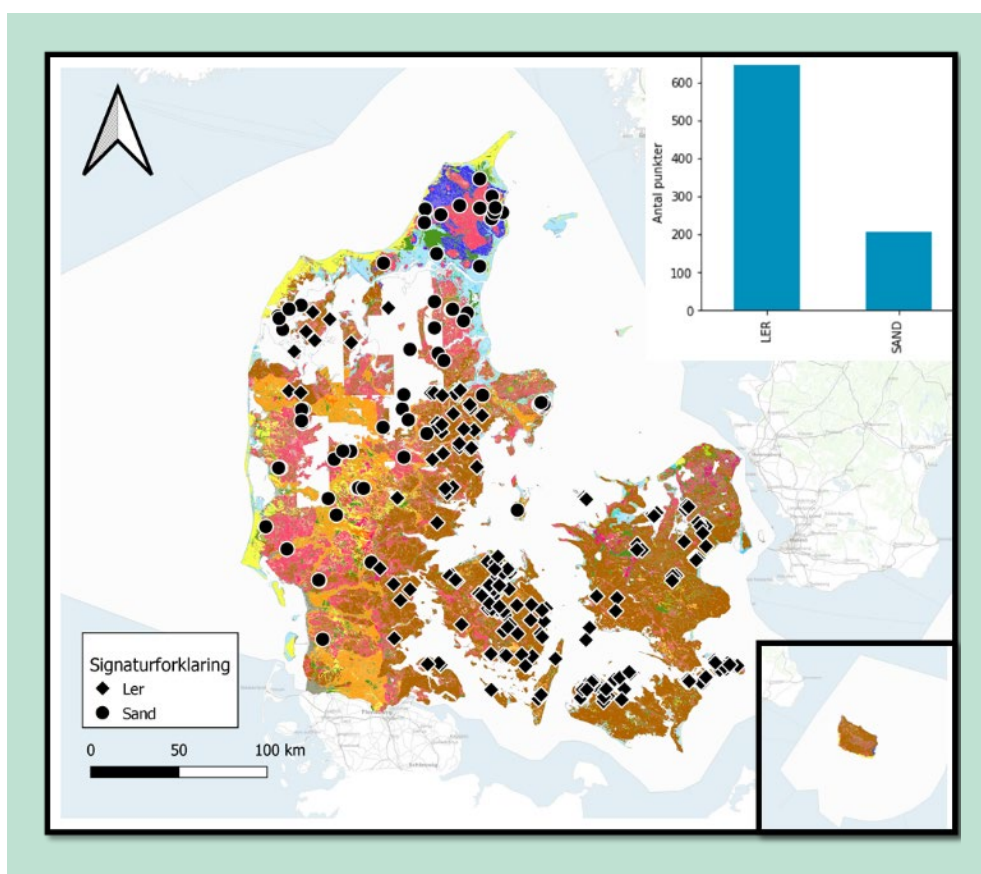
5. Tendenser vedr. fra regionernes punktkildedatasæt

5.1 Alle stoffer

5.1.1 Overfladegeologi

Overfladegeologien kan have stor betydning for tilbageholdelsen og nedbrydningen af stoffer ved kildearealer. Derfor er alle lokaliteter med punktkildedata blevet sammenholdt med områdets overordnet overfladegeologi.

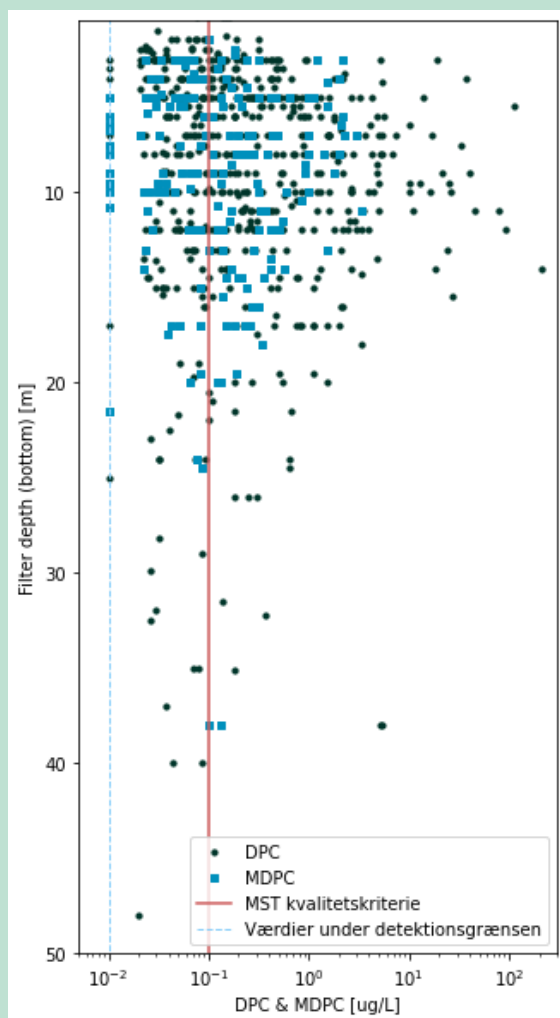
For at bestemme overfladegeologien på de lokaliteter, der er undersøgt, er GEUS' jordartskort blevet benyttet (se Figur 68). Hertil er overfladegeologien for hver kommune blevet registreret i punktkildedatasættet, hvorefter der er lavet en vurdering, om størstedelen af overfladegeologien i den pågældende kommune er enten sand (herunder smeltevands-, flyve-, saltvands-, ferskvandssand samt smeltvandsgrus) eller ler (herunder moræneler og smeltevandsler). Det er klart gældende, at de færreste undersøgte lokaliteter i nærværende projekt har sand som overfladegeologi.



FIGUR 68. Oversigt over datapunkters placering i Danmark samt kort over overfladegeologien udarbejdet af GEUS. Overfladegeologien for hver lokalitet er tolket ud fra den tilhørende kommune og den overordnede geologi.

5.2 DPC og MDPC

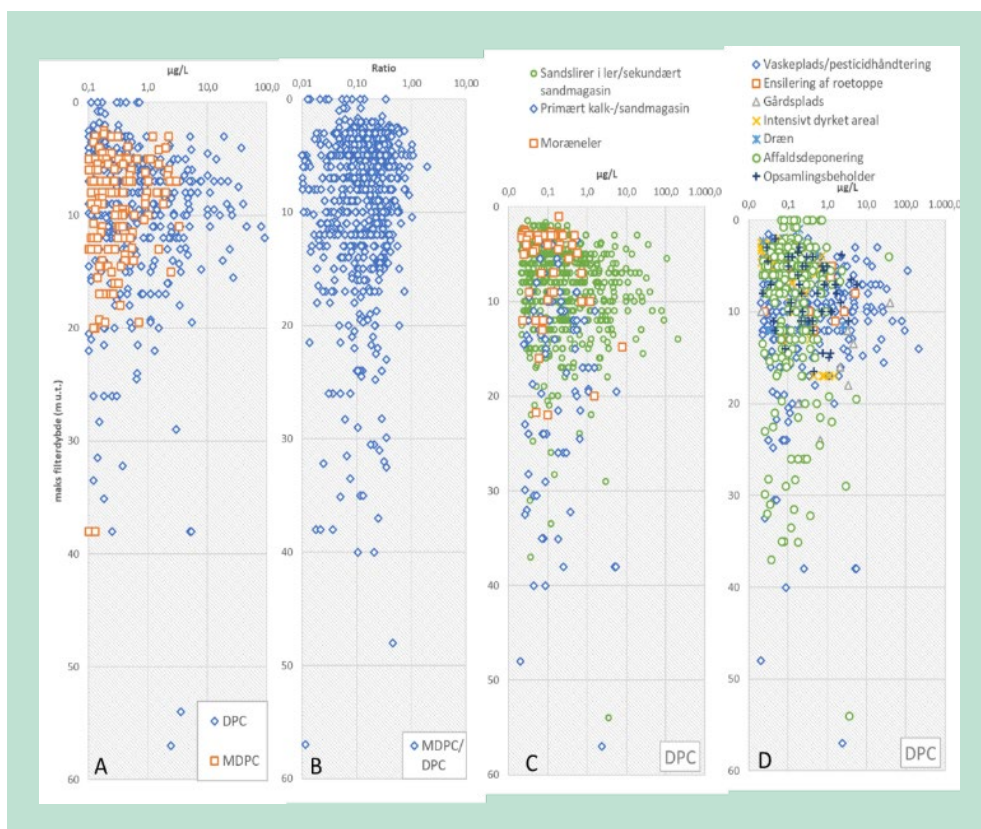
I Figur 69 ses koncentrationerne af DPC og MDPC med dybden. Her fremgår det, at DPC generelt påvises i højere koncentrationer end dets nedbrydningsprodukt, og at de højeste koncentrationer påvises ned til 20 m u.t. Derudover viser graferne også, at begge stoffer detekteres i stor dybde, hvor DPC påvises ned til ca. 50 m u.t. Dette vidner om en stor mobilitet og stabilitet af DPC.



FIGUR 69. Påvist koncentrationer med desphenyl-chloridazon (DPC) og methyldesphenyl-chloridazon (MDPC) med dybde. Værdier under detektionsgrænsen er ændret til at være 0,01 µg/L.

Rationen mellem moderstof og datterprodukt kan være et pejlemærke på større nedbrydning eller nedsivning af de givne stoffer. I dette tilfælde ses der på molrationen mellem DPC og MDPC. De fundne koncentrationer omregnes til mol/L ud fra deres molvægt anvist i Tabel 16. Ser man på ratioen mellem DPC og MDPC i Figur 70B fremgår det at de højeste MDPC/DPC-ratioer findes i de første 10 m u.t. Dette kan eventuelt betyde, at der enten er en større grad nedbrydning af DPC til MDPC i de øverste lag, eller at MDPC tilbageholdes i højere grad i de første 10 m u.t.

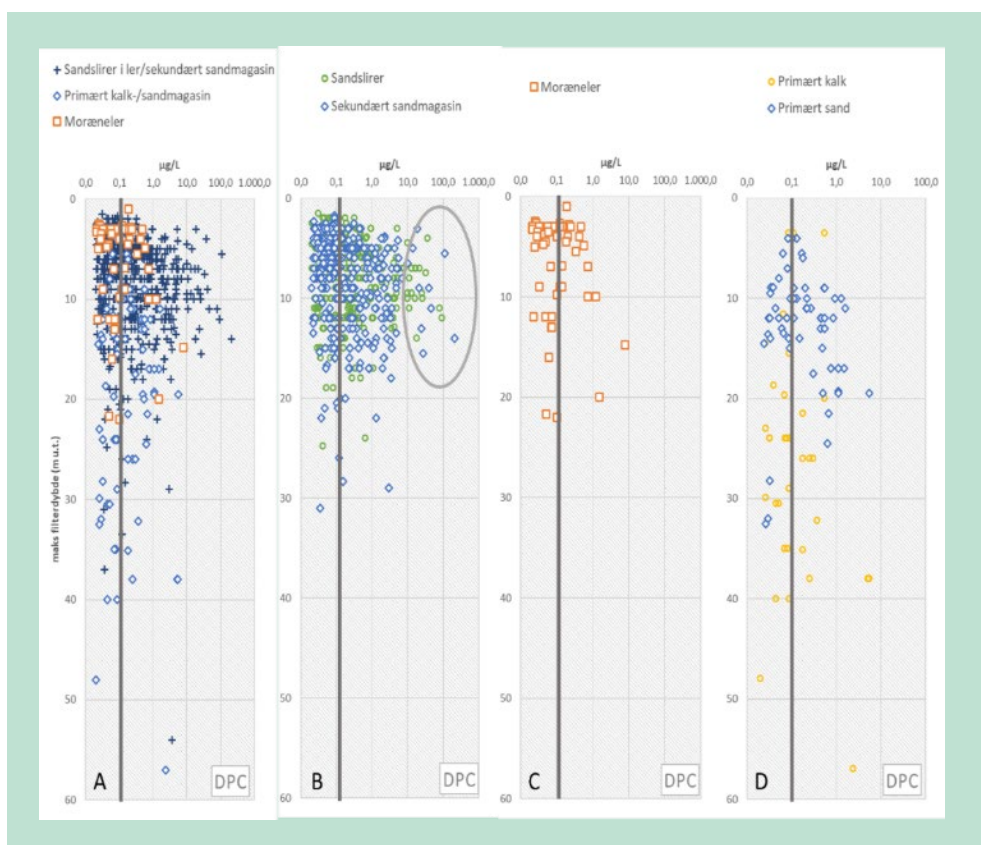
I Figur 70C-D fremgår koncentrationer for DPC med dybden kategoriseret efter hhv. geologi og punktkilde. Her fremgår det, at DPC-forurening fra affaldsdeponering, vaskepladser og pesticidhåndtering påvises i grundvandforekomster dybere end 20 m u.t.



FIGUR 70. Påvist desphenyl-chloridazon (DPC) og metyldesphenyl-chloridazon (MDPC) med dybde. B) DPC-MDPC-ratio fordelt med dybde. C) DPC fordelt med dybde kategoriseret efter geologi D) DPC fordelt med dybde kategoriseret efter punktkildetype.

Magasintyper

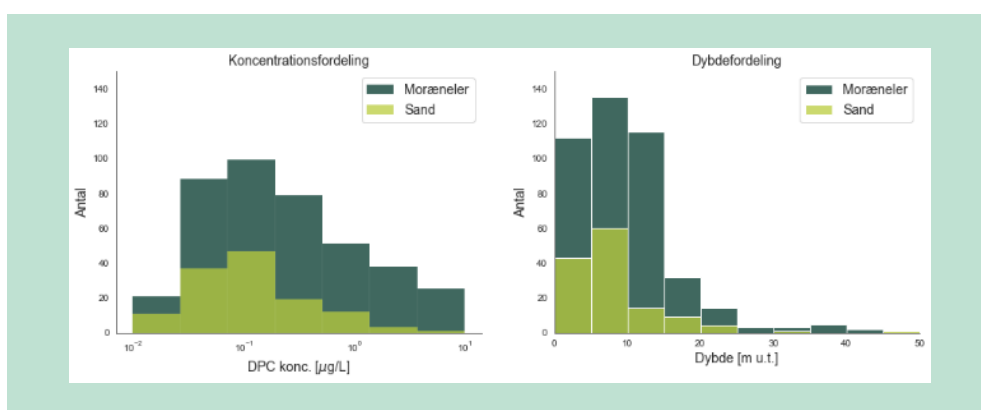
På Figur 71A ses den vertikale fordeling af DPC kategoriseret efter grundvandsmagasinerne geologi. Det fremgår af datasættet, at DPC kun påvises over 10 µg/L i sandforekomster ned til 20 m u.t. (Figur 71B). I moræneler med sandslirer (Figur 71C) bliver DPC generelt detekteret i koncentrationer omkring 1 µg/L og lavere og i de primære magasiner (både sand og kalk), bliver DPC påvist i mere varierende koncentrationer og i varierende dybder (Figur 71D). De generelt lavere koncentrationer i moræneler kan evt. skyldes en større sorption til lerminerale eller organisk materiale, hvorfor der ses lavere koncentrationer i vandfasen. Dog er mængden af data mangelfuld, hvorfor der ikke kan dannes decideret konklusioner ud fra datasættet. I de primære magasiner ses der varierende koncentrationer mellem ca. 0,05 µg/L og 10 µg/L, men generelt er koncentrationerne lavere end 1 µg/L. I de primære magasiner forventes en større spredning og fortynding i grundvandet, hvilket eventuelt kan forklare tendenser, men igen skal der mere data til, for at kunne konkludere generelle tendenser.



FIGUR 71. DPC-koncentrationer ($\mu\text{g/L}$) fordelt over dybde og kategoriseret efter geologitype. B) DPC-koncentrationer ($\mu\text{g/L}$) fordelt over dybde i sandslirer samt i sekundært sandmagasin. C) DPC-koncentrationer ($\mu\text{g/L}$) fordelt over dybde i moræner. D) DPC-koncentrationer ($\mu\text{g/L}$) fordelt over dybde i primære magasiner, herunder kalk og sand

Overfladegeologi

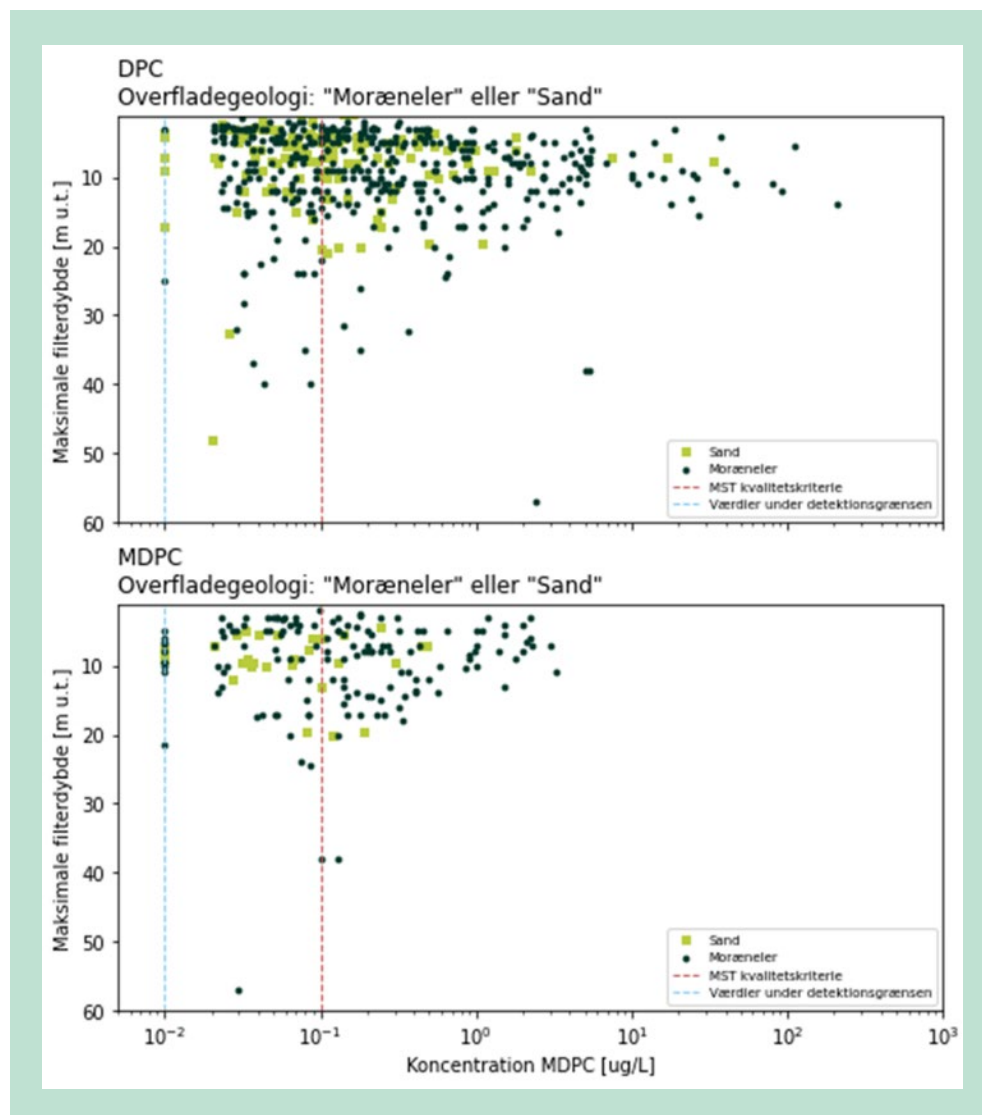
I foregående afsnit ses der på DPC i de forskellige magasintyper. Ses der på dybdeforekomsten af DPC og overfladegeologien, fremgår det at DPC påvises hyppigst og i højere koncentrationer i større dybder, hvor overfladegeologien er moræner sammenholdt med sandet overfladegeologi.



FIGUR 72. Påviste DPC-koncentrationer (venstre) samt i hvilke dybder DPC er påvist i (højre) på områder, hvor overfladegeologien er enten moræner eller sandet.

Ses der på MDPC påvises nedbrydningsproduktet i højere koncentrationer og i større dybder, hvor overfladegeologien er "ler" (herunder kun moræner) sammenholdt med sandet overfladegeologi. De højere koncentrationer af MDPC ved overfladegeologi af moræner (0-20 mut)

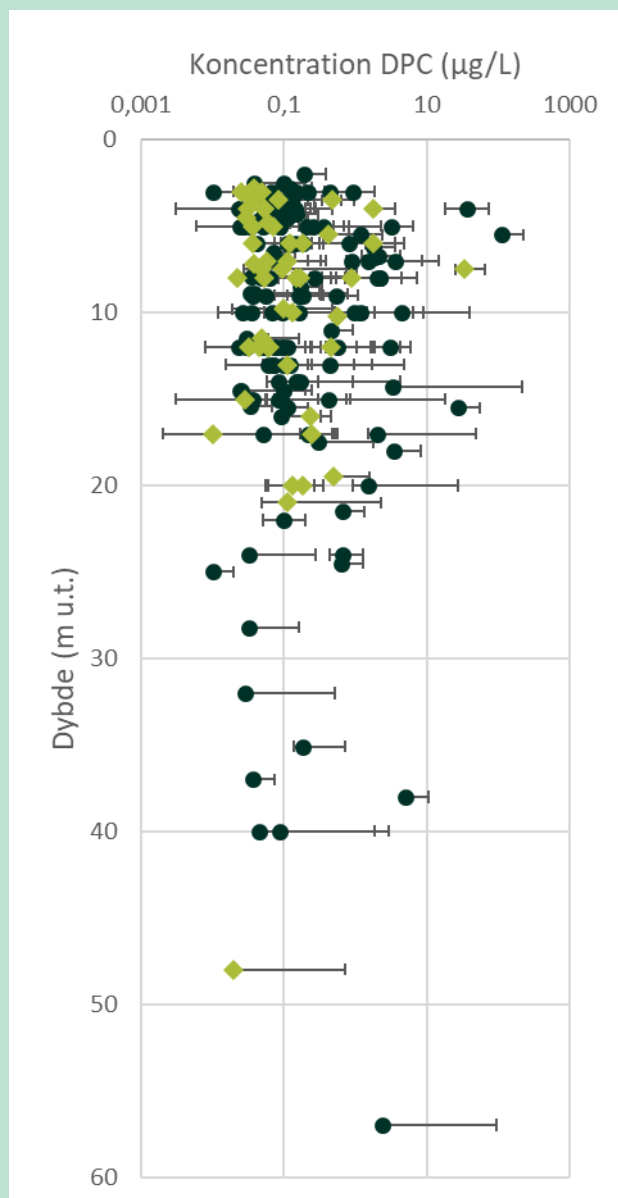
stemmer ikke overens med at der skulle være mindre nedbrydning af DPC i samme overfladegeologi. Det kan derfor være en større tilbageholdelse af moderstoffer chloridazon og en vedvarende nedbrydning af denne i moræneler, der gør, at vi ser højere koncentrationer af både DPC og MDPC i mindre dybder.



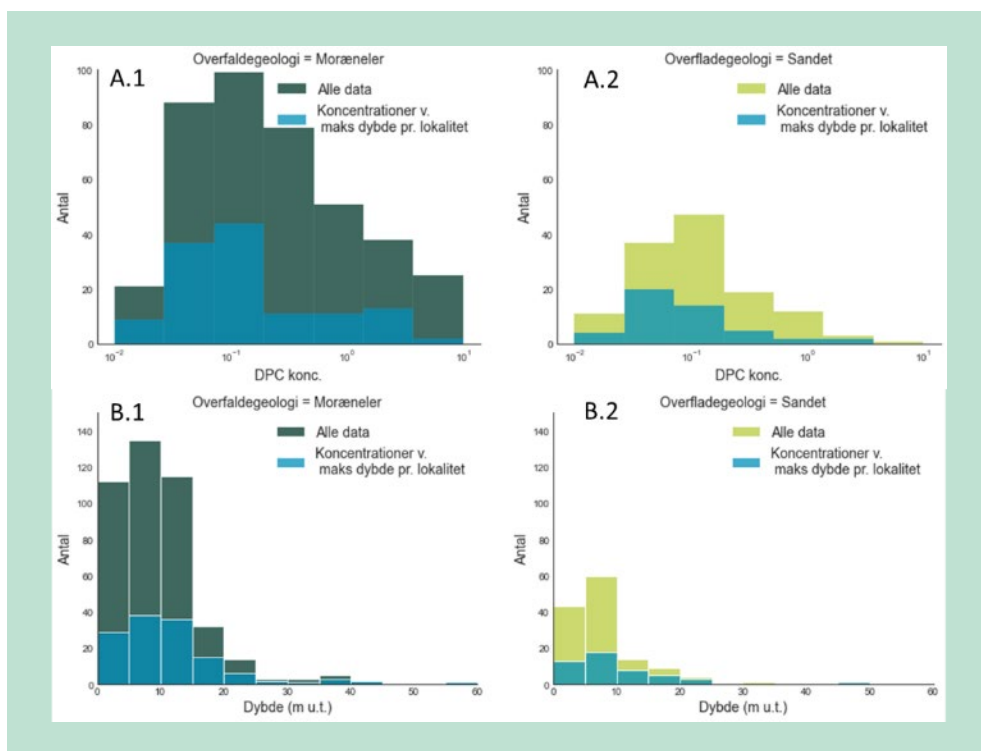
FIGUR 73. DPC og MDPC- forekomster hvor overfladegeologien er enten "moræneler" eller "sand"

På Figur 74 er DPC koncentrationer påvist i maksimale dybder for hver enkelt lokalitet plottet. Her fremgår det igen, at stofferne bliver påvist i større dybder ved en leret overfladegeologi sammenholdt med en sandet geologi.

Ses der i stedet på fordelingen af påviste DPC-koncentrationer på søjlediagrammer Figur 75 fremgår det at fordelingen er den samme.



FIGUR 74. DPCog koncentrationer påvist i maksimale dybder for hver enkelt lokalitet er plottet. Horizontale linjer indikerer minimum og maksimum koncentrationsværdier for DPC på hver enkelt lokalitet i mindre dybde.



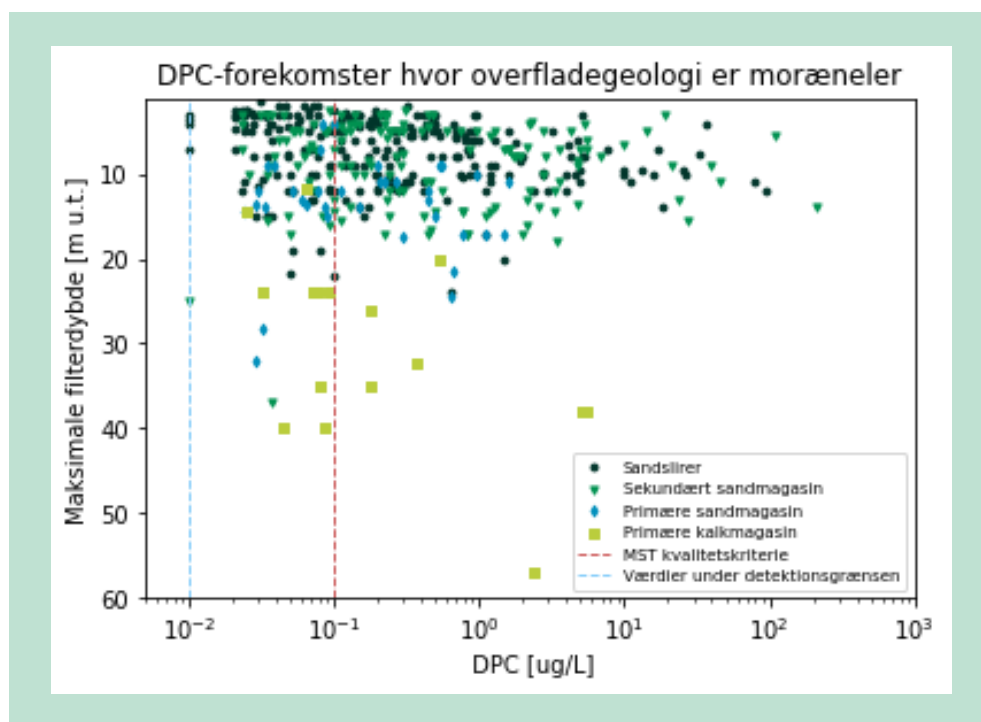
FIGUR 75. Fordelingen med DPC-koncentrationer ved en overfladegeologi, der er hhv. moræner (A.1) og sand (A.2). De blå søjler er fordelingen af DPC-koncentrationer i maksimal dybde på hver lokalitet. B) Fordelingen af dybder, hvori der er påvist DPC ved overfladegeologi der er hhv. moræner (B.1) og sand (B.2). De blå søjler indikerer fordelingen påviste DPC-forekomster ved forskellige dybder.

Overfladegeologi og magasintype

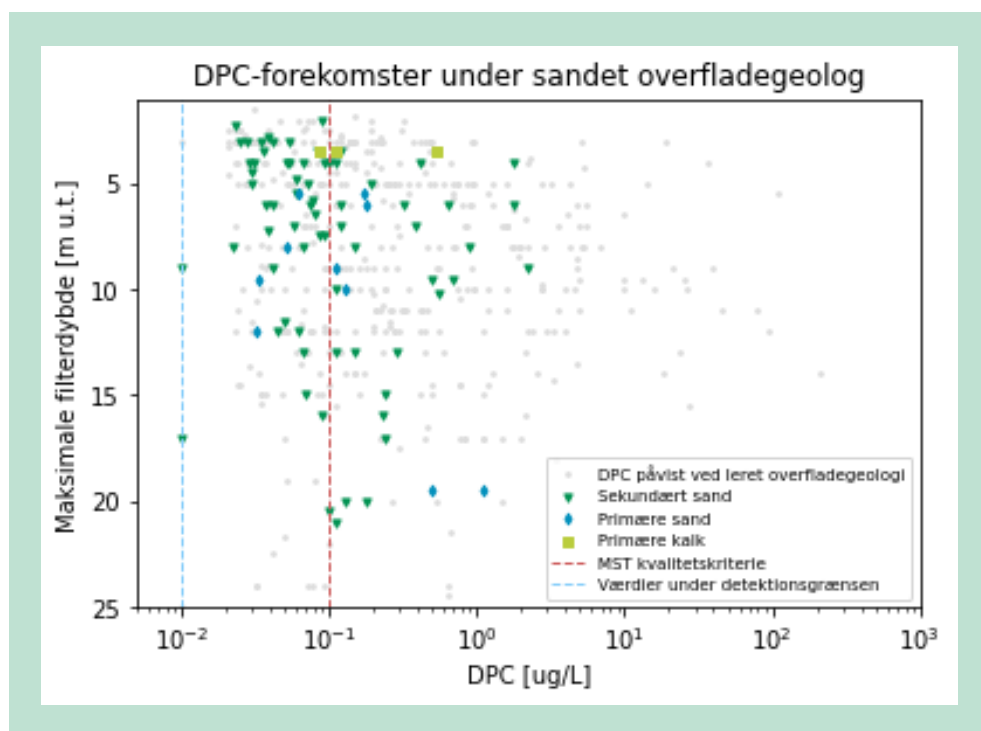
Som det fremgår af Figur 76 er det i grundvandsmagasiner kvalificeret som sandslirer og sekundært sand man finder de højeste koncentrationer af DPC mellem 0 og 15 mut, når overfladegeologien er moræner.

I de primære magasiner er det generelt i kalkmagasiner, man ser de højeste koncentrationer af DPC og i større dybder. Dette kunne tyde på, at der forekommer mindre nedbrydning af DPC, når stoffet når kalkmagasinet

I Figur 77 fremgår DPC-koncentrationer, hvor overfladegeologien er sand og grundvandsmagasinerne er sekundært sand eller primært sand- eller kalkmagasin. Da der ikke er nok data for denne type filtrering, kan der ikke drages konklusioner ud fra det.



FIGUR 76. DPC-forekomster i forskellige grundvandsmagasiner, hvor moræneler udgør overflade-geologien OBS! Værdier under detektionsgrænsen er ændret til at være 0,01 ug/L. Dette gælder også for værdier, hvor detektionsgrænsen er 0,2 ug/L (primært MDPC og værdier med sandet overfladegeologi og magasiner kvalificeret som sandslirer er inkluderet i datasættet.

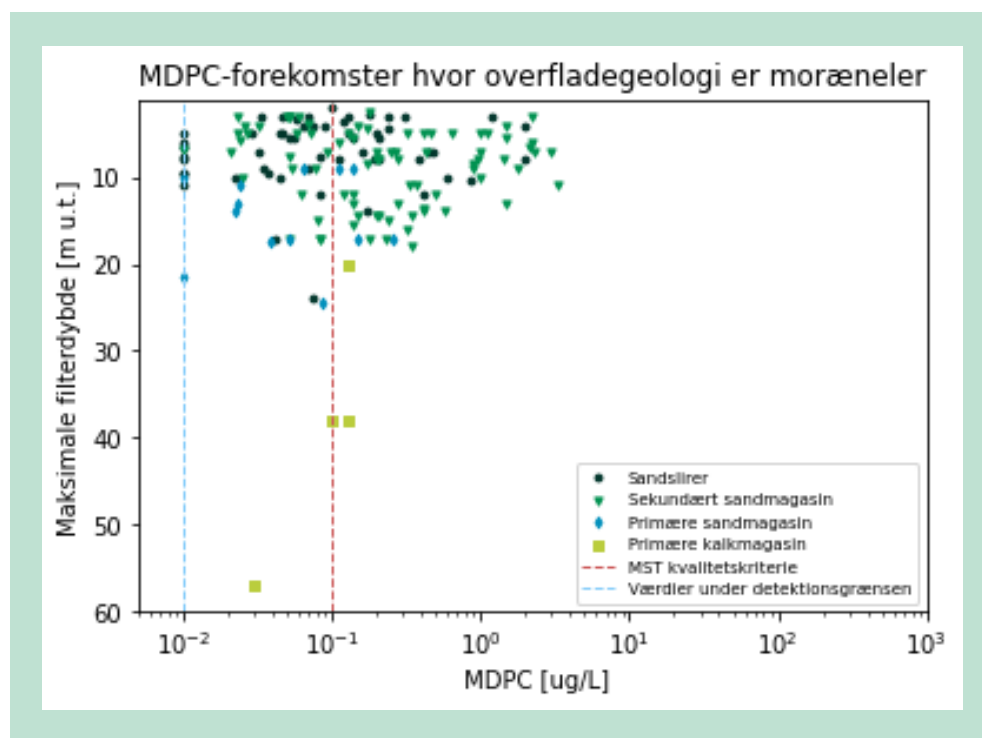


FIGUR 77. DPC-forekomster i forskellige grundvandsmagasiner, hvor sand udgør overflade-geolo-gien

I grundvandsmagasiner kvalificeret som sandslirer og sekundært sand finder man igen de hø-
jeste koncentrationer af MDPC mellem 0 og 15 mut, når overfladegeologien er moræneler (se
Figur 78). Det kan derfor antages, at der er en større tilbageholdelse af både DPC og MDPC i

områder med moræneler som overfladegeologi og mindre grad nedbrydning af begge eller større tilbageholdelse af moderstoffet chloridazon og en vedvarende nedbrydning af denne.

I de primære magasiner påvises MDPC sjældent over MST-kvalitetskriterie og der ikke mange prøvepunkter fra de primære magasiner.



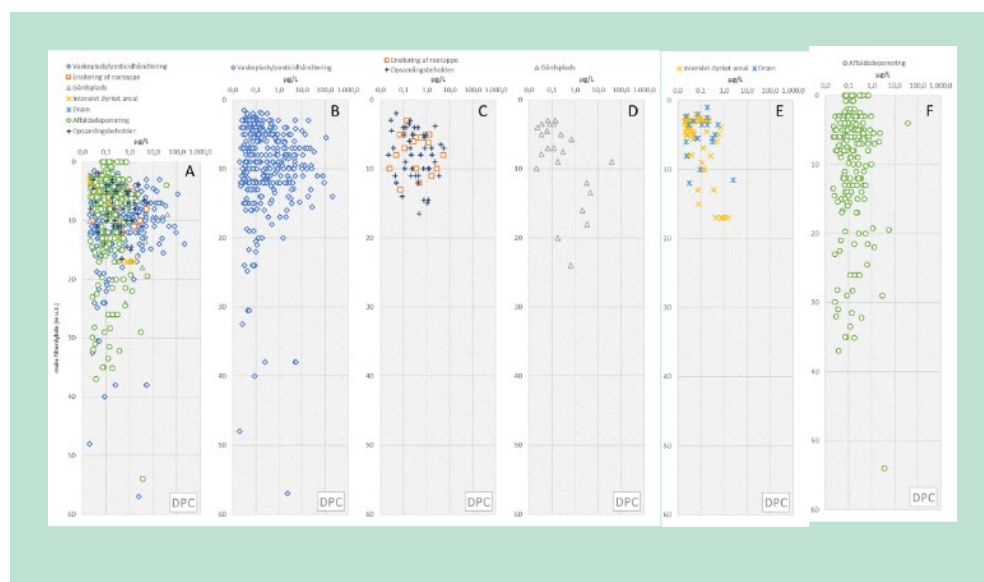
FIGUR 78. MDPC-forekomster i forskellige grundvandsmagasiner, hvor moræneler udgør overfladegeologien OBS! Værdier under detektionsgrænsen er ændret til at være 0,01 ug/L. Dette gælder også for værdier, hvor detektionsgrænsen er 0,2 ug/L (primært MDPC og værdier med sandet overfladegeologi og magasiner kvalificeret som sandslirer er inkluderet i data-sættet.

Punktkilder

Antallet af gange DPC er påvist i de forskellige punktkildetyper fremgår i Tabel 26. Her ses det DPC er analyseret og detekteret hyppigst ved vaskepladser/pesticidhåndtering samt ved affaldsdeponering. Affaldsdeponering dækker over flere typer punktkilder, herunder f.eks. roekuler, hvilket kan forklare detektionshyppigheden ved denne type punktkilder. Ved disse to punktkildetyper er omkring 60% af de påviste DPC-koncentrationer over 0,1 µg/l. Det er interessant at der ved affaldsdepoter ikke er højere koncentrationer samt at koncentrationsfordelingen med dybde er nogenlunde konstant.

Tabel 25 Antallet af gange DPC påvises ved de forskellige punktkildetyper samt andelen af påviste pesticidkoncentrationer der er under 0,1 µg/l og over hhv. 0,1 µg/l, 1 µg/l og 10 µg/l pr. punktkildetype.

Kildeareal	Detekteret	<0,1	> 0,1	>1	>10
Vaskeplads/ pesticidhåndtering	224	66 (29%)	93 (42%)	47 (21%)	18 (8%)
Ensilering af roetoppe	16	4 (25%)	8 (50%)	4 (25%)	0
Gårdsplads	19	6 (32%)	8 (42%)	4 (21%)	1 (5%)
Intensivt dyrket areal	35	30 (86%)	5 (14%)	0	0
Dræn	3	1 (33%)	2 (67%)	0	0
Affaldsdeponering	156	62 (40%)	87 (56%)	7 (4%)	1 (0,5%)
Opsamlings- beholder	43	7 (16%)	26 (60%)	10 (23%)	0



FIGUR 79. DPC-koncentrationer (µg/L) fordelt over dybde og kategoriseret efter punktkildetype B) DPC-koncentrationer (µg/L) fordelt over dybde ved vaskeplads og pladser til pesticidhåndtering. C) DPC-koncentrationer (µg/L) fordelt over dybde ved ensileringspladser og opsamlingsbeholder. D) DPC-koncentrationer (µg/L) fordelt over dybde ved gårdspladser. E) DPC-koncentrationer (µg/L) fordelt over dybde ved dræn og intensivt dyrket areal. D) DPC-koncentrationer (µg/L) fordelt over dybde ved affaldsdeponering.

5.3 Phenoxysyrer

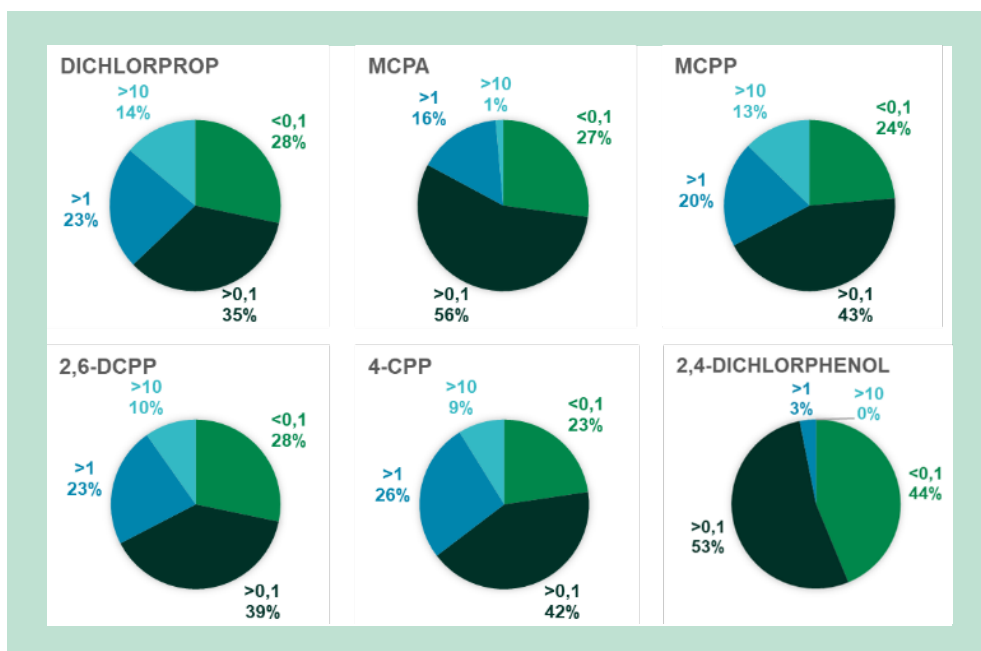
I regionernes punktkildedata er der for phenoxysyregruppen redegjort for dichlorprop, MCPA, MCPP, 2,6-DCPP, 4-CPP, 2,4-dichlorphenol og 4-nitrophenol. I Tabel 5-26 fremgår det, at der er påvist phenoxysyrer og/eller deres nedbrydningsprodukter/urenheder i 329 af de 1.224 prøver der indgår i datasættet. MCPP og 4-CPP påvises i over 50% af de 329 prøver. I forhold til koncentrationsfordelingerne blandt de enkelte stoffer, er det kun 2,4-dichlorphenol, hvor 44% af de påviste koncentrationer er under 0,1 µg/L (se Figur 15). De resterende stoffer bliver generelt påvist i koncentrationer over 0,1 µg/L ved punktkilder.

Som illustreret i Figur 81 påvises stofferne hyppigst i punktkilder ved brancherne landbrug, maskinstationer og lossepladser. Få gange er stofferne blevet påvist ved gartnerier med

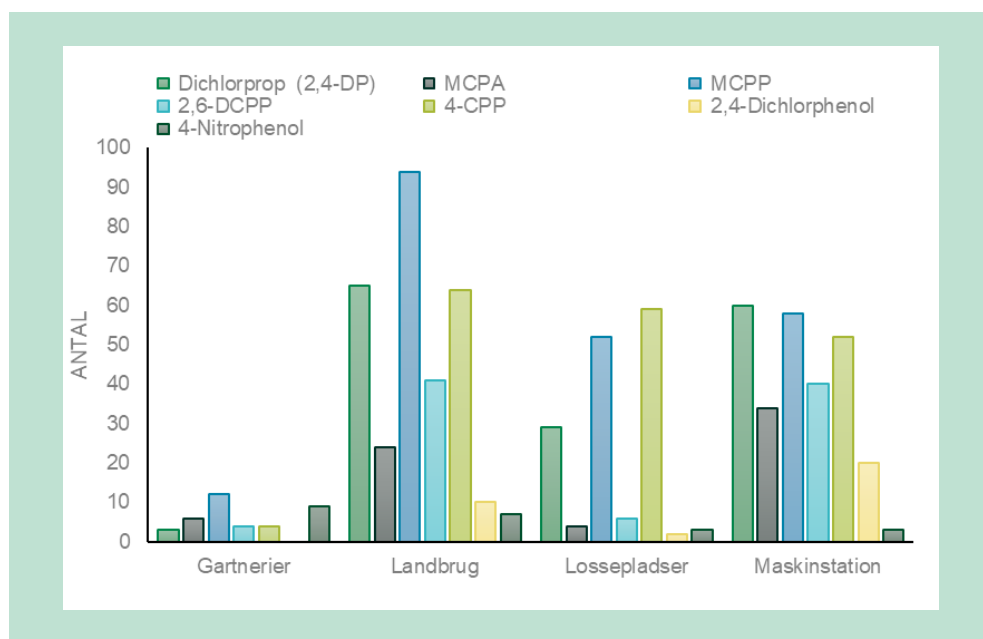
MCPP som det hyppigst påviste stof. Ved lossepladser er det mest dichlorprop, MCPP og 4-CPP der er påvist.

Tabel 5-26 Antal gange phenoxysyrer og deres nedbrydningsprodukter/urenheder er analyseret og påvist i grundvandet ved pesticidpunktkilder i alt, under 0,1 µg/L, ≥ 0,1µg/L < 1µg/L, ≥ 1µg/L < 10µg/L og > 10µg/L. "Prøver i alt" angiver antallet af prøver i hele datasættet, hvor der er påvist phenoxysyrer og/eller deres nedbrydningsprodukter/urenheder.

	Antal	%	<0,1	%	>0,1	%	>1	%	>10	%
Dichlorprop	159	48	45	28	55	35	37	23	22	14
MCPA	70	21	19	27	39	56	11	16	1	1
MCPP	220	67	52	24	96	44	44	20	28	13
2,6-DCPP	92	28	26	28	36	39	21	23	9	10
4-CPP	181	55	41	23	76	42	48	27	16	9
2,4-Dichlorphenol	33	10	14	8	17	9	1	1	0	0
4-Nitrophenol	23	7	18	10	5	3	0	0	0	0
Prøver i alt	329									



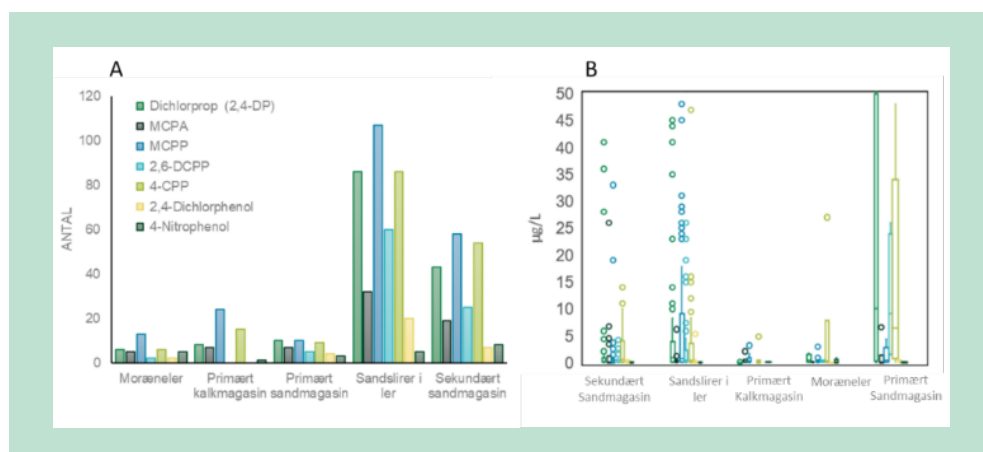
FIGUR 80. Lagkagediagrammer, der illustrerer koncentrationsfordelinger for de forskellige phenoxysyrer.



FIGUR 81. Antal gange phenoxysyrer er påvist ved forskellige branchetyper; landbrug, lossepladser og maskinstation.

Geologi

Dichlorprop, MCPA, MCPP, 2,6-DCPP og 4-CPP påvises i stort omfang i sandslirer i ler samt i det sekundære sandmagasin (Figur 82A). Ses der på koncentrationsfordelingen i de forskellige geologiske lag i Figur 82B, er det største koncentrationsspænd for dichlorprop, 2,6-DCPP og 4-CPP i det primære sandmagasin. For MCPP findes det største koncentrationsspænd i ler med sandslirer.

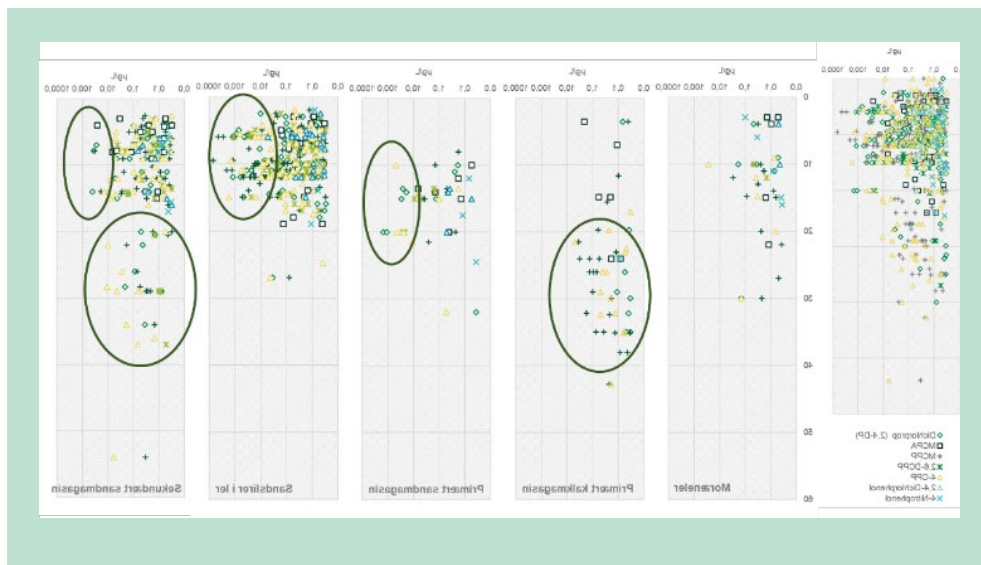


FIGUR 82. Antal og koncentrationsfordeling af phenoxysyregruppen inddelt efter geologytype.

Figur 83 viser koncentrationsfordelingen af phenoxysyrerne med dybden kategoriseret efter hvilken type geologi, prøverne er taget fra. Det fremgår på graferne at der er påvist MCPP og 4-CPP i mere end 50 meters dybde, men størstedelen påvises i dybder under 20 m u.t. I det primære kalkmagasin er der ikke påvist forekomster af 2,4-dichlorphenol eller 2,6-DCPP. 2,4-dichlorphenol er et nedbrydningsprodukt, der kan dannes ved aerobe forhold og anaerobt

fra 2,4-D (Reitzel et al. 2003). 4-CPP og MCPP påvises i højeste koncentrationer i et dybdeinterval på 20 meter fra 20 - 40 m u.t.

4-CPP, dichlorprop og MCPP er generelt de stoffer der findes i højeste koncentrationer i sandet geologi. MCPP forekommer dog ikke i koncentrationer over 10 µg/L i primære sandmagasiner i modsætning til 4-CPP og dichlorprop. Både 4-CPP, MCPP og dichlorprop påvises også i høje koncentrationer i det sekundære sandmagasin i dybdeintervallet 20 – 40 m u.t.



FIGUR 83. Phenoxysyrernes koncentrationsvariationer med dybden kategoriseret efter geologi.

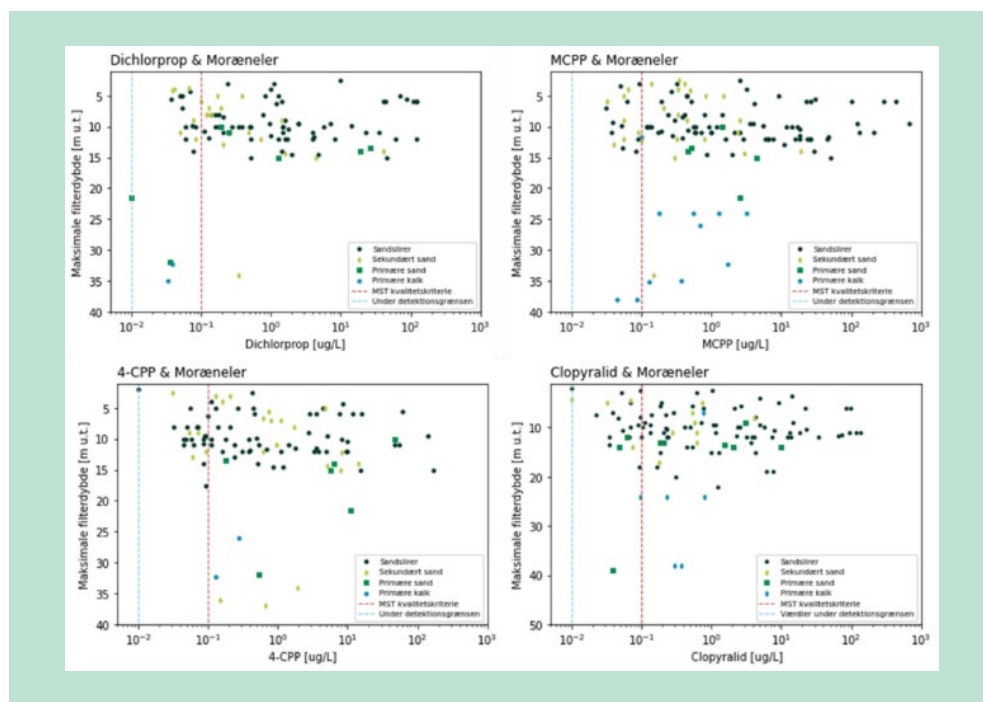
Overfladegeologi

I Figur 84-87 vises koncentrationer af dichlorprop, 4-CPP og MCPP kategoriseret efter overfladegeologi.

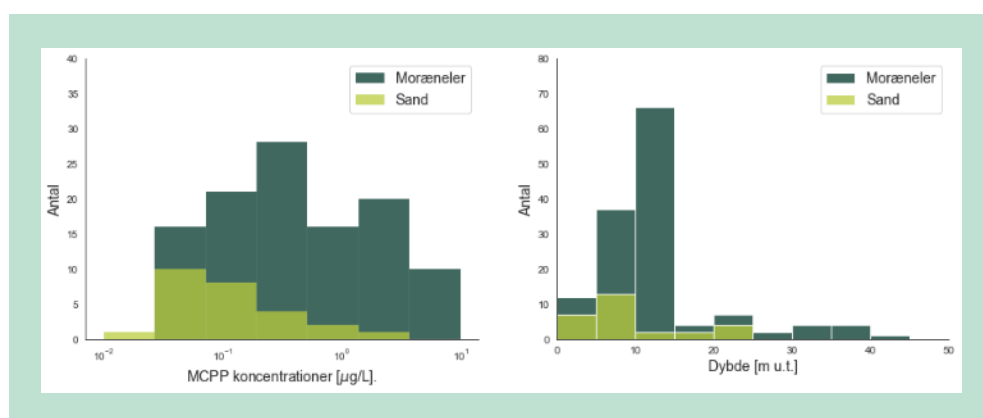
Der er en tendens for at MCPP optræder hyppigere og i højere koncentrationer i lokaliteter, hvor den øverste geologi består af ler. I sandet overfladegeologi ses de højeste koncentrationer i mindre dybder. Dataene understøtter hypotesen om, at der forekommer en større vertikal transport af MCPP på lokaliteter, hvor der er større sandsynligheder for sprækker.

Dichlorprop er også mere stabilt under iltfattige forhold, men stoffets mobilitet er ikke pH-afhængig. Derudover er det tidligere vist at dichlorprop kan nedbrydes til 4-CPP under anaerobe forhold ved reduktiv dechlorering (se Appendiks 2). Dette kunne forklare den mindre påvisning af dichlorprop i de dybere filtersætninger samt de påviste koncentrationer af 4-CPP i dybder mere end 20 m u.t.

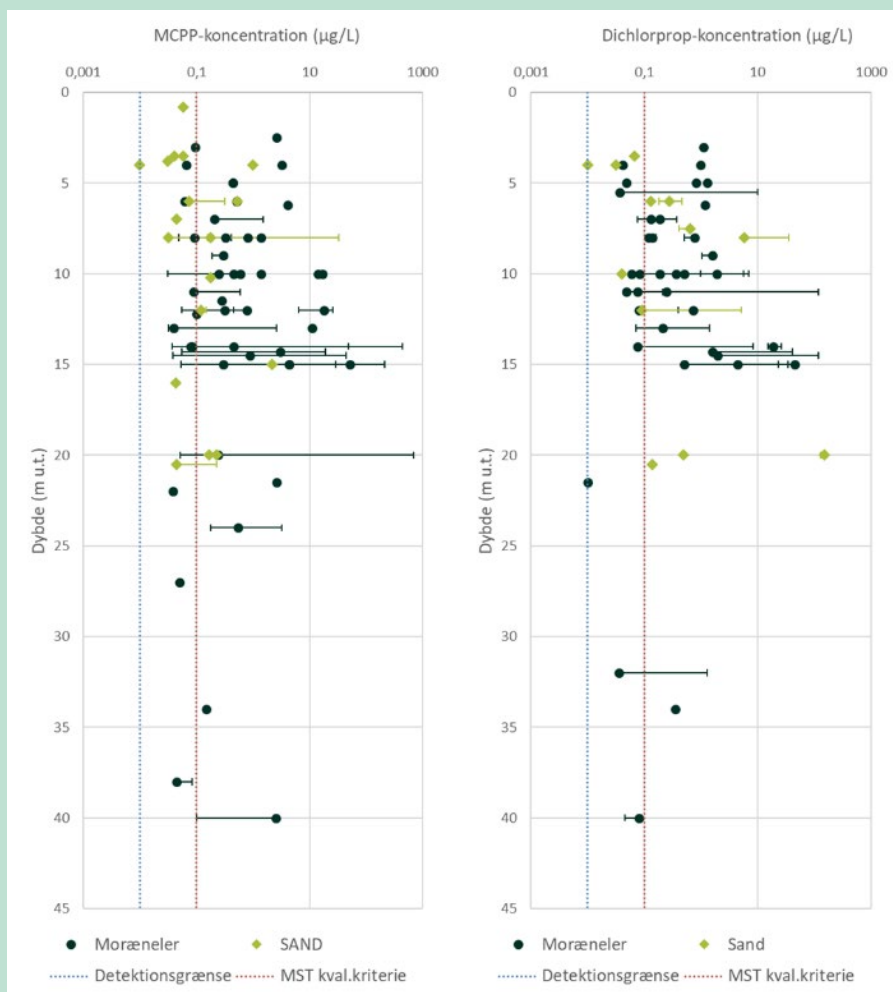
På Figur 87 er analyser for MCPP (venstre) og dichlorprop (højre) koncentrationer påvist i maksimale dybder for hver enkelt lokalitet er plottet. Her fremgår det igen, at stofferne bliver påvist i større dybder ved en leret overfladegeologi sammenholdt med en sandet geologi.



FIGUR 84. Påviste koncentrationer med dichlorprop, MCPP, 4-CPP og clopyralid (til sammenlig-ning) filtreret efter en overfladegeologi bestående af moræneler og klassificeret efter type grundvandsmagasiner stofferne er påvist i.



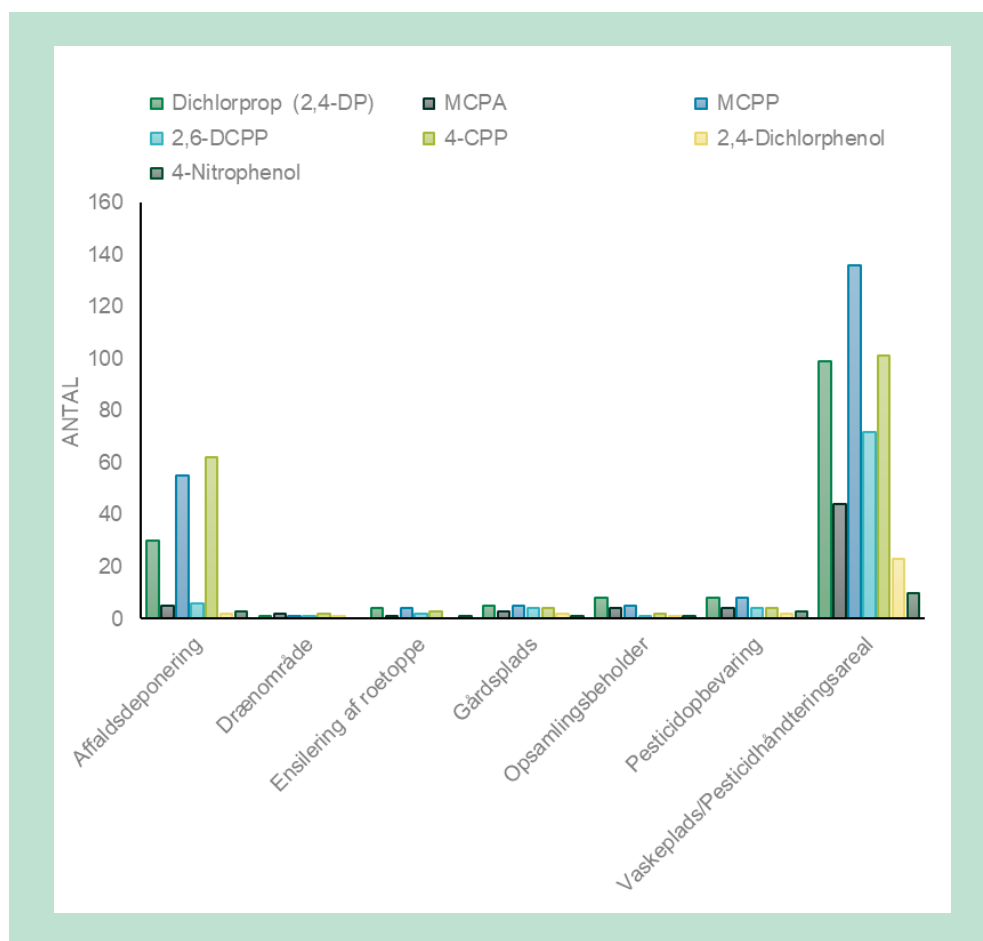
FIGUR 85. (venstre) Fordelingen med MCPP-koncentrationer ved en overfladegeologi, der er hhv. moræneler og sand. (højre) Fordelingen af dybder, hvori der er påvist MCPP ved overfladegeologi der er hhv. moræneler og sand.



FIGUR 86. Analyser for MCPP (venstre) og dichlorprop (højre), og koncentrationer påvist i maksimale dybder for hver enkelt lokalitet er plottet. Horisontale linjer indikerer minimum og maksimum koncentrationsværdier for hhv. MCPP og dichlorprop på hver enkelt lokalitet i mindre dybde.

Punktkilder

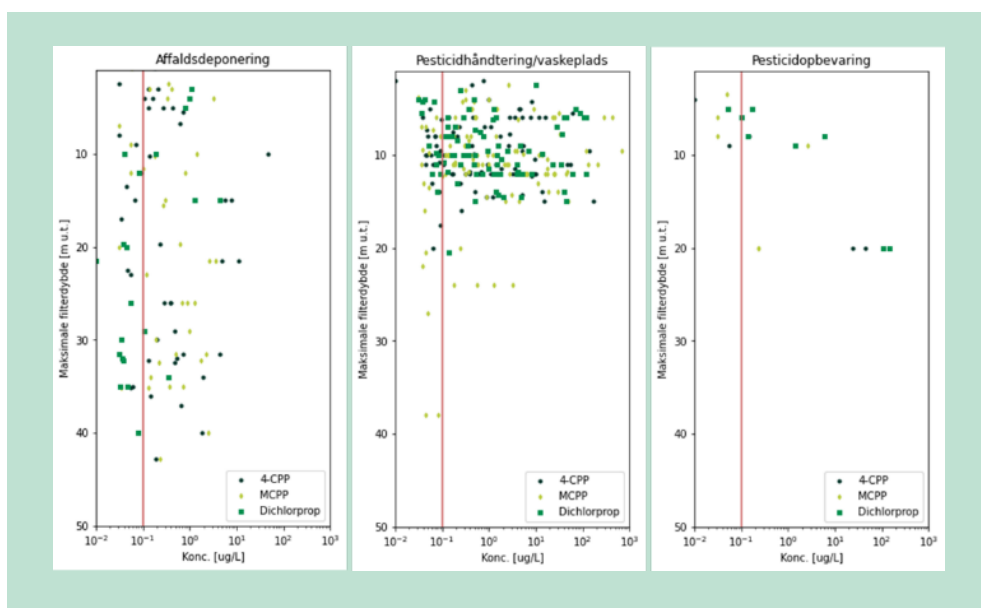
Som det fremgår af Figur 88 er det generelt ved vaskepladser/påfyldningspladser der påvises phenoxysyrer. Ved affaldsdeponering er det mest dichlorprop, MCPP og 4-CPP der påvises.



FIGUR 87. Antallet af prøver, hvori der påvist phenoxy-syrer inddelt efter kildetype.

Koncentrationsfordelingen med dybde inddelt efter kildetype fremgår i Figur 5 22. Her ses der en større vertikal fordeling af dichlorprop, MCPP og 4-CPP i dybden ved affaldsdeponeringer. Ved vaskepladser/pesticidhåndteringsarealer påvises de samme stoffer hyppigst ned til 15 m u.t. MCPP forekommer dog også i dybder ned til 40 m u.t.

Ved affaldsdeponeringer er det kun i fåtal af prøverne, der påvises koncentrationer over 10µg/L, og hertil er det kun 4-CPP, der er påvist over denne koncentration. Ved vaskepladser og håndteringsarealer er der i flere prøver målt høje koncentrationer (>10µg/L) i dybdeinterval-lerne 5 – 15 m u.t. Det er generelt dichlorprop, MCPP og 4-CPP der forekommer i høje kon- centrationer her.



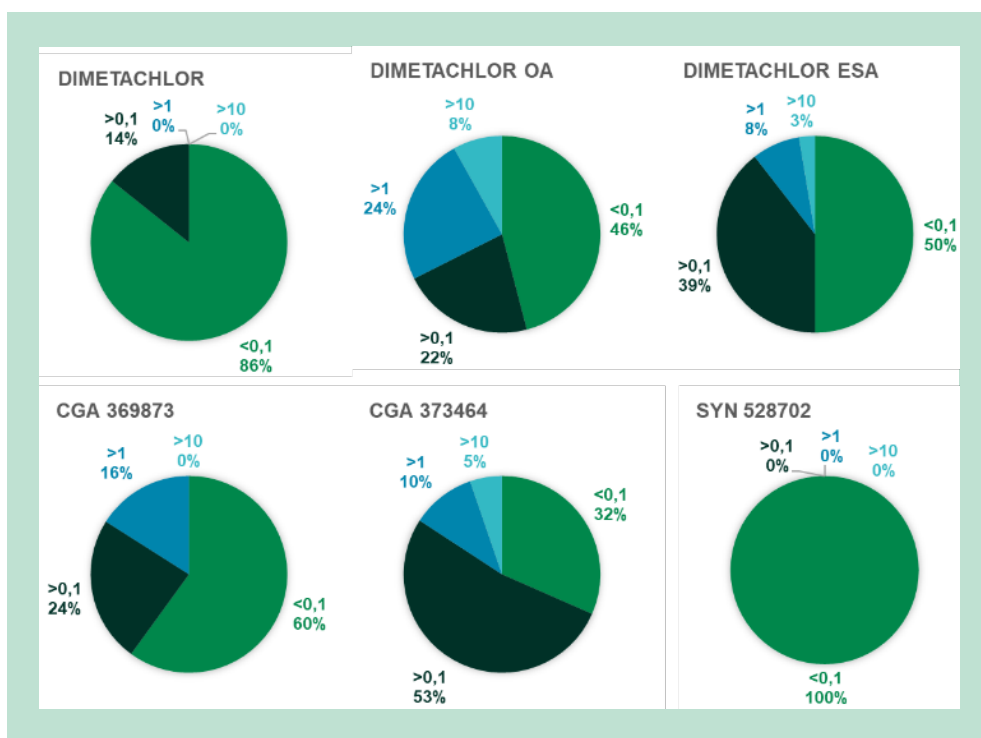
FIGUR 88. Phenoxy syrernes koncentrationsvariationer med dybden kategoriseret efter punktkildetyper. Rød linje indikerer Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie.

5.4 Dimethachlor

I datasættet for punktkildedata udarbejdet af GEUS, er der redegjort for 6 af dimethachlors nedbrydningsprodukter; dimethachlor ESA, dimethachlor OA, CGA369873, CGA3764, SYN528702 og SYN530561. SYN528702 er ikke påvist i nogle af de indhentede analyseprøver, hvorfor stoffet ikke indgår i den senere datahåndtering og tolkning.

Tabel 27 Antal gange dimethachlor og dets nedbrydningsprodukter er analyseret og påvist i grundvandet ved pesticidpunktkilder i alt, under $0,1 \mu\text{g/L}$, $\geq 0,1 \mu\text{g/L} < 1 \mu\text{g/L}$, $\geq 1 \mu\text{g/L} < 10 \mu\text{g/L}$ og $> 10 \mu\text{g/L}$. "Prøver i alt" angiver antallet af prøver i hele datasættet, hvor der er påvist dimethachlor og/eller dets nedbrydningsprodukter.

	Antal i alt		<0,1		>0,1		>1		>10	
	N	%	N	%	N	%	N	%	N	%
Dimethachlor	7	9	6	86	1	14	0	0	0	0
Dimethachlor OA	37	49	17	46	8	22	9	24	3	8
Dimethachlor ESA	38	51	19	50	15	39	3	8	1	3
CGA 369873	25	33	15	60	6	24	4	16	0	0
CGA 373464	19	25	6	32	10	53	2	11	1	5
SYN 528702	12	16	12	100	0	0	0	0	0	0
Prøver i alt	75									



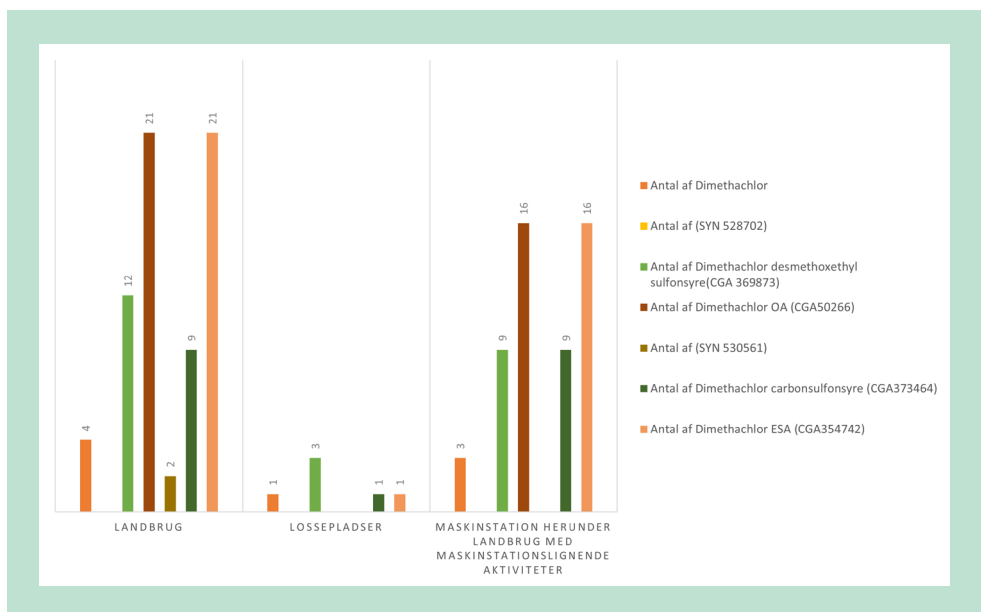
FIGUR 89. Lagkagediagrammer, der illustrerer koncentrationsfordelinger for dimetachlor og dets nedbrydningsprodukter.

Som det fremgår af Tabel 28 og Figur 90 er dimethachlor OA og dimethachlor ESA de hyppigst påviste nedbrydningsprodukter, efterfulgt af CGA369873 og CGA373463. Deres moderstof, dimethachlor, påvises kun enkelte gange.

Følgende punkter gør sig gældende i datasættet:

- Dimethachlor påvises i 7 prøver og er over 0,1 µg/L i én prøve.
- Dimethachlor OA og ESA påvises i omkring 50% af analyseprøverne og 50% og mere er over 0,1 µg/L. 32% af prøverne, hvori der er påvist dimethachlor OA, er over 1 µg/L. Dette tal er væsentligt mindre for dimethachlor ESA, hvor det kun er 11% af de prøver, der er påvist dimethachlor ESA i, som er over 1 µg/L.
- Ud af de 75 prøver, hvori der er påvist enten dimethachlor og/eller dets nedbrydningsprodukter påvises CGA369873 og CGA373464 hhv. 25 og 19 gange.

100% af de påviste koncentrationer af SYN528702 er under 0,1 µg/L, og stoffet er påvist 12 gange, hvilket er flere gange end dets moderstof, dimethachlor.

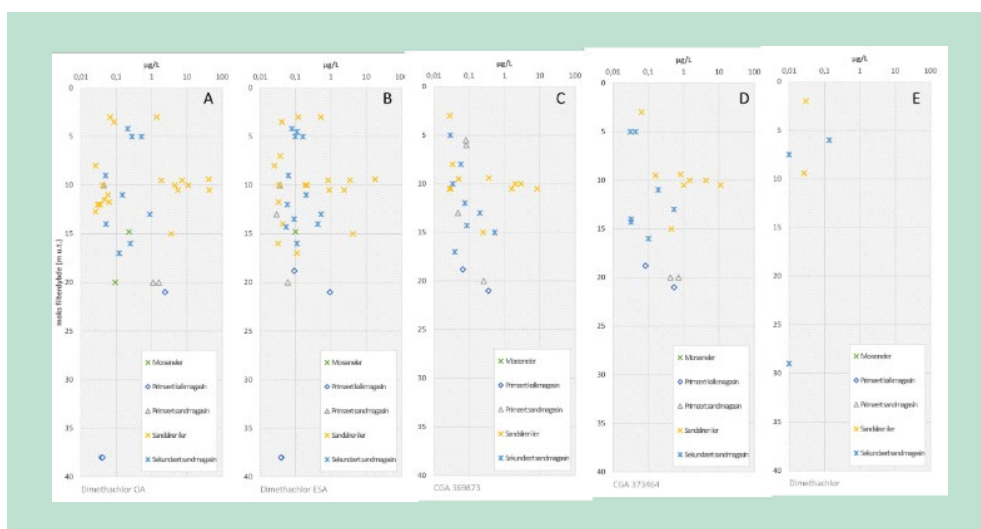


FIGUR 90. Antal gange dimethachlor og nedbrydningsprodukter heraf er påvist ved 3 forskellige branchetyper; landbrug, lossepladser og maskinstation.

Geologi

Moderstoffet dimethachlor er kun registreret påvist i 7 prøver, og kun én gang er dimethachlor påvist i koncentrationer over 0,1 µg/L og i en større dybde end 10 m u.t. (Figur 91E). Både dimethachlor OA, dimethachlor ESA, CGA369873 og CGA373464 har de højeste koncentrationer i sandslirer (Figur 91A-D). Dimethachlor OA påvises også i koncentrationer over 1 µg/L i de primære magasiner (Figur 91A) og både dimethachlor OA og ESA ses i næsten 40 m u.t.

Der er ikke megen viden om nedbrydningsprodukternes transport i jorden. Dog er både dimethachlor OA og ESA registreret med GUS-værdier på hhv. 8,5 og 4,05, som er mere end 4 gange højere end deres moderstof, hvilket vil sige, de har et væsentligt højere nedslivnings-potentiale end dimethachlor. Dette stemmer overens med den vertikale koncentrationsfordeling, der ses i graferne for stofferne (Figur 91A, B og E).

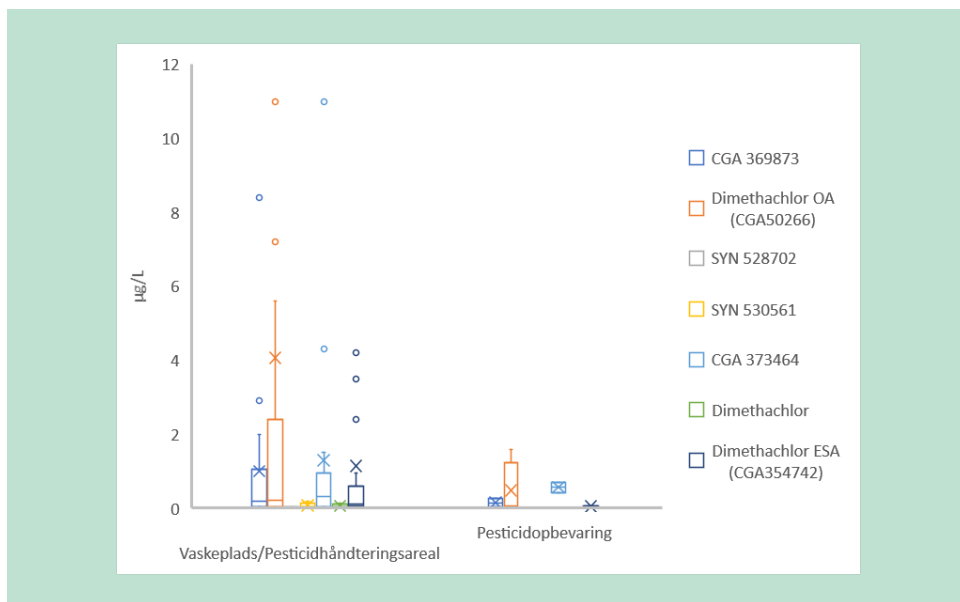


FIGUR 91. Dimethachlor og dets nedbrydningsprodukters koncentrationsvariationer med dybden kategoriseret efter geologi. A) Dimethachlor OA, B) Dimethachlor ESA, C) CGA369873, D) CGA373464 og E) Dimethachlor

Punktkilder

I Figur 92 ses et boksplot for koncentrationsvariationerne inddelt efter kildetyper. Her fremgår det, at stofferne generelt bliver påvist ved vaskepladser og pesticidhåndteringsarealer.

Ved vaskepladser og håndteringspladser påvises dimethachlor OA, CGA369873 og CGA373464 i det største koncentrationsspænd, med en middelværdi på hhv. omkring 4, 1 og 1.



FIGUR 92. Boksplot for koncentrationer af dimethachlor og nedbrydningsprodukter inddelt efter kildetype. Krydser angiver middelværdien. Øvre og nedre "hale" angiver placeringen af den fjerdedel af tallene der er hhv. højst og mindst. De nedre og øvre grænser for bok-sen er de 25'ende og 75'ende fraktiler i dataene.

Tolkning af data

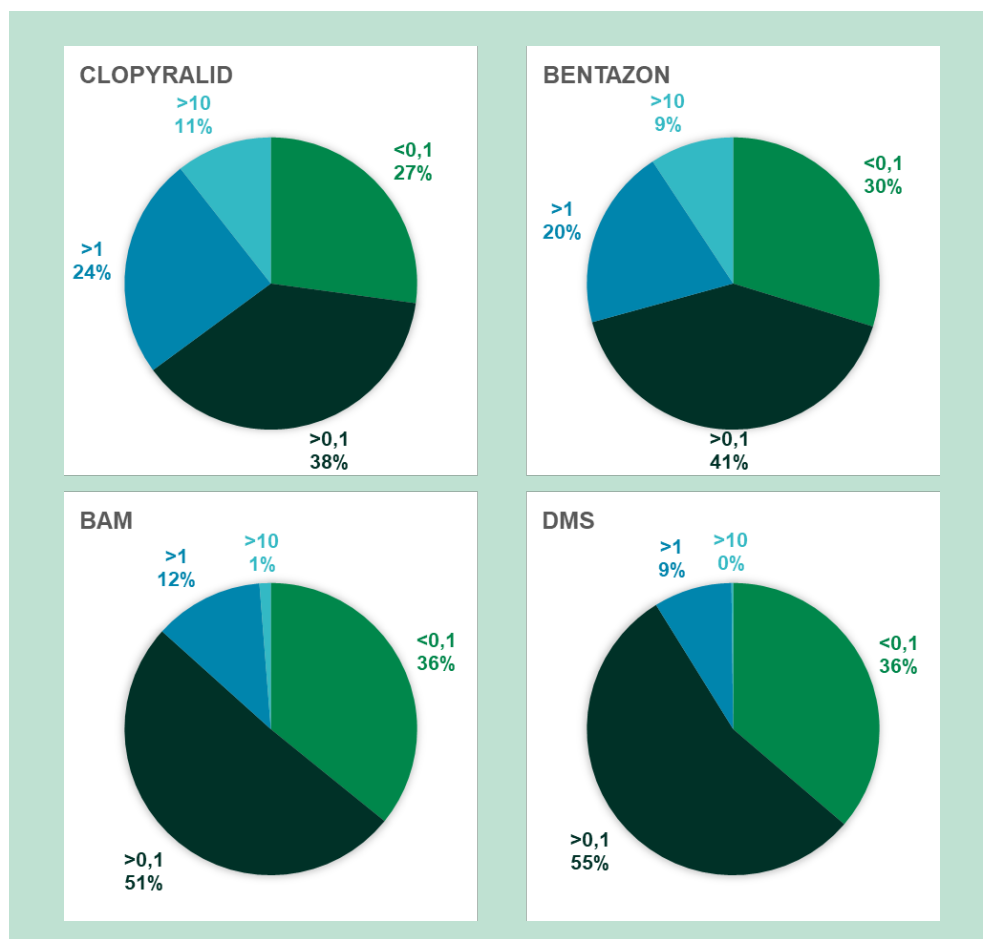
At dimethachlor kun påvises i 7 prøver vidner om, at stoffet har en hurtig nedbrydning, hvilket passer med de angivne halveringstider på 2-16 dage. Dimethachlor ESA og OA er de hyppigst påviste nedbrydningsprodukter over 0,1 µg/L blandt dimethachlor og dets nedbrydningsprodukter. Dette stemmer overens med, at nedbrydningsprodukterne er mere stabile end deres moderstof, og har en højere GUS-indeks, end dimethachlor, hvilket vil sige der er højere risiko for nedsivning. Denne observation kan også laves ud fra Figur93A-B, hvor det fremgår at dimethachlor OA og ESA bliver påvist i større dybde end de resterende nedbrydningsprodukter til dimethachlor.

5.5 Clopyralid, bentazon, BAM & DMS

I Tabel 29 er antallet af prøver, hvori der er påvist clopyralid, bentazon, BAM og/eller DMS, angivet. Her fremgår det, at BAM og DMS påvises i flest prøver (hhv. 39 og 43% af alle prøver), hvor clopyralid og bentazon påvises i 12-17% af alle prøver i datasættet. Det fremgår også af tallene i tabellen, at clopyralid og bentazon generelt påvises i højere koncentrationer end BAM og DMS i forhold til det antal prøver de indgår i. Dette er også illustreret i Figur 93.

Tabel 28 Antal gange clopyralid, bentazon, BAM og/eller DMS er analyseret og påvist i grundvandet ved pesticidpunktkilder i alt, under 0,1 µg/L, ≥ 0,1µg/L < 1µg/L, ≥ 1µg/L < 10µg/L og > 10µg/L. "Prøver i alt" angiver antallet af prøver i hele datasættet, hvor der er påvist phenoxysyrer og/eller deres nedbrydningsprodukter/urenheder.

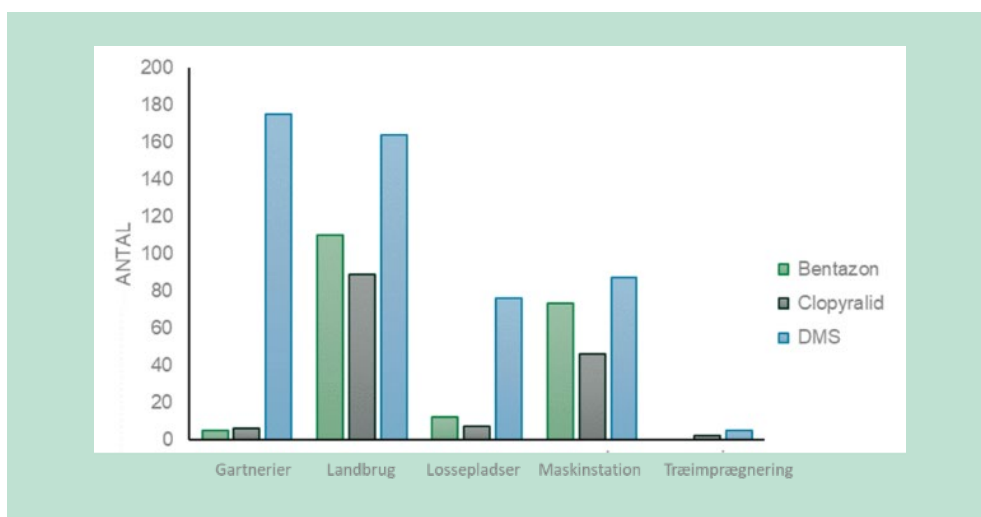
	I alt	%	<0,1	%	>0,1	%	>1	%	>10	%
Clopyralid	151	18	41	27	57	38	37	25	16	11
Bentazon	205	24	61	30	84	41	41	20	19	9
BAM	480	57	172	36	244	51	58	12	6	1
DMS	532	63	193	36	292	55	46	9	1	0
Prøver i alt	847									



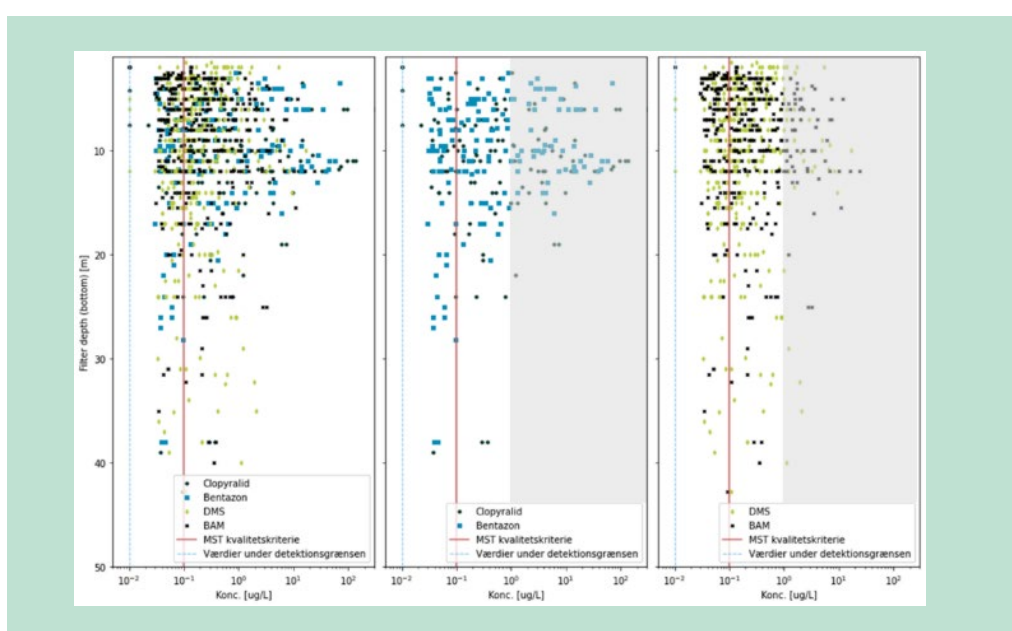
FIGUR 93. Lagkagediagrammer, der illustrerer koncentrationsfordelinger for clopyralid, bentazon, BAM og DMS.

Figur 94 viser fordelingen af prøver indeholdende clopyralid, bentazon, BAM og/eller DMS i branchetyperne gartnerier, landbrug, lossepladser, maskinstationer og erhverv der arbejder med træimprægnering og træbeskyttelse. Her fremgår det, at DMS påvises i flest prøver i alle 5 branche-typer. Clopyralid og bentazon har største hitrate ved landbrug og maskinstationer, men påvises også i op til hhv. 7 og 12 prøver ved lossepladser.

Ses der på den vertikale fordeling af stoffernes koncentrationsniveau (Figur 95), er fordelingen af clopyralid og bentazon meget sammenlignelig.

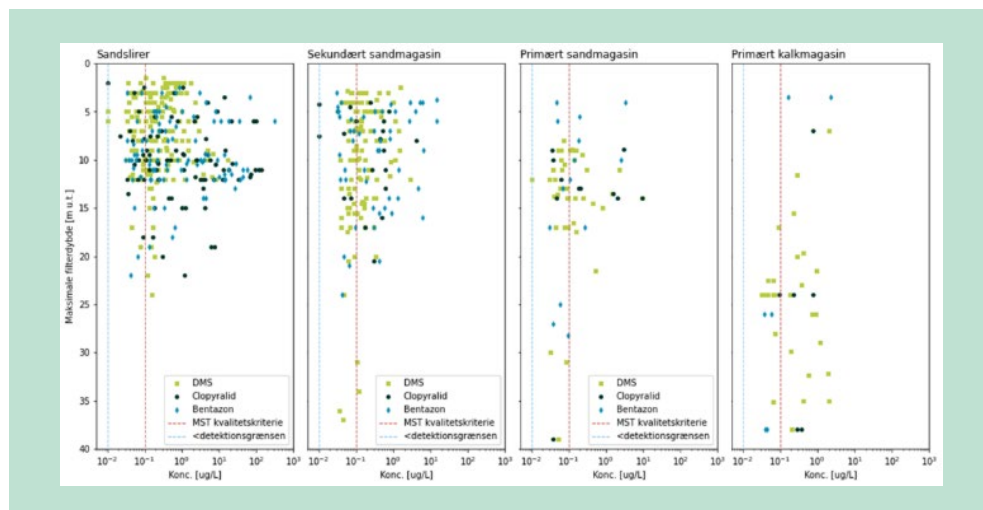


FIGUR 94. Antal gange bentazon, clopyralid og DMS er påvist ved forskellige branchetyper.



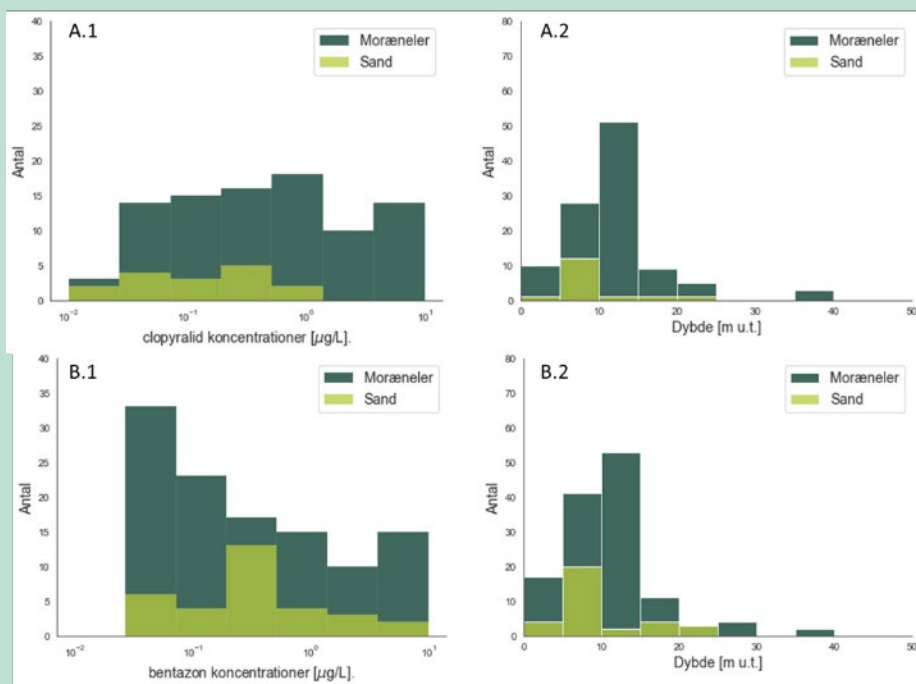
FIGUR 95. Den vertikale koncentrationsfordeling af clopyralid, bentazon, BAM og DMS. Grå markering: koncentrationer over 1 µg/L.

Geologi

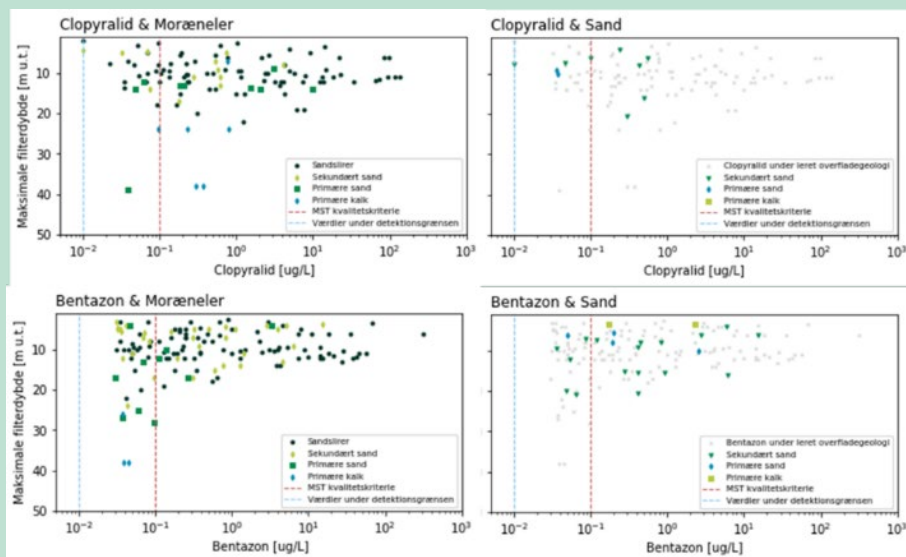


FIGUR 96. Den vertikale koncentrationsfordeling af bentazon, clopyralid, DMS og BAM inddelt efter hvilken geologi prøven er udtaget i

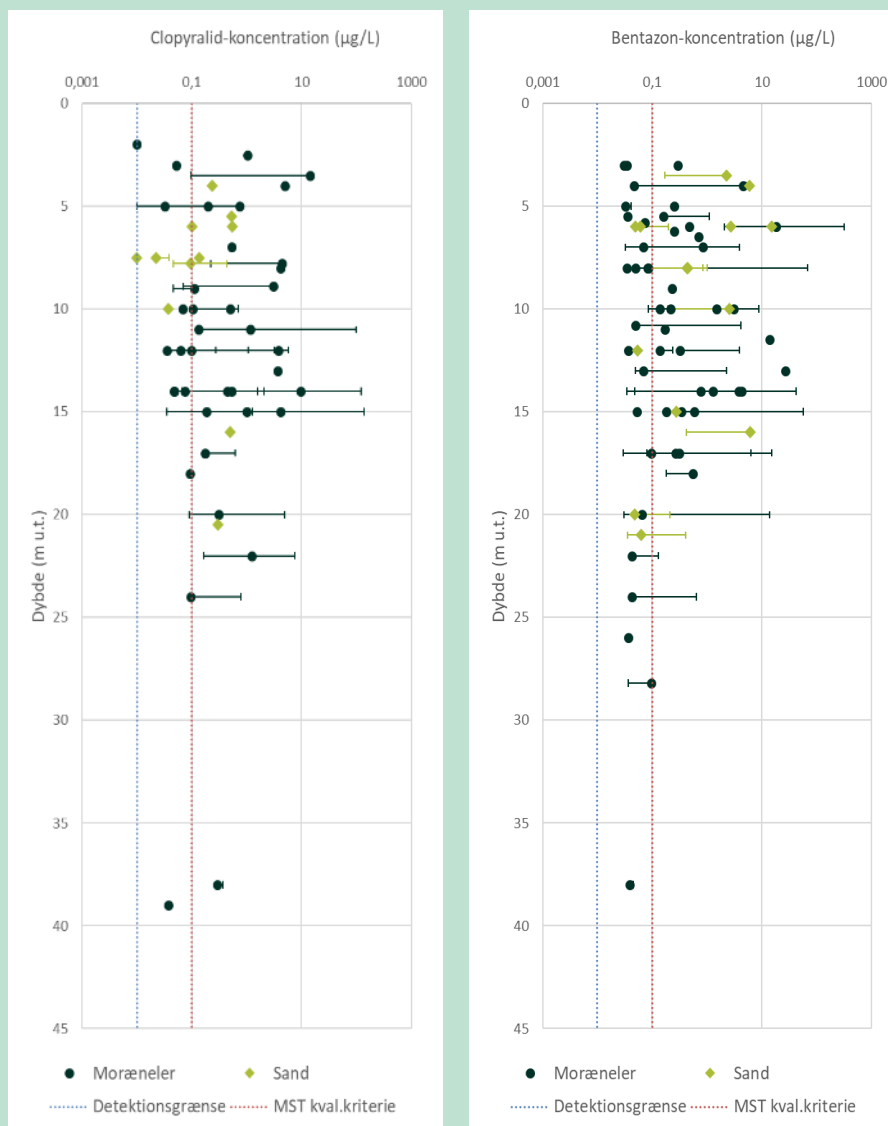
Som det fremgår af Figur 96 påvises clopyralid og bentazon hyppigst og i højere koncentrationer i større dybder, hvor overfladegeologien er moræneler sammenholdt med sandet overfladegeologi. På lokaliteter, hvor overfladegeologien er klassificeret som moræneler, ses der koncentrationsforskelle mellem clopyralid og bentazon i dybder større end 20 m u.t. Her påvises clopyralid i højere koncentrationer i kalkmagasiner i forhold til bentazon. Begge stoffer har haft ca. samme anvendelsesperiode, hvorfor forklaringen må ligge i stoffernes fysisk-kemiske egenskaber. Både clopyralid og bentazon fremstår som stabile både i aerobe og anaerobe miljøer, men ifølge i modsætning til clopyralid påvirkes bentazons sorptionsevne af pH og metaloxider, herunder f.eks. jernoxider (se Appendiks 2). Det vil sige at bentazons sorptionsevne er stigende med faldende pH. Dette kan være forklaringen på de lavere koncentrationer af bentazon i kalkmagasiner.



FIGUR 97. A.1 Fordelingen med clopyralid-koncentrationer ved en overfladegeologi, der er hhv. moræner og sand. A.2. Fordelingen af dybder, hvori der er påvist clopyralid ved overfladegeologi der er hhv. moræner og sand. B.1 Fordelingen med bentazon-koncentrationer ved en overfladegeologi, der er hhv. moræner og sand. B.2. Fordelingen af dybder, hvori der er påvist bentazon ved overfladegeologi der er hhv. moræner og sand.

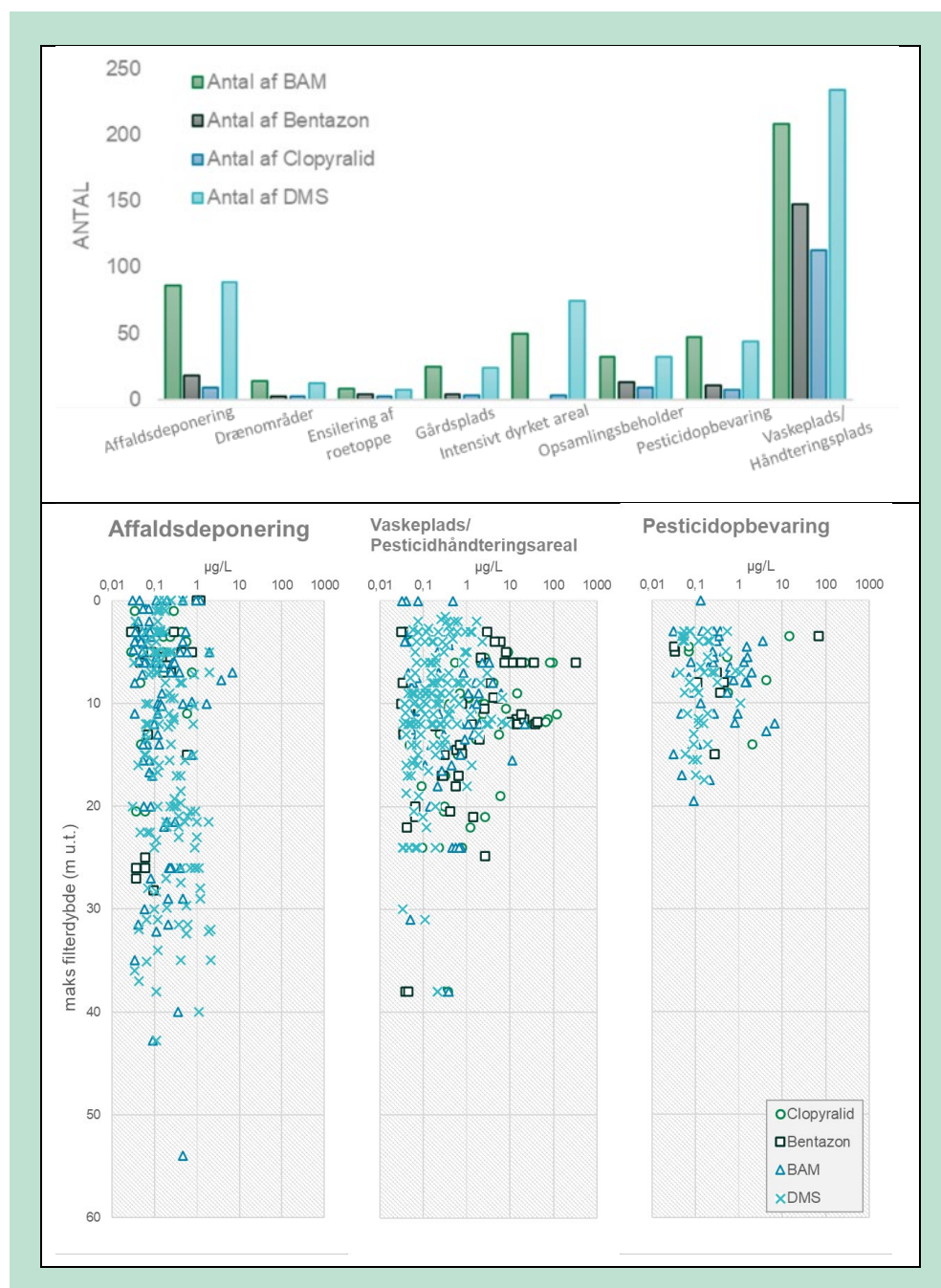


FIGUR 98. Den vertikale koncentrationsfordeling af clopyralid og bentazon i områder, hvor overfladegeologien er kategoriseret som værende moræner eller sand.



FIGUR 99. Analyser for clopyralid (venstre) og bentazon (højre) og koncentrationer påvist i mak-simale dybder for hver enkelt lokalitet er plottet. Horisontale linjer indikerer minimum og maksimum koncentrationer påvist i mindre dybde.

Punktkilder



FIGUR 100. Den vertikale koncentrationsfordeling af clopyralid, bentazon, BAM og DMS kategoriseret efter punktkildetype.

6. Referencer

Broholm Mette et al. (2004): Udbredelse og nedbrydning af chlorphenoxy-syre-pesticider i grundvandsmagasiner i Hedelandsområdet. ATV Vintermøde om jord- og grundvandsforurening, Vingstedcentret, 9. – 10. marts 2004

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

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

Klint K.E.S., Nilsson B., Trolborg L. and Jakobsen P.R. 2013: A Poly Morphological Concept for hydrogeological applications in heterogeneous glacial sediments. Hydrogeology Journal: Volume 21, Issue 6 (2013), Page 1247-1264

Lewis, K. A., Tzilivakis, J., Warner, D., & Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 22(4), 1050-1064. DOI: 10.1080/10807039.2015.1133242.

Melsbach, A., Torrentó, C., Ponsin, V., Bolotin, J., Lachat, L., Prasuhn, V., . . . Elsner, M. (2020). Dual-Element Isotope Analysis of Desphenyl chloridazon to Investigate Its Environmental Fate in a Systematic Field Study: A Long-Term Lysimeter Experiment. Environmental science and technology 54. ACS Publications.

Miljøstyrelsen 2022a Skelnen mellem pesticid kilder Miljøprojekt nr. 2200, Marts 2022

PPDB. (12. April 2021). PPDB Database. Hentet fra <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/239.htm#none>

Reitzel, L.A., Ledin, A., Bjerg, P.L., 2003, Nedbrydningsprodukter som dokumentation af naturlig nedbrydning i forurenede grundvand, *Miljø og Ressourcer DTU, ATV Møde, 4.-5. marts 2003*.

Schuhmann, A., Gans, O., Weiss, S., Fank, J., Klammler, G., Haberhauer, G., & Gerzabek, M. H. (2016). A long-term lysimeter experiment to investigate the environmental dispersion of the herbicide chloridazon and its metabolites—comparison of lysimeter types. Soils Sediments 16. Springer.

Appendiks 2. Cases

1. Indledning

I det følgende vil kendte, danske pesticidesager, der er relevante for projektet, gennemgås. De forskellige pesticidesager (ref. "Cases" i det følgende) er udvalgt efter følgende kriterier:

- Mindst 3 stoffer skal være påvist, og gerne i koncentrationer over 5 µg/L. Alternativt over 1 µg/L,
- Der skal på lokaliteten være filtre i forskellige dybder,
- Jo tættere borerer står, desto bedre,
- Der skal gerne være borerer, der er filtersat i både den umættede zone og i det underliggende magasin,
- Analyseresultater for jordprøver og porevandsprøver er en fordel.

Udover de oplyste punkter, er det en fordel, hvis den udvalgte lokalitet har en geologisk karakterisering for området, samt mulighed for supplerende prøver/borerer og villighed for at betale for evt. supplerende analyser.

I alt er 19 forskellige cases gennemgået hvor 2 er fra Region Nordjylland, 2 er fra Region Hovedstaden, 5 er fra Region Sjælland, 8 er fra Region Syddanmark og 2 er fra Region Midtjylland.

Ud af de 19 cases er 12 gået videre som kandidater til modelleringsarbejde.

Til udvælgelse af cases til viderebehandling blev følgende punkter besvaret

- Hvad er interessant for denne case
- Hvilke undersøgelsesaktiviteter har der været på ejendom
- Baggrundshistorik (f.eks. driftsperiode)
- Hvilke kildeområder
- Hvilke stoffer i grundvandsprøver over 5 µg/L?
- Er der tætliggende filtre i forskellige dybder?
- Hvad er geologien på lokaliteten
- Er der filtre filtersat i umættet zone og underliggende grundvandsmagasin?
- Er der jordprøver?
- Er der porevandsprøver?
- Geologisk/hydrogeologisk karakterisering

I de følgende afsnit vil der være en kort gennemgang af de cases, der enten er udvalgt til scenariemodellering eller som inddrages i hovedrapporten. Alle dokumenter og informationer er indsendt fra regionerne eller regionernes rådgivere. Cases er beskrevet her i forskellige detaljeringsniveauer, afhængigt af i hvor stor grad den enkelte case er indgået i modelleringsarbejdet.

Tabel 29 Tabeloversigt over alle lokaliteter, samt hvilke der er udvalgt til videre modellering. Lokaliteter udvalgt til modellering er markeret med fed. Lokalitetens adresse er ikke helt synlig for at anonymisere lokaliteten. *RN: Region Nordjylland, RM: Region Midtjylland, RSyd: Region Syddanmark, RSj: Region Sjælland, RH: Region Hovedstaden.*

Region	Case	Kilder	Hvilke stoffer? (ug/L)
RN	LilleXXX	Maskinstation (1948-2005)	Phenoxysyrer, CLZ, DPC, Glyphosat, AMPA, Isoproturon, Dinoseb
RN	FlyvXXX	Vaskeplads	DPC, BAM, Simazin, Monuron
RM	VolduumXXX	Vaskeplads	Dichlorprop, 4-CPP (2,6-DCPP, MCP, Clopyralid, TFA)
RM	FløjXXX	Vaskeplads	
RSyd	GullesXXX	Vaskeplads	DPC, MDPC, DMS, fluroxpyr, BAM
RSyd	HvenXXX	Kompostoplæg	DMS, Mechlorprop, BAM, DPC, Metalaxyl, 1,2,4-triazol
RSyd	SkovXXX	Vaskeplads, påfyldningsplads, oplæg	MCP, 2,6-MCP, MCPA, 2,6-DCPP, 4-CPP, Bentazon, copyralid, 2,4-D
RSyd	LibaXXX	Vaskeplads	Dichlorprop, Mechlorprop og 2,6-DCPP, 4-CPP
RSyd	VestXXX	Vaskeplads	Bentazon, MCP, 4-CPP
RSyd	VolderXXX	Vaskeplads	DPC, BAM, Diuron
RSj	PræsteXXX	Vaskeplads	Bentazon, phenoxysyrer, DPC, CLZ, (glyphosat, AMPA)
RSj	KirkeXXX	Møddingsplads	Bentazon, DPC, MDPC, phenoxysyrer
RSj	ØstkildXXX	Maskinstation, mødding, vaskeplads	Bentazon, phenoxysyrer, DPC, CLZ, Clopyralid, glyphosat, AMPA, BAM mfl.
RSj	BøgeXXX	Vaskeplads, mødding, amskinhal	Dimethachlors ned., MCP, (bentazon, clopyralid)
RSj	SlimXXX	Mødding	DPC, Phenoxysyrer
RH	MarXXX	Vaskeplads + mødding	Dichlorprop, MCP, bentazon, zolin
RH	FlintXXX	Vaskeplads	MCP, dichlorprop, bentazon, AMPA, isoproturon

2. Cases fra Region Nordjylland

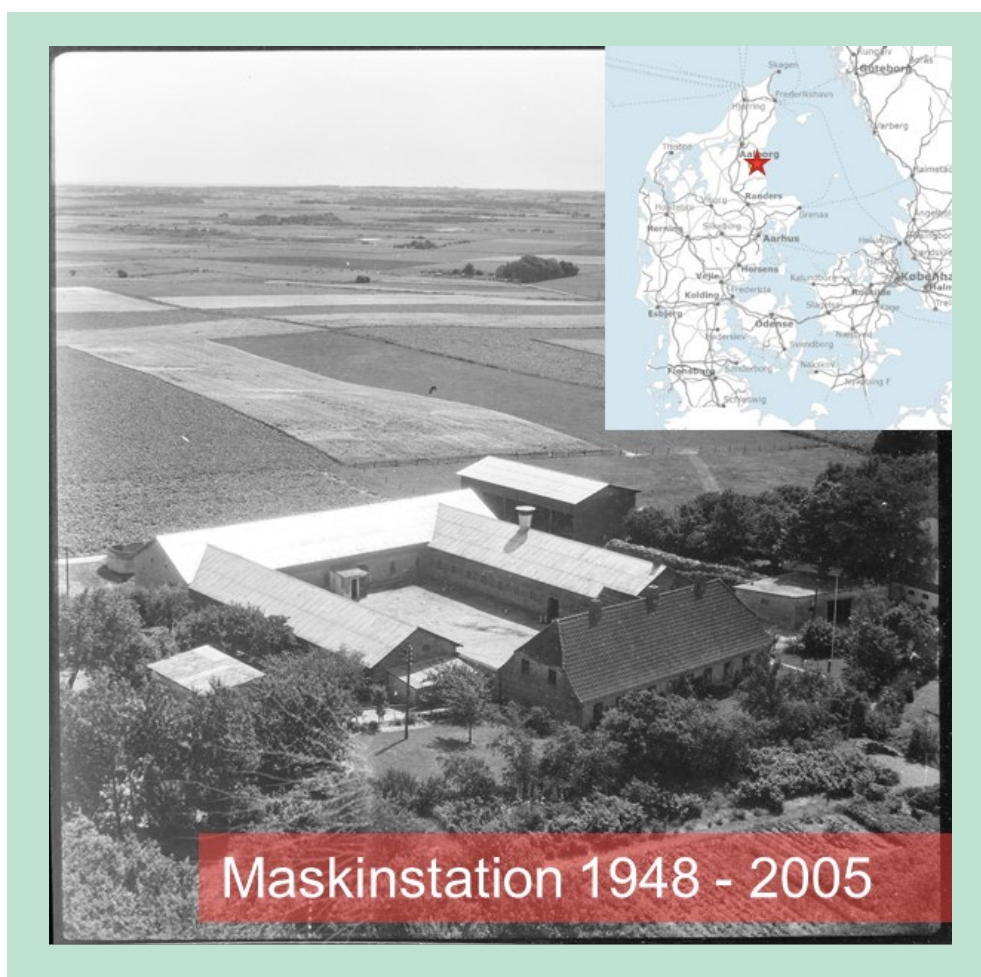
Fra Region Nordjylland er der gennemgået to lokaliteter.

Case	Kilder	Hvilke stoffer? (ug/L)	Maks dybde detekteret stoffer (over detektionsgrænse)	Hvilke stoffer er påvist i maks dybde (rød: >gvk, grøn: <gvk)
LilleXXX	Maskinstation (1948-2005)	Phenoxysyrer, CLZ, DPC, Glyphosat, AMPA, Isoproturon, Dinoseb	10,5	MCCP, 4-CPP
FlyvXXX	Vaskeplads	DPC, BAM, Simazin, Monuron	23	MDPC, DMS

Lokalitet LilleXXX er gennemgået i flere detaljer, idet den vurderes mere relevant for projektet og var kandidat til modellering.

2.1 Lokalitet LilleXXX

Lokaliteten ligger i Nordjylland, og har i perioden fra 1948 til 2005 været benyttet til maskinstation. På ejendommen er der konstateret indhold med phenoxysyrer (MCCP, 4-CPP og 2,6-DCPP), CLZ, DPC, bentazon i grundvandet over grundvandskvalitetskriteriet i forskellige dybder under en stadig ukendt kilde



FIGUR 101. Placering af Case 1 samt historisk foto fra 1958 (Det Kgl. Bibliotek).

Der har på ejendommen lavet en orienterende undersøgelse ved Nordjylland Amt i 1997-1998, en indledende forureningsundersøgelse i 2015 og senere end udvidet forureningsundersøgelse i 2021 ved Region Nordjylland. Under den sidste undersøgelse blev der udført 29 boringer til mellem 4,0 og 20 m u.t. Fra borerne blev der udtaget i alt 47 grundvandsprøver til analyse for pesticider. Der blev også udtaget en drikkevandsprøve fra den nærliggende boring DGU42.608 ligeledes til analyse for pesticider.

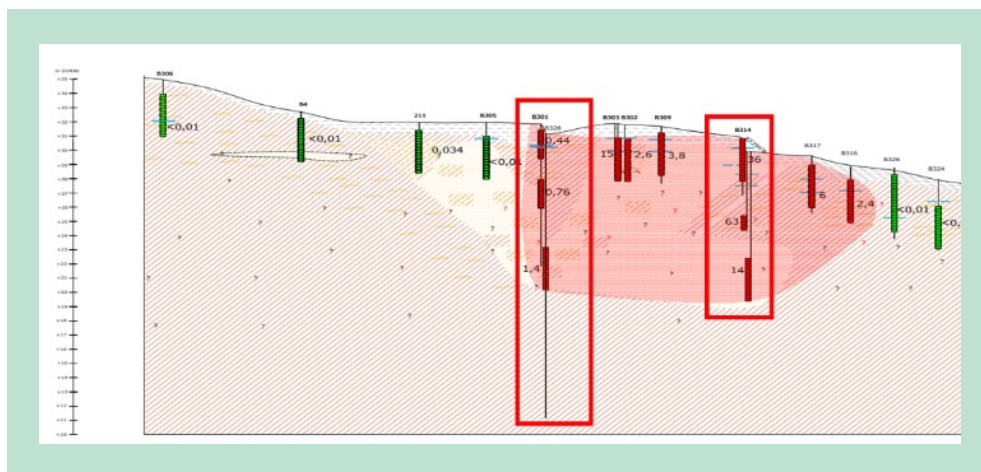
Geologi og hydrogeologi

Geologien for området består af et morænelandskab og lokalt på lokaliteten er der et sandlag ned til 10,5, hvorefter der kommer et beskyttende lerlag til grundvandsressourcen, som består af kalk. Der indvindes fra kalkmagasinet.

I forbindelse med den videregående undersøgelse er der lavet synkronpejlerunde i det terrænnære grundvand. Der er truffet terrænnært grundvand ca. 1 m u.t., og grundvandet vurderes at være sammenhængende. Strømningsretningen i det terrænnære vurderes at være orienteret mod sydøst med en forholdsvis stejl gradient (ca. 3,7 %). Det primære grundvand er spændt, og grundvandspotentiallet ligger 25 m u.t. Strømningsretningen vurderes at være øst/sydøst. Lokaliteten er beliggende i indvindingsoplandet i Lille Brøndum Vandværk, der er beliggende ca. 90 m mod vestsydvest og lokalt påvirker indvindingen sandsynligvis grundvandsstrømningen. Der vurderes at være en nedadrettet gradient fra det øvre sekundære grundvandsmagasin til det primære magasin i området

Fokusområde

I forbindelse med dette teknologiudviklingsprojekt er der være fokus på 2 områder, hvor der er udtaget vandprøver i flere dybdeintervaller i tætliggende filtre. Der er ved begge områder påvist indhold med phenoxysyrer samt chloridazon og nedbrydningsproduktet DPC. Det første område er en tidligere vaskeplads, hvorved der er påvist MCPP, 4-CPP, CLZ, DPC og bentazon i 3 forskellige filterdybder (0,5-2,5 m u.t., 4-6 m u.t. og 8-11 m u.t.) med koncentrationer over grundvandskvalitetskriteriet. Det andet område er en ukendt kildeplads, men her er der påvist høje koncentrationer af flere phenoxysyrer samt chloridazon og nedbrydningsprodukter i 3 filterintervaller (0-3, 4,5-5,5 og 7,5-10,5 m u.t.).

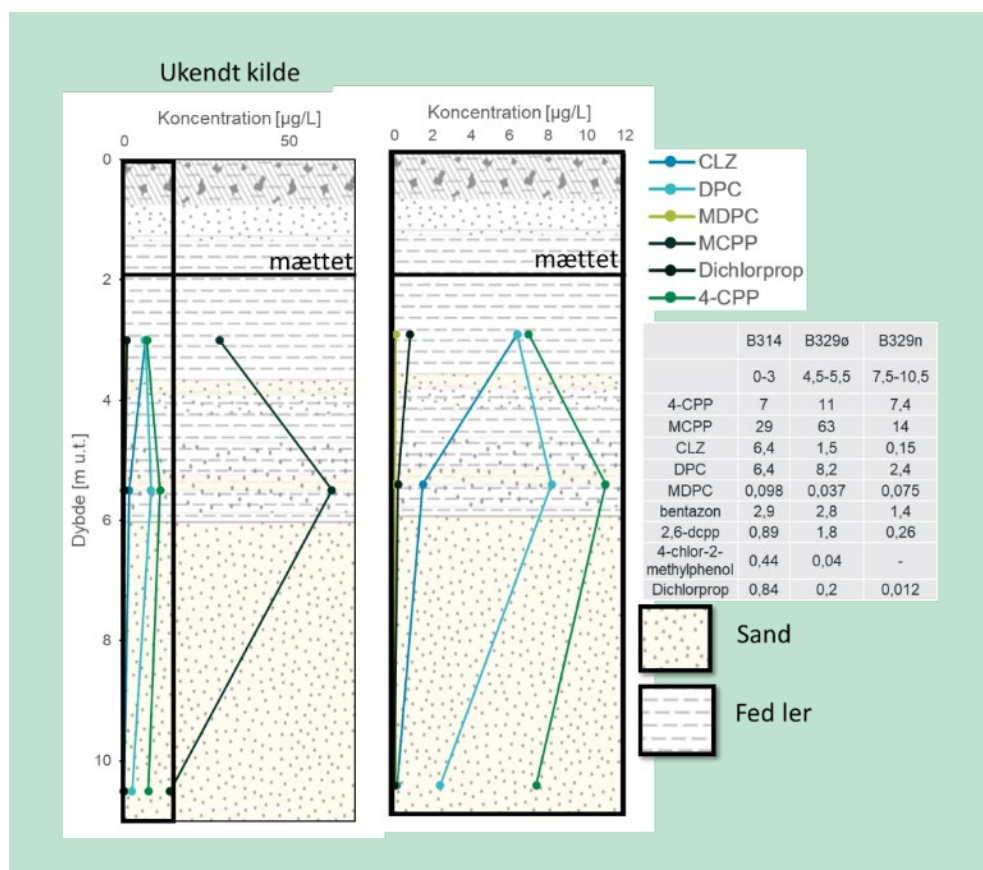


FIGUR 102. Områder, der er udvalgt som fokusområder til projektet, er markeret med en rød boks.

Som det fremgår af Tabel 31 er der ved den ukendte kilde påvist koncentrationer op til 630 gange over grundvandskvalitetskriteriet. Ses der på fordelingen af stofferne med dybden, fremgår det, at de højeste koncentrationer med MCPP findes i en sandlinse 5,5 m u.t., her-næst er koncentrationerne faldende til 14 µg/L i 10,5 m u.t. Den samme tendens ses for 4-CPP, chloridazon og DPC, dog i meget lavere koncentrationer, hvor dichlorprop falder i koncentration mellem 3 m u.t. og 4,5 m u.t.

Tabel 30 Påviste pesticidkoncentrationer i grundvand

			4-CPP	MCPP	CLZ	DPC	MDPC	benta-zon	2,6-DCPP	2-CPP	Dichlor-prop
Ukendt kilde (tæt på vaskeplads)											
B314	0-3	2017	18	36	10	17		4,2	0,18	-	-
B314	0-3	2021	7	29	6,4	6,4	0,1	2,9	0,9	-	0,8
B329ø	4,5-5,5	2021	11	63	1,5	8,2	0,04	2,8	1,8	11	0,2
B329n	7,5-10,5	2021	7,4	14	0,15	2,4	0,08	1,4	0,3	7,1	0,01
Vaskeplads											
B301ø	0,5-2,5		0,06	0,44	0,12	0,5		0,01			
B301n	4-6		0,4	0,76	0,21	0,8		0,02			
B328	8-11		0,06	1,4	0	0,8		0			



FIGUR 103. Koncentrationer med dybden på det ukendte kildeareal samt tolket geologi i området. Venstre: x-akse fra 0 til 70 µg/L. Højre: x-akse fra 0-12 µg/L.

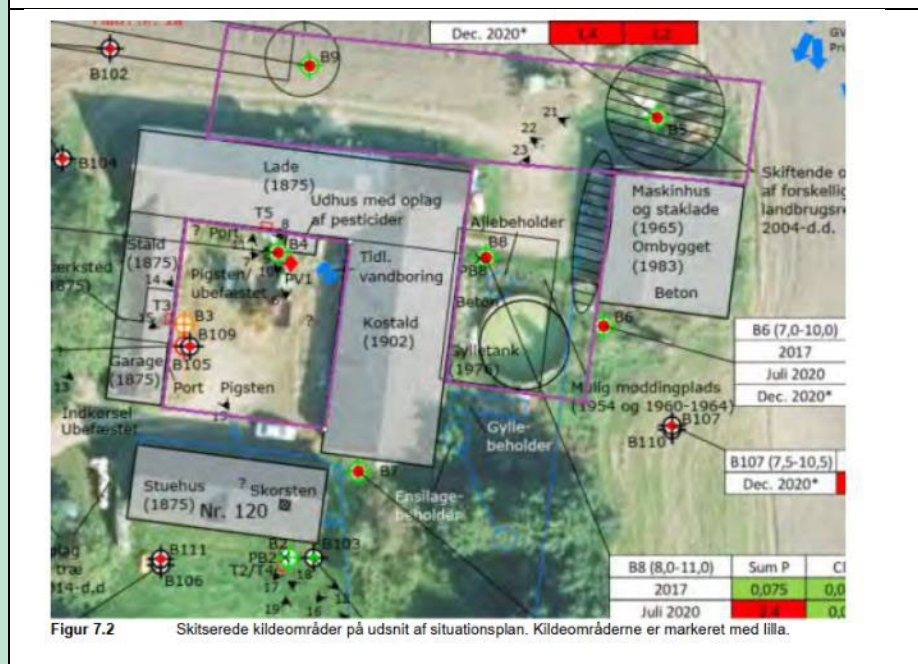
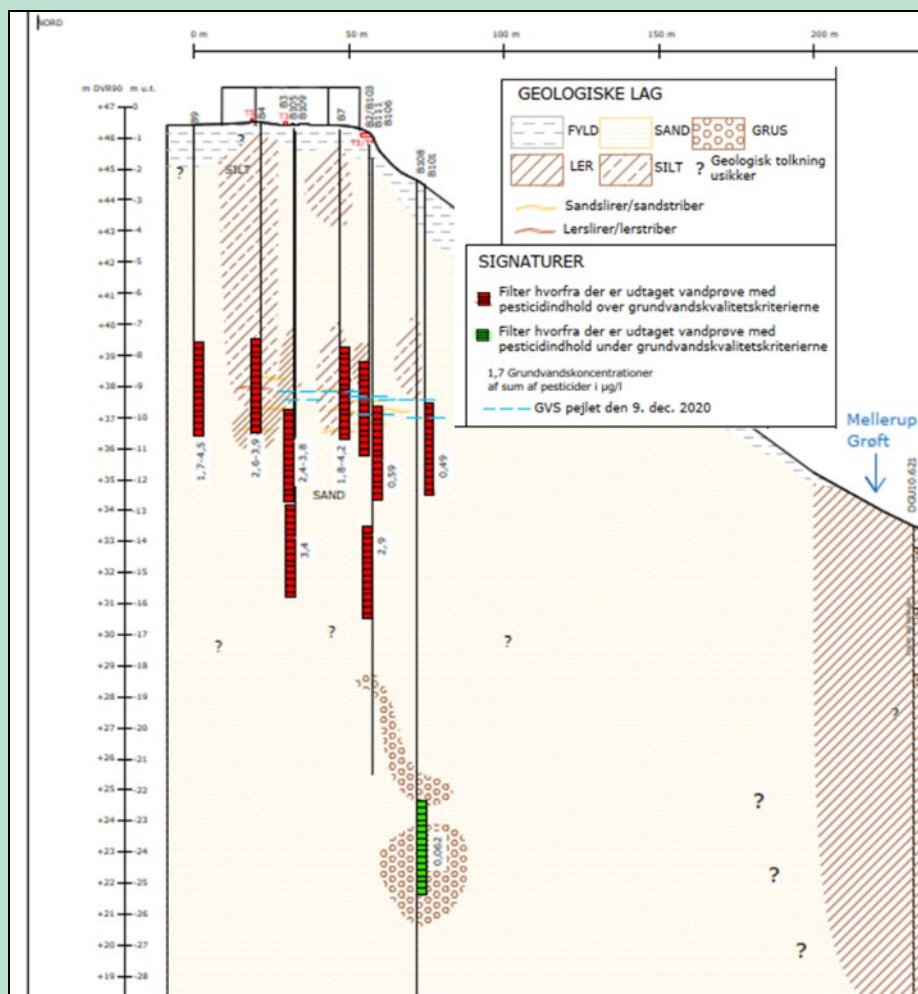
Både MCP og 4-CPP har højeste koncentrationer i en fed ler. Koncentrationerne er faldende ned til grundvandsmagasinet, som består af sand. Der er kun lave koncentrationer af dichlorprop i det terrænnære grundvand (0,2- 0,8 µg/L), men samme mønster ses også for dichlorprop.

2.2 Lokaltet FlyvXXX

Lokaliteten er beliggende i Jerslev og der været drevet landbrug siden 1875. Der er udført indledende og videregående undersøgelser. Det højeste sum af pesticider er konstateret ved en tidligere møddingsplads. De primære forureningskomponenter, som er konstateret i højeste koncentrationer, er chloridazon-desphenyl, DMS, simazin og til dels også monuron. Desuden er der truffet indhold større end 0,3 µg/L af pesticiderne BAM, diflufenican, atrazin og nedbrydningsprodukterne desisopropylatrazin, desethyl hydroxy-atrazin og hydroxy-atrazin.

Geologien på lokaliteten svarer til typologi 3, hvor sandmagasinet træffes allerede 1-2 meter under terræn, men en stor umættet zone. Vandspejlet er ca. 10 m.

En konceptuel model for lokaliteten, situationsplan, samt tabel med nøgleresultater kan ses i Figur 104.



FIGUR 104. Konceptuel model og situationsplan for FlyXXX med angivelse af pesticidfund. Kilde: Rapport fra Region Nordjylland og DMR 2022.

3. Region Midtjylland

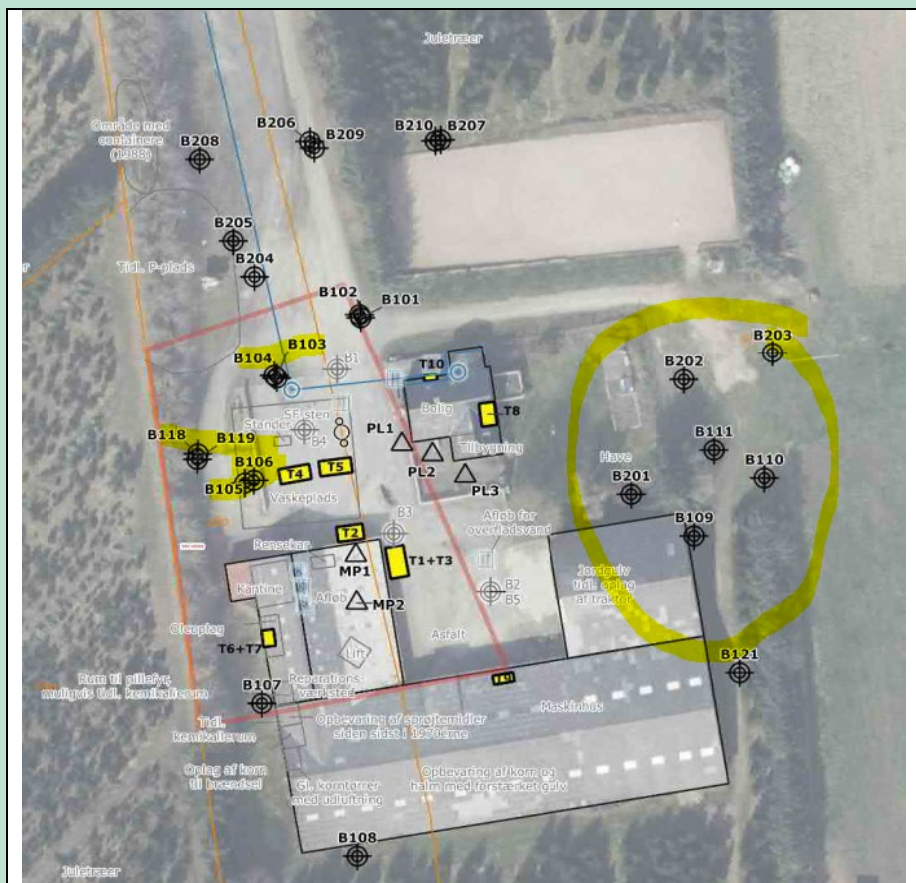
Fra Region Midtjylland er der gennemgået to lokaliteter. Ingen af lokaliteterne blev valgt til scenariemodellering, hvorfor der her kun gives få detaljer.

Case	Kilder	mindst 3 stoffer over 5ug/L?	mindst 3 stoffer over 1 ug/L?	Hvilke stoffer? (ug/L)	Maks dybde detekteret stoffer (over detektionsgrænse)	Hvilke stoffer er påvist i maks dybde (rød: >gvk, grøn: <gvk)
Voldum XXX	Vaskeplads	Ja, men ikke relevant	Ja	Dichlorprop, 4-CPP (2,6-DCPP, MCP, Clopyralid, TFA)	8	4-CPP
FløjXXX	Vaskeplads				24	bentazon, dichlorprop

3.1 Lokalitet VoldumXXX

På lokaliteten har der været maskinstation med værksted i perioden 1951-2022. Der er udført indledende undersøgelser i 2012 og videregående undersøgelser i 2021-2022. Der er konstateret forurening ved vaskepladsen og ved en ukendt punktkilde. Der er konstateret høje koncentrationer af phenoxysyrer (dichlorprop) i de kort borer tilknyttet sekundære grundvand i sandlinser med op til 54 µg/l dichlorprop og 7,4 DPC. I de dybe borer er der kun konstateret spor af dichlorprop i 23,5 µg/l.

En oversigt over fund og situationsplan for lokaliteten ses i nedenstående figur



Tabel 5.8: Data for pesticidanalyser (Agrolab) for grundvandsprøver.

Bilag 5: Data for pesticidanalyser (Agrolab og grundvandsprøver)								
Målepunkt	Filtreinterval (m u.d.)	Tidspunkt	Antal pesticider i Agrolabpakken	SUM pesticider (µg/l)	Antal pesticider, der overskrider COT for enkeltstoffer	Tre højeste overskridelser for enkeltstoffer (x kritisk)		
Korte filtre								
B101	5,0-7,0	Aug. 2019	235	5,7	9	33 x 4-CPP	4,4 x alachlor ethane sulfonate	3,7 Dimethachlor ESA
B102	1,0-3,0	Aug. 2019	235	2	7	6,9 x 4-CPP	3,7 x diclofopid	1,4 x desmethy-chloridazon
B103	7,0-9,0	Aug. 2019	235	7,5	3	68 x 4-CPP	3,4 x 2,6-DDCP	1,1 x dichlorprop
		Sept. 2021	272	5,9	3	47 x 4-CPP	5,1 x 2,6-DDCP	1,2 TFA
B104	1,0-3,0	Aug. 2019	235	2,5	10	5,3 x hydroxyatrazin	3,5 x diclofopid	2,4 x isoproturon
B105	3,5-5,5	Aug. 2019	235	0,99	3	5,1 x MCPA	2,4 x alachlor	1,1 x dithiocarbamate
		Sept. 2021	272	0,77	2	3,6 x MCPA	3,5 x TFA	-
B106	1,0-2,5	Aug. 2019	235	18	14	100 x dichlorprop	76 x MCPA	17 x 2,6-DDCP
		Sept. 2021	272	3,4	9	10,3 x TFA	4,1 x alachlor	2,9 x hydroxyatrazin
B107	1,0-3,0	Aug. 2019	235	0,4	1	3,0 x dithiocarbamate	-	-
B108	1,0-3,0	Aug. 2019	235	0,099	0	-	-	-
B109	4,5-6,5	Aug. 2019	235	5,7	1	76 x desmethy-chloridazon	-	-
		Sept. 2021	272	3,4	2	30 x desmethy-chloridazon	3,6 x dithiocarbamate	-
B110	4,0-6,0	Nov. 2019	235	0,29	2	1,4 x dithiocarbamate	1,3 x desmethy-chloridazon	-
B111	4,0-6,0	Nov. 2019	235	7,9	2	49 x dichlorprop	21 x desmethy-chloridazon	5,4 x MCPA
B112	1,5-3,5	Nov. 2019	235	0,39	1	5,6 x dithiocarbamate	-	-
B113	3,0-5,0	Nov. 2019	235	0,14	1	1,4 x desmethy-chloridazon	-	-
B116	4,3-6,3	Nov. 2019	235	0,54	2	1,6 x dithiocarbamate	1,5 x desmethy-chloridazon	-
B118	1,5-3,5	Nov. 2019	235	0,068	0	-	-	-
B119	6,0-8,0	Nov. 2019	235	0,24	1	2,1 x 4-CPP	-	-
B121	3,5-5,5	Nov. 2019	235	0,86	1	6,5 x dithiocarbamate	-	-
B201	4-6	Sept. 2021	272	29	8	130 x dichlorprop	74 x desmethy-chloridazon	66 x 4-CPP
B202	3,8-5,8	Sept. 2021	272	67	7	340 x dichlorprop	33 x 2,6-DDCP	39 x 4-CPP
B203	3,8-5,8	Sept. 2021	272	5	4	36 x desmethy-chloridazon	4,8 x dichlorprop	3,5 x TFA
B204	5-7	Sept. 2021	272	2,3	5	7,1 x TFA	5,5 x 4-CPP	3,5 x alachlor ethane sulfonate
B206	3,7-5,7	Sept. 2021	272	14	13	20 x bentazon	18 x elektor oxenilic acid (og 16 andre chloracetonider)	16 x dichlorprop
B207	3,8-5,8	Sept. 2021	272	4,3	8	11 x 4-CPP	8,3 x bentazon	6,6 x TFA
B208	5-8	Sept. 2021	272	2,7	4	14 x bentazon	4,4 x dithiocarbamate	4,2 x TFA
Dybte filtre								
B113	12,0-14,0	Nov. 2019	235	0,14	1	1,4 x dithiocarbamate	-	-
B114	17,0-20,0	Nov. 2019	235	0,2	1	2,0 x dithiocarbamate	-	-
B117	18,3-20,3	Nov. 2019	235	1,6	0	-	-	-
B205	21,5-23,5	Sept. 2021	272	0,59	1	5,3 x dithiocarbamate	-	-
B209	19-22	Sept. 2021	272	2,3	1	21 x dithiocarbamate	-	-
B210	17-20	Sept. 2021	272	0,71	1	4,8 x dithiocarbamate	-	-

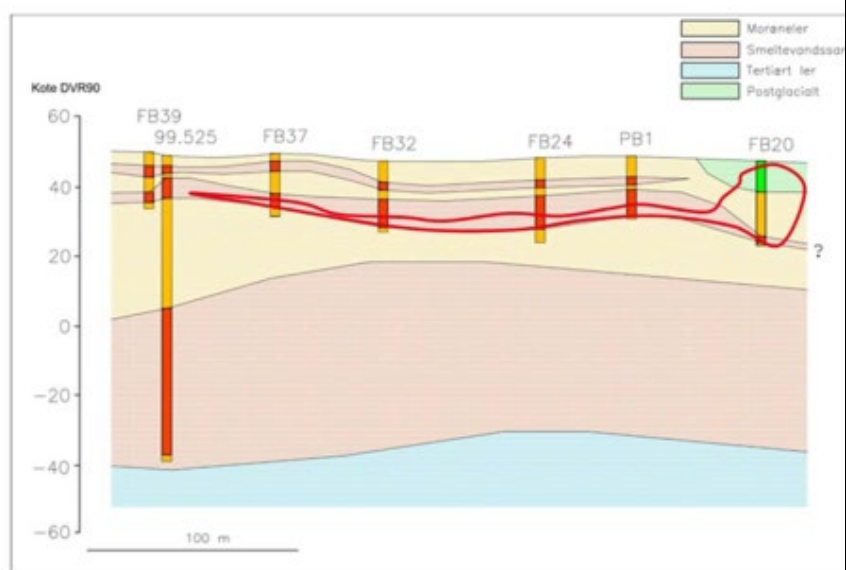
Rhizotomiser
Chloracetamider
TFA var ikke med i Agrolab-pakken i 2019-2020. Der er set bort fra overskridelse for saccharin (sukkerstof), påvist i to prøver.

FIGUR 105. Situationsplan og vigtigste resultater på lokaliteten (Kilde: Rapport fra Region Midtjylland og DMR 2022)

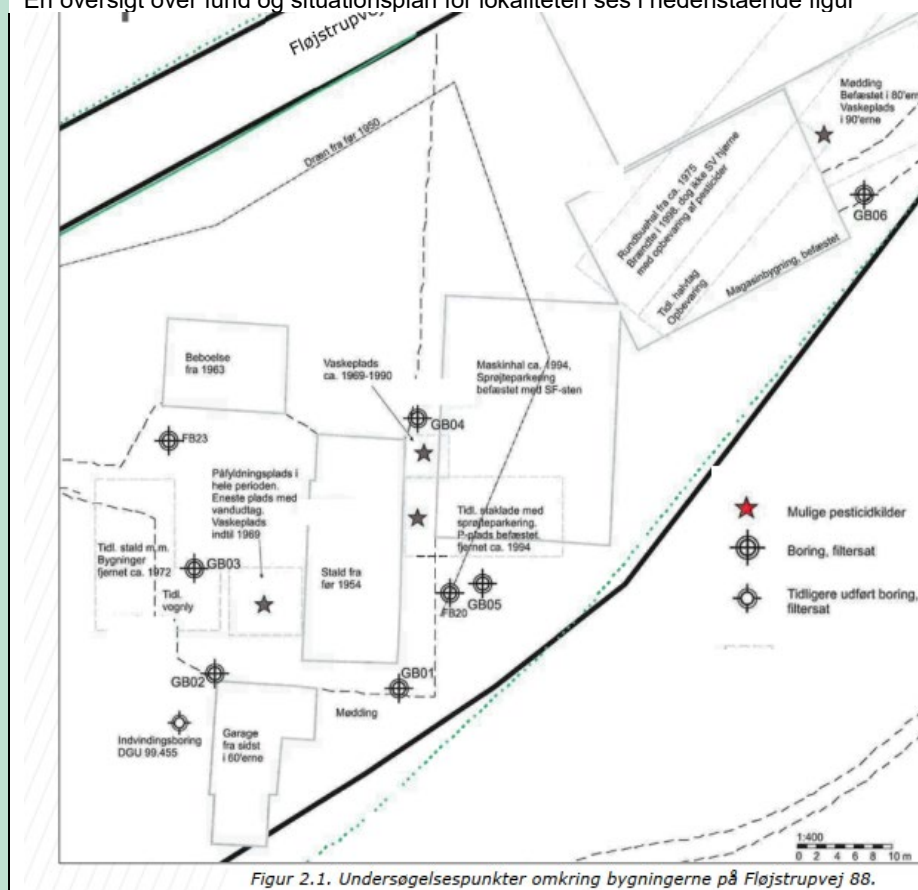
3.2 Lokalitet FløjXXX

På lokaliteten har der været landbrug frem til 1969. Fra 1970'erne og til efter 1998 har der været maskinstation. Der er på lokaliteten udført flere undersøgelser i perioden 2008-2018. Geologien består af moræner med to magasiner af smeltevandssand terrænnært. Et større regio-

nal sandmagasin træffes omkring kote 0 til +20. En konceptuel model for forurenings-spredning ses i nednestende figur. På lokaliteten træffes der primært bentazon, phenoxysyrer og BAM. Det højeste påviste koncentrationer for sum pesticider i 2018 var 8 µg/l.



En oversigt over fund og situationsplan for lokaliteten ses i nedenstående figur



Figur 2.1. Undersøgelsespunkter omkring bygningerne på Fløjstrupvej 88.

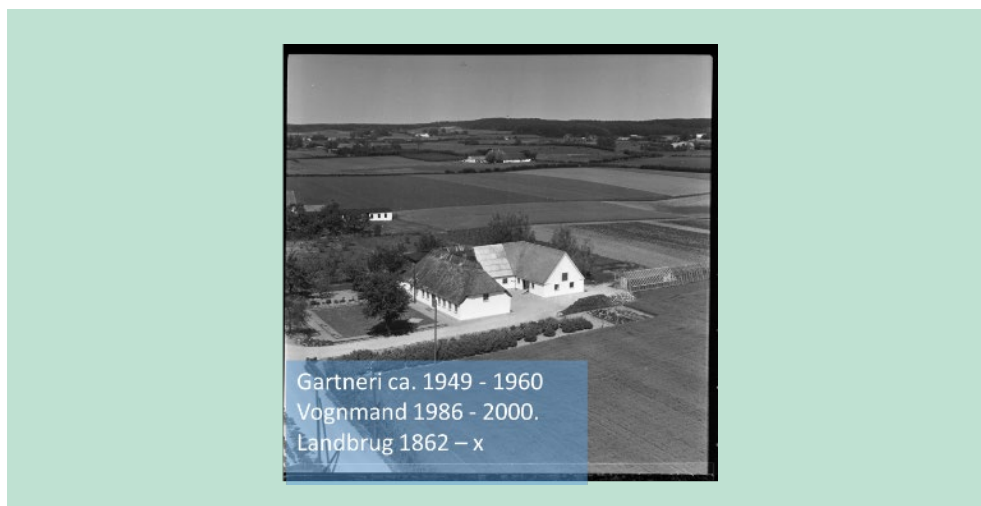
FIGUR 106. Konceptuel model og situationsplan for FløjXXX. Kilde Region Midtjylland og NIRAS 2018.

4. Region Syddanmark

Fra Region Syddanmark er der gennemgået 7 lokaliteter. Tre af lokaliteterne blev valgt til scenariemodellering. På to af lokaliteterne er der i forbindelse med dette projekt udført supplerende feltundersøgelser for at supplere datasættet med jord og porevandsprøver. Disse undersøgelser er rapporteret i forbindelse med Regionernes undersøgelser af regionernes rådgivere. I dette afsnit er der data for disse tre lokaliteter gengivet i detaljer i afsnit 4.1-4.3. To af lokaliteterne BalsXXX og RibjergXXX vurderedes at være uegnet til projektet pga. begrænset datamængde eller dårlig opfyldelse af forudsætningerne (se afsnit 1).

Case	Kilder	Hvilke stoffer? (ug/L)	Maks dybde detekteret stoffer (over detektionsgrænse)	Hvilke stoffer er påvist i maks dybde
GullesXXX	Vaskeplads	DPC, MDPC, DMS, fluoxpyr, BAM	12	DPC, hexazinon
HvenetXXX	Kompostoplag	DMS, Mechlorprop, BAM, DPC, Metalaxyl, 1,2,4-triazol	10	BAM, MCP, CGA 62826, CGA 108906, DMS, R417888 (CTAS),
SkovXXX	Vaskeplads, påfyldningsplads, oplag	MCP, 2,6-MCP, MCPA, 2,6-DCP, 4-CPP, Bentazon, clopyralid, 2,4-D	29	DMS, Glyphosat, DPC
LibaXXX	Vaskeplads	Dichlorprop, Mechlorprop og 2,6-DCP, 4-CPP	27	mechlorprop
VestXXX	Vaskeplads	Bentazon, MCP, 4-CPP	12	BAM, bentazon, MCP
VolderXXX	Vaskeplads	DPC, BAM, Diuron	30	DPC
BalsXXX	Gartneri	DMS, R417888, Dithiocarbamat, desaminodimetribuzin		
RibjergXXX	Gartneri	BAM		

4.1 Lokaltet VestXXX



FIGUR 107. Driftsperiode på VestXXX.

Baggrund

På ejendommen, har der i perioden ca. 1949 til 1960 været gartneri samt vognmand i perioden 1986 til 2000. I perioden 1862 og frem til i dag har der desuden været bolig og landbrug på ejendommen.

Der er udført en indledende forureningsundersøgelse i 2017. Ved undersøgelsen blev der påvist forurening med pesticider i terrænnært grundvand/porevand. I vandprøverne fandtes der et indhold af pesticiderne bentazon, MCPP og 4-CCP.

Udført feltundersøgelser

Lokaliteten er sat på til supplerende undersøgelser i år, fordi monitoreringen har vist forhøjede indhold af bl.a bentazon (34 µg/L). I 2017 blev der udført indledende undersøgelser på ejendommen, der blev efterfulgt af en videregående undersøgelse i 2020. I perioden 2021-2024 blev det besluttet at monitorere 4 borer, for at følge udviklingen af pesticider i de terrænnære magasiner og de dybereliggende sandslirer i moræneler og for at overvåge at der ikke nedsiver pesticider til det primære magasin.

Geologi

Lokaliteten ligger i et morænelandskab præget af dødisrelief og randmoræner. Jf. GEUS jordartskort består det øverste jordlag af moræneler. Området er præget af aflejringer fra flere istider og jordlagene består foruden af sand og gruslag, også af moræneler og smeltevandsler. Under disse jordlag træffes de prækvartære lag, der består af lerede marine aflejringer, som overlejrer Danien Kalken. Områdets prækvartære overflade, er præget af kvartær erosion med dybt nederoderede, begravede dalstrukturer. I kortlægningsområdet er grundvandsmagasinet KS2 det eneste primære magasin. KS2 er et sandlag, der har den største udbredelse i området og som samtidig består af flere mindre, lokale magasiner. På lokaliteten er der fyldlag på op til 1,6 m u.t., hvor der efterfølgende er truffet ler til boringernes bund ned til 15 m u.t. Der er truffet lokale vandførende sandlag i dybden hhv. 1-4 m u.t. og 2,5-4,5 m u.t. imellem lerlag.

Lokaliteten er klassificeret som typologi 1 med baggrund i det tykke lerlag efterfulgt af sandmagasinet.

Hydrogeologi

Det terrænnære grundvand er knyttet til lavtydende sandslirer/sandlag i leret, som lokalt kan være sammenhængende. Det er ikke muligt at vurdere strømningsretningen på baggrund af pejleresultater ved den videregående undersøgelse. Der vurderes at være en nedadrettet gradient fra de terrænnære vandforekomster på lokaliteten til det primære magasin KS2 magasinet.

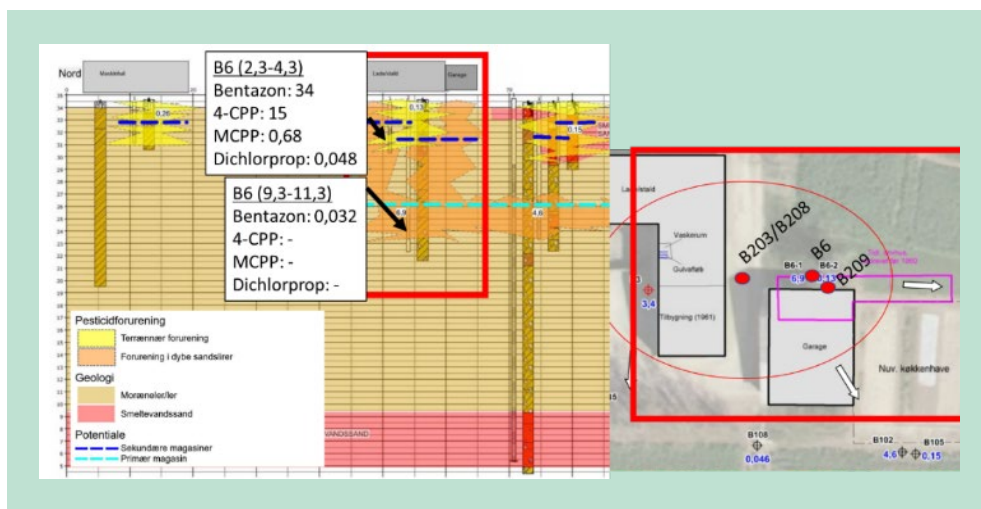
Fokusområde

I forbindelse med dette projekt vil der være fokus på et område, hvor der har været et drivhus og gartneri. Der er udtaget grundvandsprøver i tætliggende filtre og i forskellige dybder ved denne kilde, hvor der er påvist høje koncentrationer af bentazon og varierende koncentrationer af phenoxy syrerne dichlorprop, MCPP og nedbrydningsproduktet 4-CPP.

Der er ikke tale om et egentligt sammenhængende magasin i de terrænnære jordlag, men slirer i moræneler, hvorfor der ikke er tale om et direkte sammenhængende magasin.

At der er fundet højere koncentrationen i de dybere lag fremfor de terrænnære lag kunne indikere en højere vandgennemstrømning i det terrænnære sandlag, så de efterhånden er blevet mere rene, men årsagen kan også være at der muligvis er tale om flere lokale forureninger på lokaliteten, f.eks. fra fladekilder i forbindelse med landbrug, renholdelse af gårdsplads mv.

Inde omkring det centrale kildeområde, se Figur 108, har der været en større punktkilde, der dels kan være fra perioden med gartneri, for så vidt angår phenoxy syrer, dels kan være fra en senere periode med landbrug i forhold til bentazon. Der er sandsynligvis tale om en ældre forurening da den har bevæget sig til forholdsvis stor dybde (10-12 meter). Fra kildeområdet bevæger forureningen sig sandsynligvis mod syd, sydøst og/eller øst.



FIGUR 108. Fokusområde for nærværende projekt markeret med rød boks samt tidligere analyseresultater (oktober 2021) i grundvandsprøver udtaget fra boring B6.

Yderligere arbejde i forbindelse med projektet?

To borer, B208 og B209, blev etableret ned til 12 m u.t. og med filtersætning omkring 10-12 m u.t.

Der blev udtaget i alt 9 jordprøver under borearbejdet, som blev sendt til analyse for bentazon, dichlorprop og 4-CPP hos Eurofins A/S. Derudover blev der udtaget én grundvandsprøve fra B208 (B209 var tør), og fra de nærtliggende borer B6-2 og B203 (B6-1 var tør).

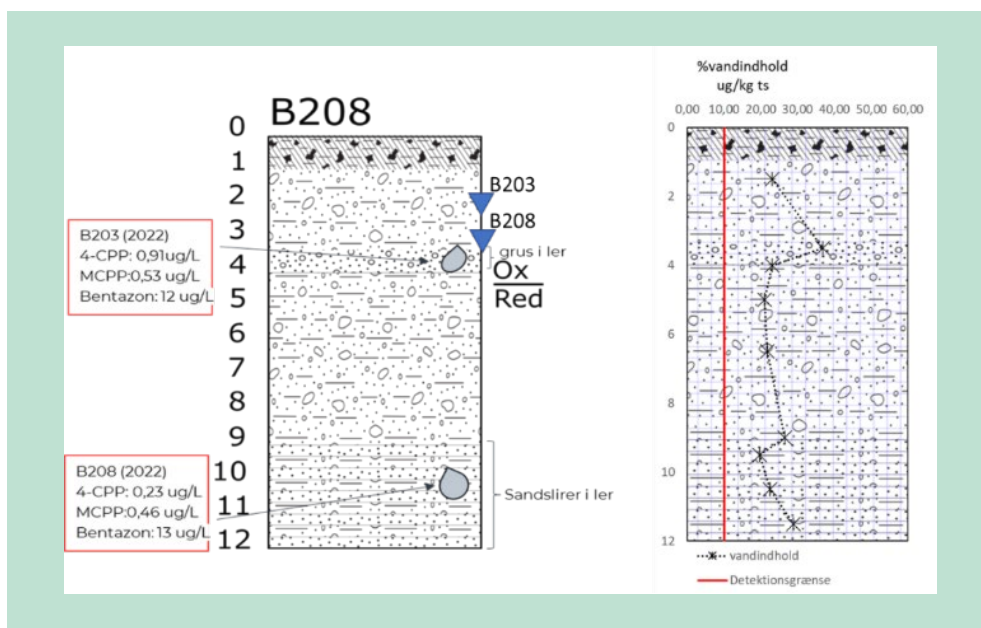
Der blev ikke påvist jordkoncentrationer over detektionsgrænsen på 10 µg/kg ts.

Udvalgte resultater fra grundvandsprøverne fremgår af **Error! Reference source not found..** Her fremgår det, at de højeste koncentrationer af Dichlorprop og 4-CPP findes i det terrænnære grundvand i forhold til det sekundære grundvand, hvor koncentrationer med MCPP og bentazon ikke varierer. I B6-2 er koncentrationerne med 4-CPP og bentazon faldet på lidt over et halvt år.

I Figur 109 er illustreret den tolkede geologi i boring B208 samt påvist grundvandskoncentrationer med MCPP, 4-CPP og bentazon. Som det fremgår af figuren, blev der i begge dybdeintervaller påvist bentazon 12-13 µg/L og kun dichlorprop og 4-CPP faldt i koncentrationer henover dybden.

Tabel 31 Udvalgte analyseresultater for grundvandsprøver analyseret for pesticider udtaget fra borer i fokusområdet. Koncentrationer er angivet i µg/L.

	B203	B208	B6-2	B6-2	B6-1
Dato	Maj 2022	Juli 2022	Juli 2022	Okt. 2021	Okt. 2021
Filter	1,5-4,5	9,5-11,5	2,3-4,3	2,3-4,3	9,3-11,3
Pejling	2,29	3,55	2,35	2,35	3,55
Dichlorprop	0,54	0,021	0,6	0,048	< 0,01
MCPP	0,53	0,46	0,53	0,68	< 0,01
4-CPP	0,91	0,23	3	15	< 0,01
Bentazon	12	13	12	34	0,032



FIGUR 109. Tolket geologi samt analyseresultater fra grundvandsprøver udtaget fra boring B203 og B208 i forbindelse med dette projekt.

4.2 Lokaltet SkovXXX

Baggrund

På Skovvej 22 har der i perioden f. 1914 og frem til i dag været drevet landbrug på ejendommen, og der har samtidig været bolig. I perioden ca. 1948 til ca. 1988 er der sideløbende med landbrugsdrift været drevet en maskinstation på stedet. Den gamle maskinbygning er revet ned i nyere tid. Der er sidenhen opført en ny større maskinbygning samme sted.

Udført feltundersøgelser

I en indledende forureningsundersøgelse i 2016/2017 er der etableret 2 undersøgelsesboringer og her konstateret forurening med oliekomponenter i jord og sekundært grundvand, samt forurening med pesticider også i det sekundære grundvand på lokaliteten. I den efterfølgende udvidede forureningsundersøgelse er der etableret undersøgelsesboringer filtersat mellem 2 og 6 m u.t. i det sekundære grundvand, som træffes i sandslirer i moræneler. Der er muligvis en svag hydraulisk sammenhæng mellem sandslirerne, men disse er ikke udbredt på hele arealet, da nogle af de etablerede boringer har været uden sandslirer og således uden vand, der kan pumpes op.

Der er også etableret boringer til større dybde, der er filtersat i det primære grundvandsmagasin. Det primære grundvandsmagasin er et 10-20 meter tykt sandlag beliggende ca. 15 m u.t.

For at vurdere udbredelsen af pesticidforurening ned gennem moræneleret er der etableret 3 boringer til porevandsprøver i 3 forskellige niveauer inde og omkring kildeområdet (vurderet ud fra boringen med de højeste koncentrationer).

Fra alle boringer er der analyseret vandprøver for pesticider. Mens boringerne i det primære magasin er uden fund eller med lave koncentrationer, er der i det sekundære grundvand påvist et kraftigt indhold af pesticider, med de højeste indhold i boringer langs med den nordøstlige side af maskinbygningen. Der er fundet høje koncentrationer af stofferne mechlorprop, dichlorprop og bentazon og til dels clopyralid. Summen af pesticider er påvist op til en samlet koncentration på 1.100 µg/l i en boring, mens der for 7 boringer ses en sum større end 100 µg/l.

Forureningen med phenoxysyrer og bentazon er ikke set i væsentlige koncentrationer dybere end 6 m u.t., mens clopyralid er set ned til 10 m u.t., dog i en forholdsvis lav koncentration, men over grundvandskvalitetskriteriet.

Geologi og hydrogeologi

Området er beliggende i et glacialt landskab, der primært er formet af gletchere og smeltevand ved slutningen af den sidste istid, og er samtidig præget af et småbakked dødislandskab. De øverste terrænnære jordlag består overvejende af lerede moræneaflejringer, men der optræder samtidig mindre områder med smeltevandssand og grus. I kortlægningsområdet Sydøstfyn er der kortlagt 4 grundvandsmagasiner KS1, KS2 og KS3 samt et KS4. Det mest udbredte magasin er KS2. Dæklag mellem grundvandsmagasinerne er moræneler/smeltevandsler og smeltevandssilt.

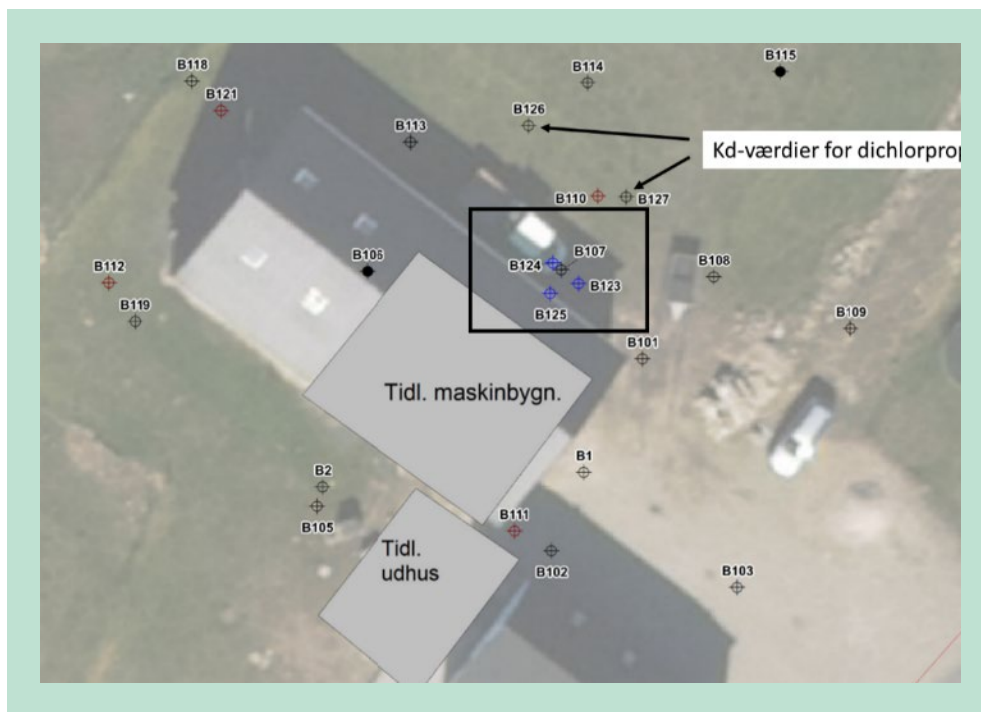
Lokalt består geologien af et fyldlag på mellem 0,5 og 2 m, der overlejrer moræneler ned til 15 m u.t. Der træffes våde sandslirer i moræneleret, eller siltlag med våde sandslirer i enkelte boringer, fra ca. 3 til 6 m u.t. ret. Vandspejlet i sandslirerne, der udgør det sekundære grundvand ved lokaliteten, er beliggende ca. 1,4 til 3 m u.t.

Fra 15 til 16 m u.t. er der truffet vekslede sand og lerlag, hvorunder der træffes smeltevandssand. Ca. 17,5 m u.t. træffes i smeltevandssandet et vandspejl, svarende til kote ca. kote +40,5 m DVR90. Der er således tale om et frit magasin. Dette magasin er sammenligneligt med det såkaldte KS1 fra statens grundvandskortlægning.

Lokaliteten er klassificeret som typologi 1 med baggrund i det tykke lerlag over det primære magasin.

Fokusområde

Fokusområdet for denne lokalitet er en tidligere maskinstation, hvor der kan have været spild Figur 110. Her er der en kort boring, B107, påvist dichlorprop og MCPP op til hhv. 210 og 1100 µ/L i 2018 og 44 og 290 µ/L i 2020. I forbindelse med den videregående undersøgelse i 2020, blev der udtaget porevandsprøver via sugeceller i dybderne 9, 11 og 13 meters dybde for at bestemme den vertikale spredning af forureningen i boring B107.



FIGUR 110. Fokusområde er markeret med sort boks.

Resultater

I **Error! Reference source not found.** er vist resultaterne af jordprøverne analyseret for pesticider. Kun pesticider, der er fundet, fremgår af tabellen. Der er analyseret for en række øvrige pesticider, herunder MCPP, MCPA, 4-CPP og BAM.

Tabel 32 Analyseresultater for jordprøver i borerne B126 og B127.

Jordprøver (ug/Kg TS)				
	B126		B127	
Dybde (m u.t.)	Dichlorprop (mg/ kg TS)	Geologi	Dichlorprop (mg/ kg TS)	Geologi
2	0	ML,s,gul,tør	0,02	ML, grå, tør
4	0,012	ML, fed, grå, tør	0,15	ML, fed, grå, tør
6	0,022	ML, s-slirer, grå, våd	0	ML, s-slirer, grå, våd
Vandprøver (ug/L)				
4-6	120	ML, s-slirer, grå, våd	110	ML, s-slirer, grå, våd

Der er fundet dichlorprop i begge borer. Generelt er der tale om lave koncentrationer. Største koncentration (0,15 mg/kg TS) er set i B127 i 4 meters dybde, hvor der er truffet en moræneler, der er fed og tør. Der er udtaget grundvandsprøver fra borerne B126 og B127 (se Tabel 33), hvorfor det har været muligt at bestemme en K_d -værdier for dichlorprop (Tabel 34).

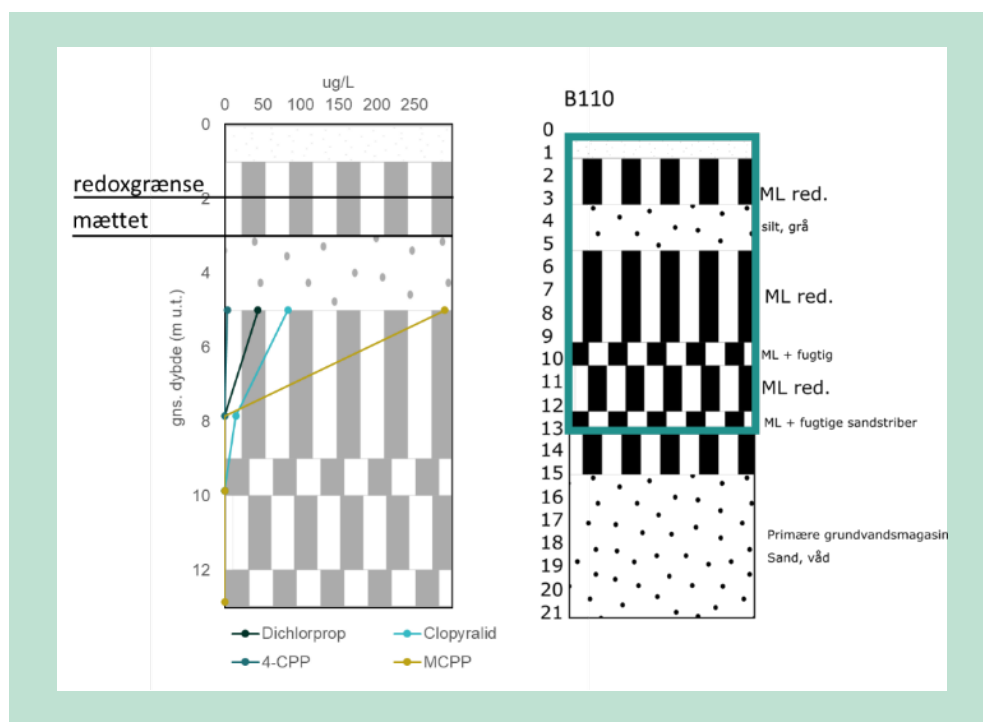
Tabel 33 Analyseresultater for vandprøver, pesticider i borerne i B126 og B127 samt pore-vandsboringerne, B123-B124.

PUNKT	FILTER	DICHLORPROP	MCPP	4-CPP	CLOPYRALID
B126	4-6	120	100	12	2,13
B127	4-6	110	23	16	21,8
B107	4-6	44	290	3,6	83,1
B123	7,7-8	-	-	0,075	14,6
B124	9,7-10	0,075	0,19	-	0,131
B125	12,7-13	-	0,079	-	-

Tabel 34 Beregnet Kd-værdier for dichlorprop ud fra jordprøve- og grundvandsanalyser.

	Cs		Cw		Kd	
B126	0,022	mg/kg	0,12	mg/l	0,18	l/kg
B127	0,15	mg/kg	0,11	mg/l	1,36	l/kg

I Figur 111 (højre) er illustreret den tolkede geologi i en nærtliggende boring, B110, samt påvist forurening med dichlorprop, 4-CPP, MCPP og clopyralid. MCPP, clopyralid, dichlorprop og 4-CPP er påvist i højeste koncentrationer i et gråt siltet lag mellem 3-5 m u.t. Dernæst er alle koncentrationer faldende ned igennem et lag af reduceret moræneler. Clopyralid bliver påvist i koncentrationer på 14,6 µg/L i dette morænelerlag, hvilket vidner om, at der er en grad af ned-sivning igennem lerlaget.



FIGUR 111. Tolket geologi ud fra nærtliggende boring, B110, samt påviste koncentrationer af dichlorprop, 4-CPP, MCPP og clopyralid. ML: moræneler, Red: reduceret forhold (ML er grå).

4.3 Lokaltet VolderXXX



FIGUR 112. Historisk kort af VolderXXX med angivelse af landbrugsdrift og periode.

Baggrund

I perioden 1975-1992 har der ved siden af landbruget været maskinstation med vaskeplads og tilknyttede olietanke på ejendommen. Der har været landbrug på ejendommen siden 1923 og ifølge de historiske oplysninger har der gennem tiden bl.a. dyrket afgrøder som kartofler, rug, byg, raps og roer. I forbindelse med miljøtilsyn i 1998 oplyses det, at sprøjtemidler opbevares i kartoffelhus. Påfyldning/rengøring af sprøjteudstyr foretages på ubefæstet areal uden dræn eller afløb bag maskinhuset.

NIRAS har i 2017 - 2023 for Region Syddanmark udført undersøgelser ved lokalitet af pesticidforurening fra punktkilde (tidl. Vaskeplads).

Ved undersøgelserne er der påvist omfattende forurening med pesticider og nedbrydningsprodukter primært desphenyl-chloridazon (DPC). Undersøgelserne udføres i samarbejde mellem Region Syddanmark og Vandcenter Syd, som følge af at vandforsyningsselskabet har lukket flere nærliggende indvindingsboringer til Lindvedværket, som følge af forurening med DPC.

Udført feltundersøgelser

I Tabel 36 fremgår feltundersøgelser, der er blevet foretaget på ejendommen.

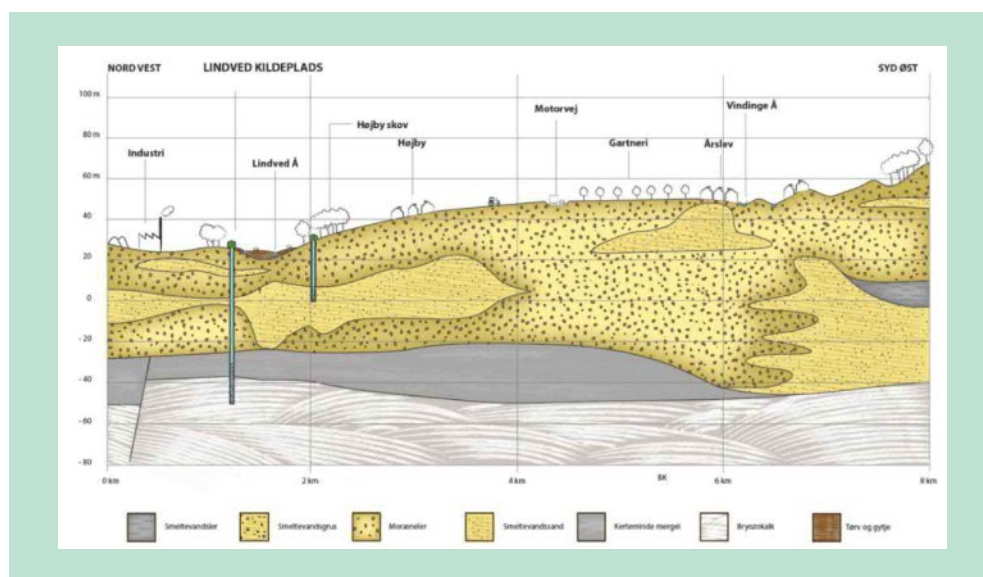
Tabel 35 Udført feltundersøgelser på lokaliteten

Undersøgelsesfase	År	Udført arbejde	Resultater
Indledende undersøgelser	2015/2016	5 boringer (F1-F5), 4 poreluftmålinger 2 overfladeprøver Vandprøver fra F1-F3 og F5	Ved vaskeplads blev der påvist forurening med 12 µg DPC/L.
Videregående undersøgelser	2017-2020	20 boringer (B101-B120) Vandprøver fra næsten alle boringer over 4 faser Pumpe-test tTEM	Ved vaskeplads blev der påvist forurening med 12 µg DPC/L.

Geologi og hydrogeologi

Lokaliteten ligger i et morænelandskab fra sidste istid med smeltevandsdale sydøst for lokaliteten. Lokaliteten ligger i kote ca. +32 m DVR90. Den ligger inden for områder med særlige drikkevandsinteresser og inden for indvindingsoplandene til Dalumværket og Lindvedværket (Vandcenter Syd). Den terrænnære afstrømning på ejendommen vurderes på baggrund af højdekurverne at være mod syd-sydøst.

Jordlagene i indvindingsoplandene til Lindvedværket og Dalumværket består af vekslende lag af ler, sand og grus, underlejret af Kerteminde Mergel og kalk. Grundvandsmagasinerne består af sand- og gruslag i 3 niveauer (KS1-KS3) samt tykke opsprækkede horisonter i Kerteminde Mergelen og kalken. Ved begge vandværker indvindes der vand fra KS2 og fra Kerteminde Mergel. VandCenter Syd har opstillet geologisk model for Lindved Kildeplads illustreret i Figur 113. Ved lokaliteten er KS2 overlejret af mellem 0 og 20 m ler. Prækvartæroverfladen ligger i området i ca. kote -20 til -40 m.



FIGUR 113. Tværsnit af jordlagene ved kildepladsen for Lindvedværket /2/

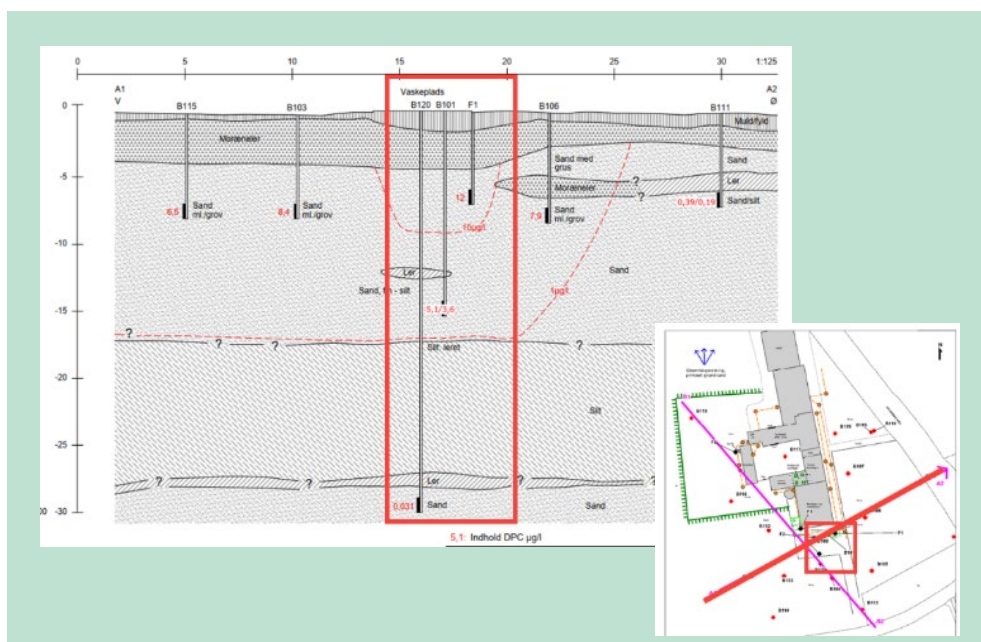
Det terrænnære grundvand (KS1) ved lokaliteten er registreret mellem 5,2 og 7,2 m u.t. svarende til kote +25,10 og +25,6 m DVR90. Grundvandsspejlet er årstidsvarierende, da der fra november 2017 til august 2018 ses en stigning på ca. 0,5 m.

Strømningsretningen i grundvandsmagasinet KS1 varierer mellem at være Sydvestlig og nord-nordøstlig. Potentialebilledet viser små gradienter (0,2-0,5 ‰). Overordnet vurderes det, at der er tendens til en sydlig strømningsretning, som er sammenfaldende med områdets terrænhældning mod syd og vandløb beliggende syd for lokaliteten.

Vertikalt ses der ved vaskepladsen en lav gradient, som både kan være opadrettet eller nedadrettet alt efter, hvilke borer vurderingen baseres på (ved vurdering af pejledata for boring F1, F2, B101 og B120) og hvornår. I marts 2019 vurderes der på baggrund af de nævnte borer at være nedadrettet gradient. Overordnet vurderes der at være et sammengængende grundvandsmagasin (KS1).

Lokaliteten er klassificeret som typologi 3 med baggrund i det tynde lerlag efterfuldt af sandmagasinet hvor de øverste mange metre er umættet zone.

Fokusområde



FIGUR 114. Lokalt geologisk snit på lokaliteten. Den røde boks indikerer fokusområdet ved denne case, som udgøres af en vaskeplads som kildeområde.

Resultater

Under den videregående undersøgelse er der påvist en række forskellige pesticider og nedbrydningsprodukter, primært DPC og MDPC.

Forureningen med DPC stammer primært fra en punktkilde ved en tidligere vaskeplads, hvor der er påvist koncentrationer op til 12 µg/L.

Tabel 36 Påviste pesticidkoncentrationer i porevand og grundvand

	DYBDE (MAKS)	FILTER- LÆNGDE	VSP- KOTE	VANDSPEJL (MUT)	VAND- PRØVEÅR	DPC	MDPC	BAM
F1	6,5	2	25,26	5,73	2016	12	i.a.	0,6
F5	7	2	25,27	6,19	2017	6,0	i.a.	0,09
B101	15	2	25,26	5,81	2017	5,1	3,6	<
					2019	i.a.	2,4	0,03
					2022	3,9	2,6	0,16
B118	28	2	25,2	5,51	2018	0,09	i.a.	0,021
					2019	0,033	<	<
					2022	<	<	<
B120	30	2	25,16	5,63	2018	0,031	i.a.	<
					2019	<	<	<
					2022	0,19	<	<

Yderligere arbejde i forbindelse med projektet?

I forbindelse med nærværende projekt er der udført yderligere undersøgelser på ejendommen. Hertil har der været fokus på at udtage jordprøver, porevandsprøver samt grundvandsprøver

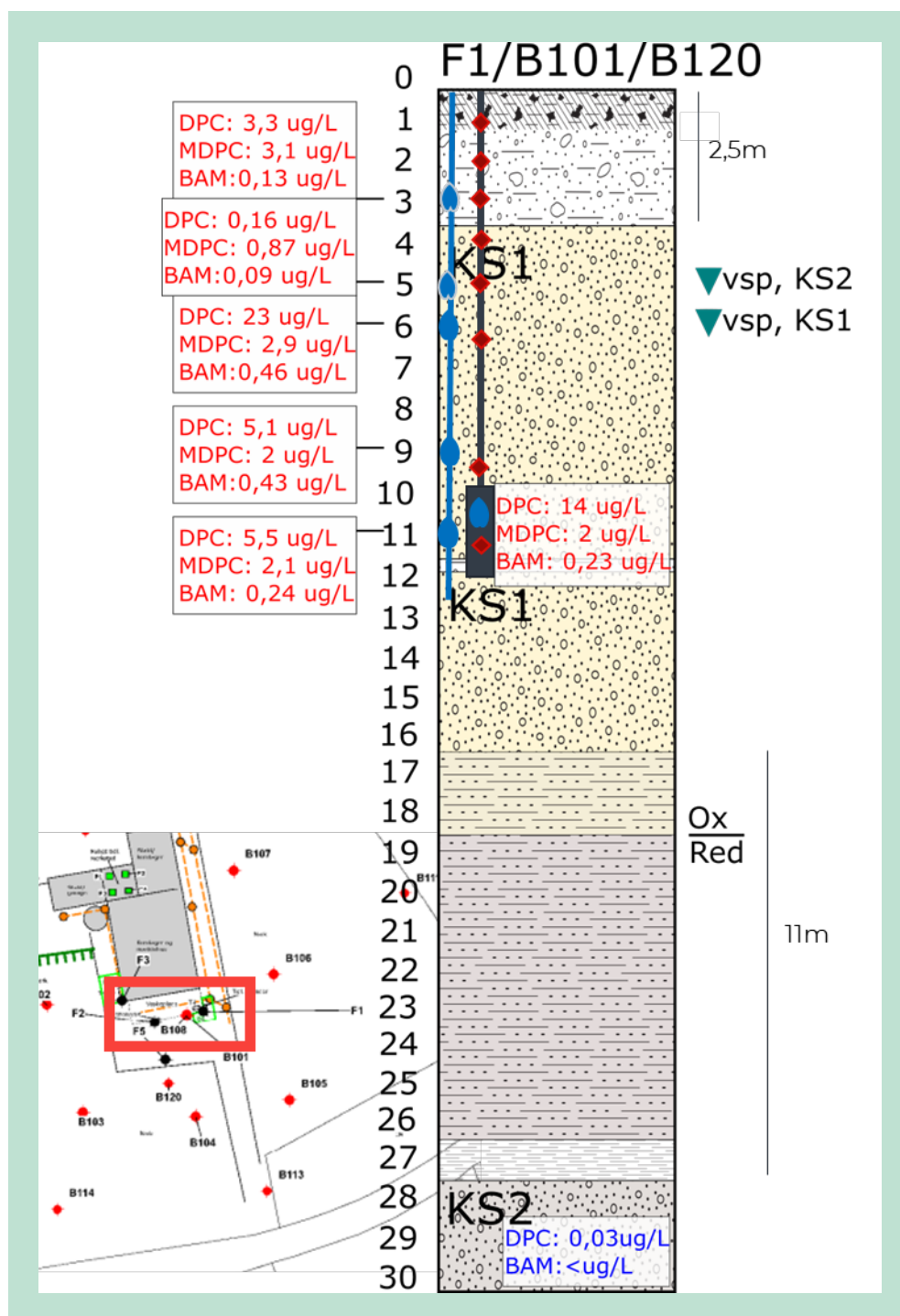
fra den umættede og mættede zone ved vaskepladsen. Jordprøverne blev analyseret for chloridazon, DPC og MDPC hos ALS A/S. Vandprøver blev analyseret hos ALS A/S for en række pesticider, hvoraf de højeste koncentrationer udgøres af DPC.

Vandprøveresultater fremgår af Tabel 38. Alle analyseresultaterne for jordprøverne viste værdier under detektionsgrænsen.

Tabel 37 Udvalgte analyseresultater for vandprøver, herunder porevandsprøver og grundvandsprøver, udtaget i forbindelse med nærværende projekt.

PRØVESTED	METODE	TOP PRØVE	BUND PRØVE	BAM	DPC	MDPC	DMS	SUM
		m u.t.	m u.t.	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
F214	Sugecelle	3	-	0,13	3,3	3,1	0,023	6,6
F214	Sugecelle	5	-	0,092	0,16	0,87	<0,010	1,7
F214	NVS geoprobe	6	7	0,46	23	2,9	0,18	27
F214	NVS geoprobe	9	10	0,43	5,1	2	0,012	8
F214	NVS geoprobe	11	12	0,24	5,5	2,1	<0,010	8,1
B201	Filter	10	12	0,23	14	2	0,017	17

En detektionsgrænse på 10 µg/kg TS svarer til en porevandskoncentration på ca. 17 µg/l for DCP og 19 µg/l for MDPC, hvilke er en faktor 6 højere end de påviste niveauer i porevandet.



FIGUR 115. Påviste koncentrationer af DPC, MDPC og BAM i vandprøver, herunder både pore-vandsprøver, niveauspecifikke vandprøver (NSV) og én grundvandsprøve. Blå dråber indikerer porevandsprøver og NSV og brune diamanter indikerer dybder, hvor der er udtaget jordprøver.

4.4 Lokaltet LibaXXX

Da lokaliteten på et tidspunkt var kandidat til supplerende undersøgelse, er den her beskrevet i flere detaljer.

Baggrund

Følgende lokalitet hører ind under Region Syddanmark. Der har på lokaliteten været maskinstation fra 1956 til 1984 og der er lokaliseret to kildeområder til forurening med phenoxysyrerne MCPP, dichlorprop, 2,6-DCPP og 4-CPP. Kildeområderne består af en tidligere påfyldningsplads og oplag af pesticider.

Udført feltundersøgelser

På lokaliteten er der lavet indledende undersøgelser i 2017 og en videregående undersøgelse i 2021. Da der er forureningsrisiko for områdets grundvandsressource og nærtliggende vandværk er der opstillet et monitoringsprogram. Der er i alt blevet udført 4 filtersatte boringer ved den indledende undersøgelse samt 18 filtersatte boringer mellem 14 og 30 m u.t. med placering i og omkring lokaliteten ved den videregående undersøgelse. Derudover er der udtaget 26 porevandsprøver på ejendommen.

Geologien og hydrogeologien

Geologien for området er udpræget morænelandskab fra sidste istid, og lokaliteten er beliggende i en begravet dal. De geologiske aflejringer består af vekslende lag af ler og sand. De primære magasiner i kortlægningsområdet udgøres af sandlag, som benævnes KS1 og KS2 samt kalk.

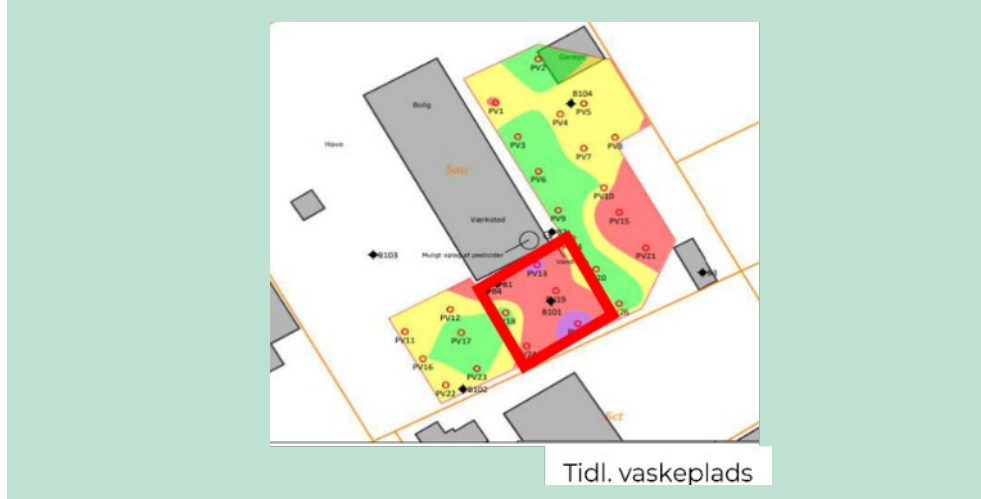
I forbindelse med den videregående undersøgelse er der i 2020 lavet en synkronpejlerunde i KS1-sandmagasinet. På baggrund af resultaterne blev der fundet en nordøstlig strømningsretning.

Fokusområdet

I forbindelse med dette projekt vil der være fokus på analyseresultater fra en tidligere vaskeplads, hvorfra der er lavet porevandsprøver, samt grundvandsprøver i tætliggende filtre og forskellige dybder. Her er der påvist høje koncentrationer af phenoxysyrer, herunder særligt dichlorprop.



FIGUR 116. Placering af LibaXXX samt historisk foto fra 1951 (Det Kgl. Bibliotek).



FIGUR 117. Fokusområdet, en tidl. vaskeplads, i projektet (rød boks).

Resultater

Som det fremgår af Tabel 39 er der påvist koncentrationer hhv. op til 4000 og 850 gange over Miljøstyrelsen grundvandskvalitetskriterie for dichlorprop og 2,6-DCPP i filtrene B101-2 og B101-3. Koncentrationerne er kun påvist i filtre fra 12-15 m u.t. hvori de højeste koncentrationer er påvist i toppen af filtrene, dvs. i toppen af KS1-sandlaget.

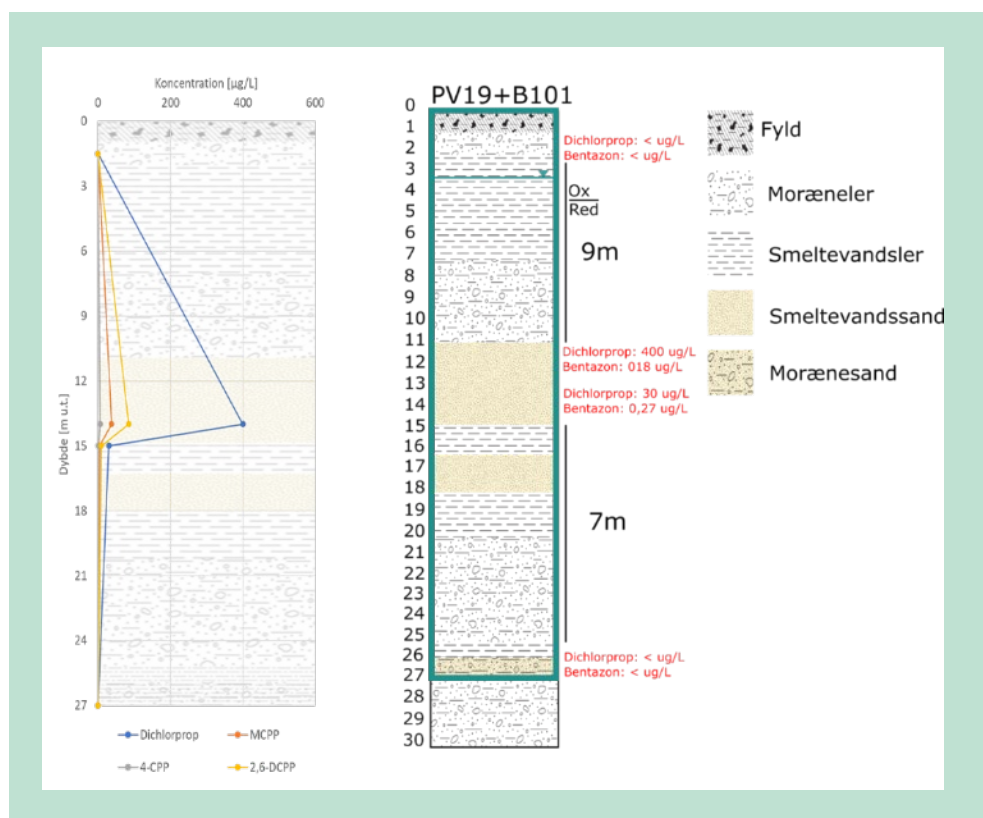
Tabel 38 Påviste pesticidkoncentrationer i porevand og grundvand

	Dybde (maks)	VSP-kote	BAM	Bentazon	MCPA	MCP	Dichlorprop	2,6-DCPP
PV19	1,5	-	0,046	<	<	<	<	<
B101-3	12-14	57,49	<	0,18	0,53	37	400	85
B101-2	13-15	55,78	0,29	0,27	0,14	3,7	30	9,2
B101-1	25-27	49,75	<	<	<	0,05	<	<

Figur 118 viser et tolket geologisk snit for filterboring B101. I området for vaskepladsen er der en umættet zone til 3 m u.t., som består af fyld ned til 1 m u.t. og dernæst moræneler. Fra 2,5-7 m u.t. består geologien af ret fedt ler, der er tolket som smeltevandsler. Det er i dette lag, der er et skift til mere reduceret forhold. Herefter er der observeret et 3,5 m tykt morænelerlag, som overlejrer det vandgivende smeltevandssand, KS1. Fra 11 m u.t. til 20 m u.t. er der periodiske skift i smeltevandsler og smeltevandssand. Fra 20 til 30 m u.t. er der hovedsageligt moræneler, med en 1 meter sekvens af morænesand, som er vandgivende.

I området omkring vaskepladsen er der i februar/marts 2019 udtaget omkring 8 porevandsprøver fra ca. 1,5 m u.t. Hertil er der påvist BAM, bentazon og desethylatrazin over grundvandskvalitetskriteriet med op til en faktor 15 over.

I de filtersatte borer i området er der påvist en række forskellige pesticider på niveau med kvalitetskriteriet, som bentazon, DMS og propachlor. Særligt er det phenoxysyrer og nedbrydningsprodukter/urenheder, der påvises i de dybe filtersætninger i KS1-sandlaget.

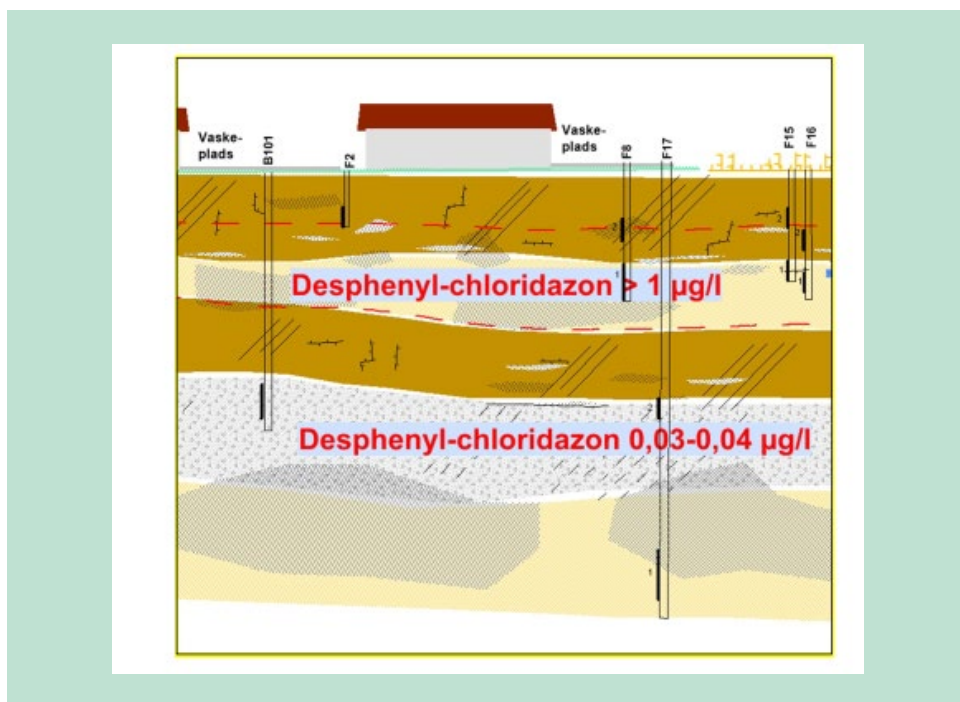


FIGUR 118. Tolket geologisk profil for B101 samt analyseresultater for dichlorprop og bentazon i porevandsprøven fra PV19 og grundvandsprøver fra B101-1, B101-2 og B101-3.

4.5 Lokaltet GulesXXX

På lokaliteten er der maskinstation. Lokalitetens geologi svarer til Type 2. Der er konstateret indhold af bl.a. og DPC op til 9 µg/l i det sekundære magasin og spor af DPC i det primære magasin. En konceptuel model ses af nedenstående Figur 119.

Denne lokalitet blev ikke valgt til scenariemodellering eller udført yderligere undersøgelser på, hvorfor der her kun gives få detaljer.

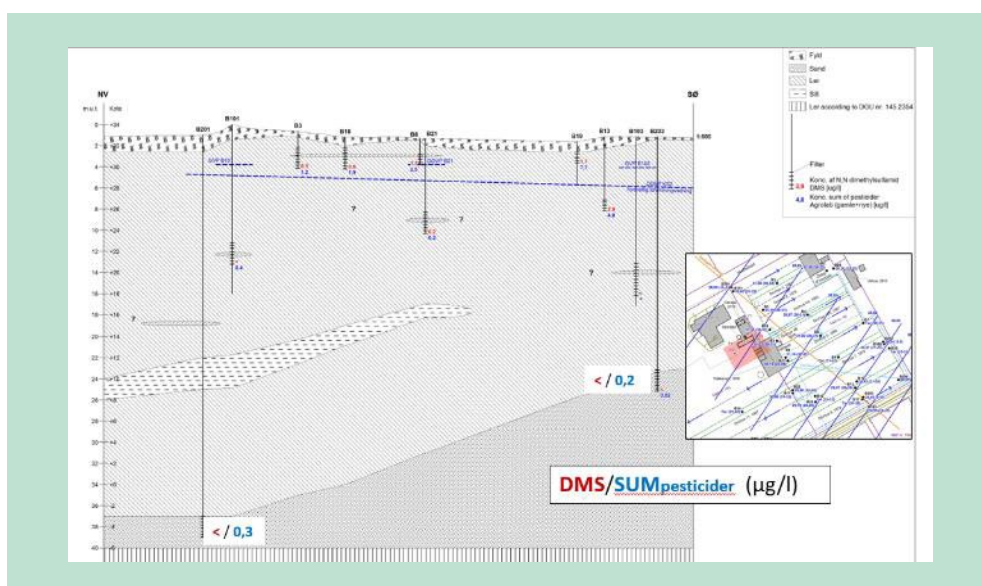


FIGUR 119. Konzeptuel model fra GulesXXX. Kilde Rapport fra Region Syddanmark og NIRAS 2018.

4.6 Lokalitet HvenXXX

På lokaliteten har der været gartneri fra 1961 til i dag. En konceptuel model ses af nedenstående figur.

Ved undersøgelsen er der påvist forurening med pesticider i grundvandet. Der er påvist indhold af pesticiderne 2,6-dichlobenzamid (BAM), AMPA og mechlorprop (MCP) på op til 1,6 µg/L, hvilket overskrider Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie 11,6 gange i de terrænnære filtre (8-10 m ut.) filtersat i våde sandslirer i ler. Lokalitetens geologi svarer til Type 1.



FIGUR 120. Konzeptuel model for HvenXXX. Kilde: Præsentation fra COWI, materiale udleveret af Region Syd.

5. Region Sjælland

Fra Region Sjælland er der gennemgået 7 lokaliteter. 'En af lokaliteterne blev valgt til scenariomodellering.

Case	Kilder	Hvilke stoffer? (ug/L)	Maks dybde de- tekteret stoffer (over detekti- onsgrænse)	Hvilke stoffer er påvist i maks dybde
PræsteXXX	Vaskeplads	Bentazon, phenoxy- syre, DPC, CLZ, (glyphosat, AMPA)	19	MCP, DPC, bentazon
KirkeXXX	Møddingsplads	Bentazon, DPC, MDPC, phenoxysyre	38	DPC, clopyralid
ØstkildXXX	Maskinstation, mødding, va- skeplads	Bentazon, phenoxy- syre, DPC, CLZ, Clopy- ralid, glyphosat, AMPA, BAM mfl.	17	Bentazon, DPC
BøgeXXX	Vaskeplads, mødding, ma- skinhal	Dimethachlor ned., MCP, (bentazon, clopyralid)	23	Dimethachlor OA, MCP, bentazon, clopyralid,
SlimXXX	Mødding	DPC, Phenoxysyre		

5.1 PræsteXXX

Baggrund

Der har været landbrug siden før 1939, hvor man fra luftfotos kan se en vaskeplads og møddingsstation. Der har derfor været drift på gården i perioden f. 1939 til i dag. I perioden har der været håndtering af pesticider på en gårdsplads ved en tidligere traktorgarage. På luftfotoet fra 1989 ses to sprøjter parkeret på gårdspladsen. Udført feltundersøgelser

På adressen er der lavet indledende og videregående undersøgelser i perioden 2018-2020, hvor 15 borer i sekundært grundvand, 3 borer i primært grundvand og porevandsprøver blev lavet. Herudover har et monitoringsprogram været kørende siden 2020, hvor der er etableret 2 nye borer til primære magasin. I perioden 2020 til 2021 indgik adressen i et specialeprojekt, som omhandlede tilbageholdelsen af DPC i jorden.

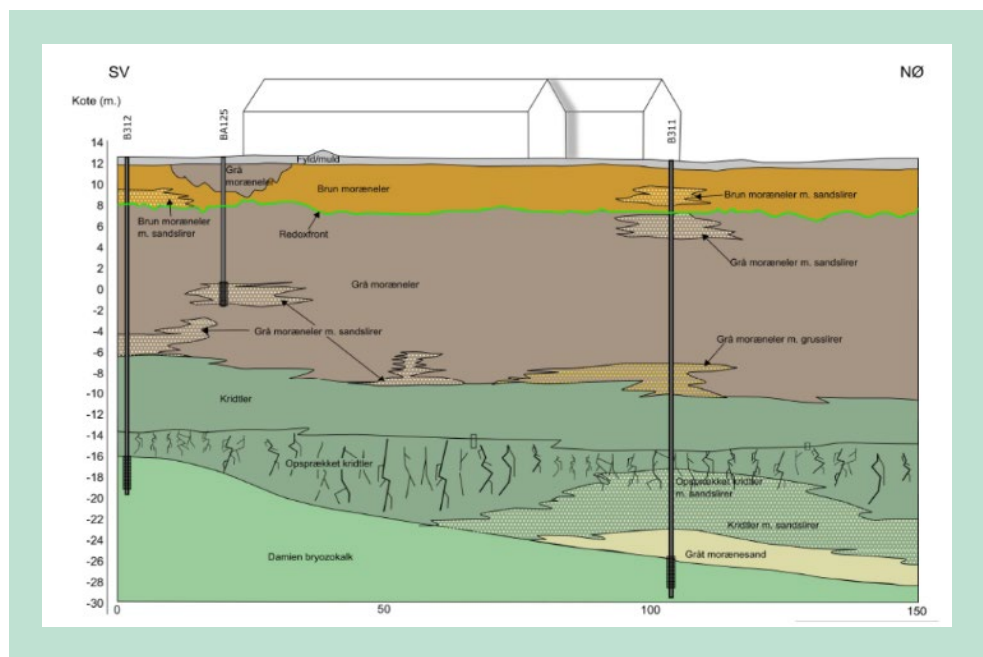
Geologi og Hydrogeologi

Den lokale geologi er præget af sidste istid, og består hovedsageligt af en morænelerpakke med mindre lokale sammenhængende sandsekvenser, se Figur 121. Derfor er denne lokalitet tolket til at være en Type 2 lokalitet. Nedenfor står en mere beskrevet geologi for området.

- Den lokale geologi terrænnært består af et ca. 0,5 m sandet og stenet muldrag.
- Herefter følger en sandet, tør og brun ler, som indeholder kalk og sten.
- Leren bliver afbrudt af lokale våde brune sandslirer i intervallet 3,5-4,2 m u.t.
- Leren skifter farve til grå i ca. 4,5-5 m u.t.
- I 10-16 m u.t. optræder der våde sandslirer i leren. Sandlinserne har en tykkelse på 1-2 meter og optræder i forskellige dybde i borerne i et interval på ca. 4 m.
- Under sandslirerne er leren igen tør.

- På baggrund af de målte hydrauliske trykniveauer vurderes det, at der er tale om lokalt sammenhængende sekundært grundvand i sandslirerne i gårdspladsen, men ikke et egentligt sekundært grundvandsmagasin.
- Der træffes lokalt kridtler omkring 20 m u.t., som underlejres af opsprækket kridtler.
- Herunder kommer Danien bryozokalken.

Der findes sammenhængende vandførende horisonter med sekundært grundvand. Strømningsretningerne i det sekundære grundvand er dog meget varierende. I 2020 var den overordnede strømningsretning er i østlig retning og i 2019 var den i nordøstlig retning. Der er lavet slugttests i 5 borer, for at bestemme den hydrauliske ledningsevne i sandslirer. Gennemsnittet for den hydrauliske ledningsevne er bestemt til $4,57 \times 10^{-6}$ m/s.



FIGUR 121. Geologisk snit.

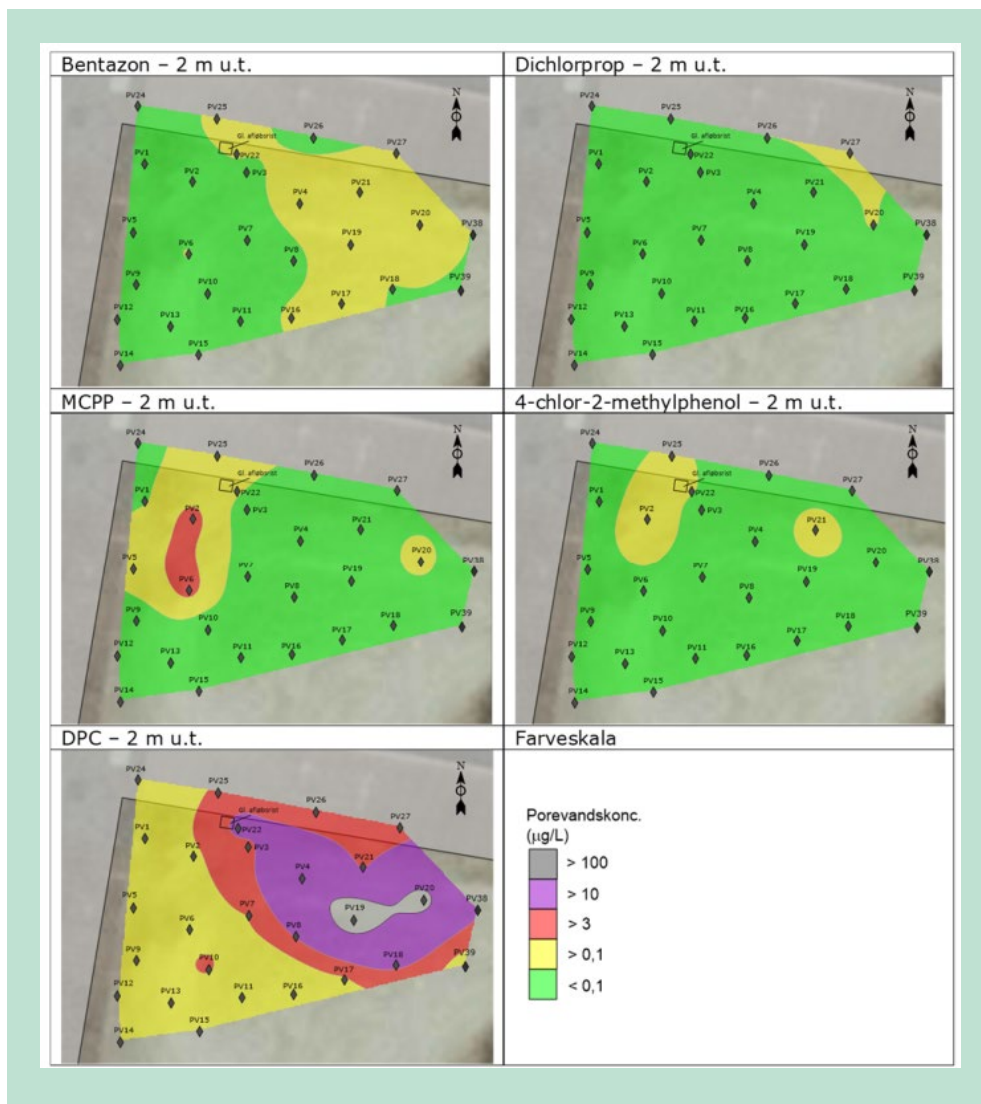
Fokusområde

Fokusområdet for denne case er i gårdspladsen, hvor pesticider er blevet håndteret, og hvor sprøjter har været placeret. På gårdspladsen er påvist forurening med DPC, bentazon og phenoxyssyrer samt en lang række andre pesticider og nedbrydningsprodukter.

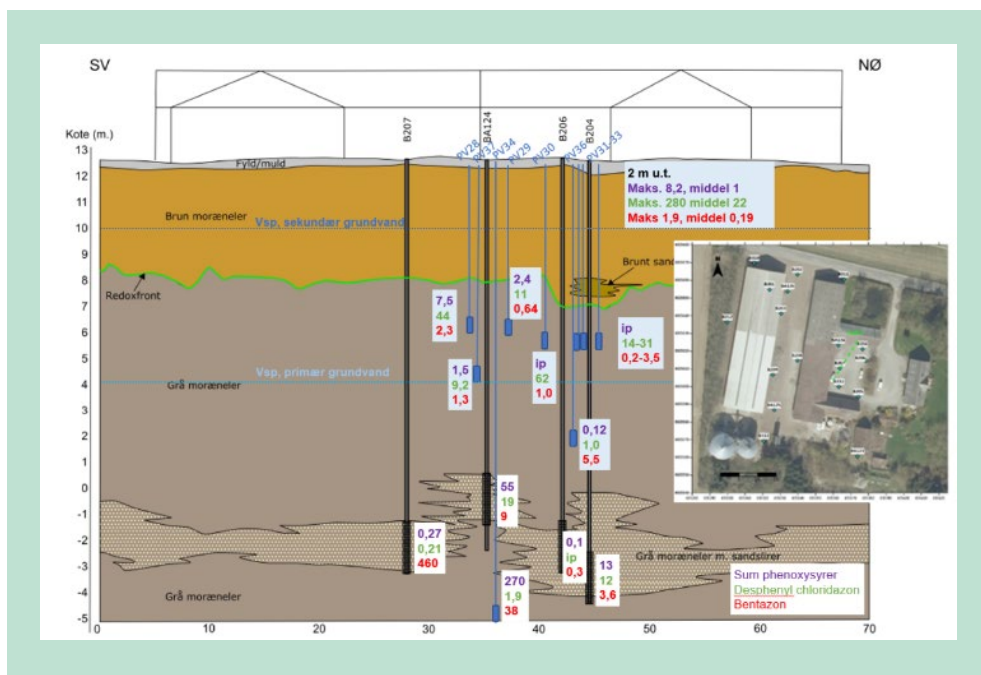
Resultater

Som det fremgår af Figur 122 eksisterer der 2 kildeområder med phenoxyssyrer og DPC. I porevandsprøver er der påvist 280 µg/L DPC og 12 µg/L MCPP kun 2 m u.t. Koncentrationer med DPC er aftagende med dybden, hvor der under sandslirerne i 19 m u.t. er påvist et højt niveau af phenoxyssyrerne dichlorprop og MCPP på hhv. 55 og 210 µg/l (se Figur 123). Dichlorprop påvises kun i koncentrationer under 0,1 µg/l i de første 2 meter, men ses i højere koncentrationer (op til 55 µg/l) i større dybder. Det samme gør sig gældende for bentazon, men i det sekundære grundvand er der påvist op til 460 µg/L bentazon (se Figur 124). Ved de videregående undersøgelser blev der ikke analyseret for MDPC i hverken grundvandsprøver eller porevandsprøver, med undtagelse af én boring, BA12, hvor der blev påvist 0,79 µg/L MDPC.

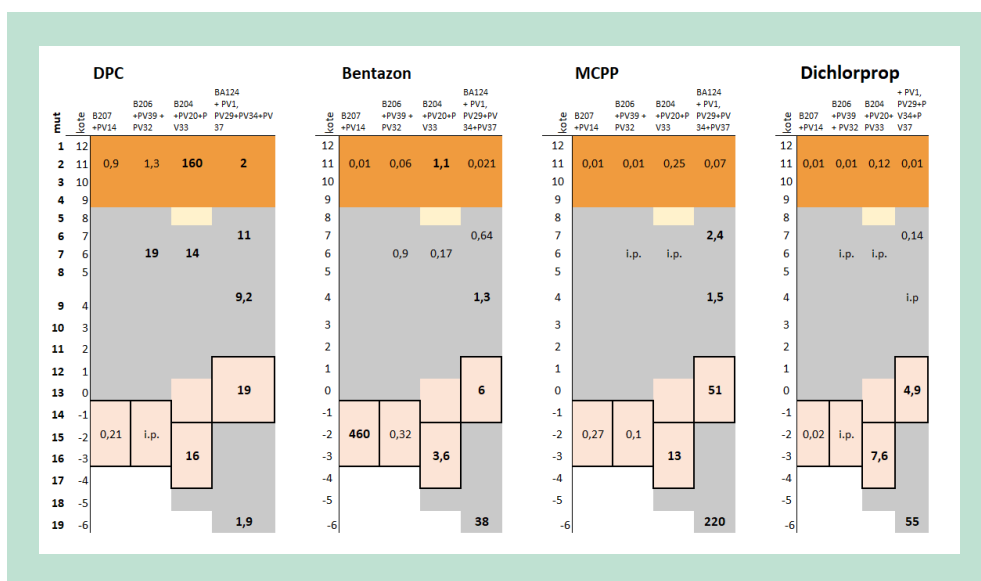
I et specialeprojekt på DTU Sustain blev der udtaget jordprøver til analyse for chloridazon, DPC og MDPC. På Figur 125 ses den vertikale fordeling af chloridazon, DPC og MDPC i jordprøver analyseret i forbindelse med specialeprojektet. Bemærk, at der ikke blev påvist koncentrationer med chloridazon i de øverste 3 m u.t., men høje koncentrationer af DPC og MDPC.



FIGUR 122. Konturplots med fund af udvalgte pesticider på gårdspladsen i 2 m u.t.

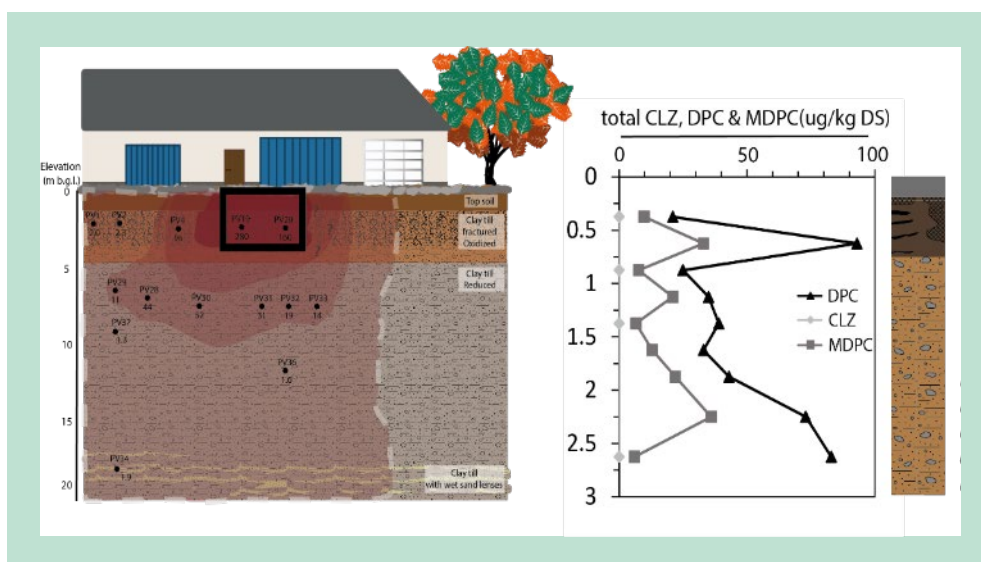


FIGUR 123. Vertikal udbredelse af pesticidforurening under gårdspladsen. Alle værdier angives i µg/l. Blå kasser indikerer porevandsprøver og hvide kasser filtersatte boringer. Derudover angives den formodede strømningsretning i det sekundære grundvand samt koten for vandspejl.



FIGUR 124. Koncentrationsfordeling (µg/L) af DPC, bentazon, MCPP og dichlorprop med tolket geo-logi ud fra boreprofiler. Brun: oxideret moræner, grå: reduceret moræner, lyserød: sandslirer/sandlinser. Sorte bokse: filtersætning samt grundvandsprøveresultater. Re-sterende koncentrationstal er fra porevandsprøver.

hvor chloridazon var helt fraværende.



FIGUR 125. Resultater fra et specialeprojekt på DTU Sustain. Venstre figur illustrerer den vertikale fordeling med DPC-porevandskoncentrationer. Den sorte boks illustrerer, hvor der er udtaget jordprøver i forbindelse med specialeprojektet. Højre figur illustrerer speciale-projektets resultater, som er jordkoncentrationer af chloridazon, DPC og MDPC i de første 3 m u.t.

5.2 KirkeXXX

Baggrund

Der har været frugtplantage i perioden fra 1940'erne og frem til 1971, hvor der hovedsageligt blev dyrket æbler. Frugtplantagen ophørte i 1971. Ved ophøret blev resten af pesticidoplæg på ejendommen afhentet. Sprøjtemidler blev opbevaret i et hus med cementgulv. Ud over frugtplantage, har lokaliteten hovedsageligt været drevet som landbrug. Der er udført videregående undersøgelser i perioden 2020 til 2021, hvor der blev udført borer, hvorfra der er udtaget en række grundvandsprøver, der er sendt til analyse for en række pesticider. Derudover har den case været en del af et specialeprojekt, hvor der blev udtaget jordprøver ned til 10 m u.t. på en tidligere møddingsplads. Jordprøverne blev sendt til analyse for indhold af chloridazon, DPC og MDPC.

Geologi og Hydrogeologi

Lokaliteten er beliggende på Femø med terræn omkring kote +11 til +14 m DVR90. Den lokale geologi består terrænnært af et ca. 0,5 – 1,0 m tykt stenet og sandet/gruset muld- og lerfyldlag. Under muldlaget træffes der en sandet, stenet og gruset, kalkholdig moræneler. Moræneleret beskrives som gulbrun i de øverste meter og i dybden efter ca. 1,5 m u.t. bliver den mere grålig og beskrives som gråbrun eller grå. Der findes våde sandslirer og/eller grusslirer i varierende dybder fra ca. 2 m u.t. til ca. 11 m u.t. Den prækvartære overflade bliver fundet ca. 39 m u.t.

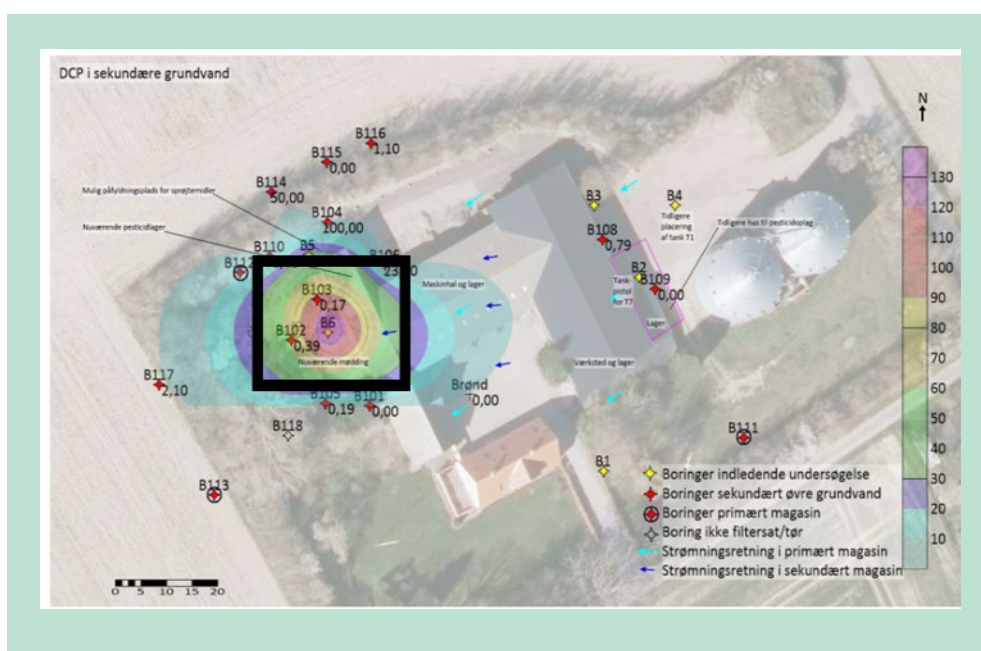
Moræneleret forekommer indtil ca. 27 m u.t. (kote ca. -15 m DVR90), hvorunder moræneleret observeres som værende opsprækket og sandet, gruset, stenet, flintholdig, kalkholdig og med tynde våde slirer. Formationen er ellers generelt tør og mørk grå.

På baggrund af pejleresultater fra 2021 og de geologiske forhold, vurderes det, at der generelt findes sammenhængende vandførende horisonter med sekundært grundvand i ca. 2-11 m u.t. med hydraulisk kontakt. Når der er tale om sandslirer i moræneler, er det svært med sikkerhed at vurdere om grundvandet i alle borer er sammenhængende. Strømningsretningen i det

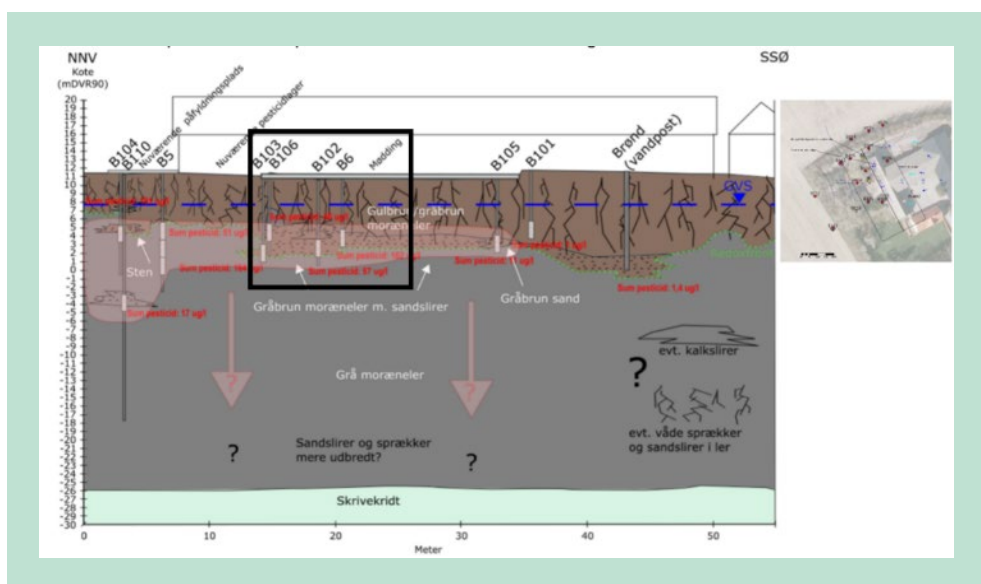
sekundære grundvandsmagasin er mod vest-sydvest med en gradient på mellem 10 ‰ og 25 ‰ med et gennemsnit i størrelsen 15 ‰. Der er gennemført slugtest i 6 borer til bestemmelse af den hydrauliske ledningsevne i det sekundære- og det primære grundvand. Ved tolkningen af den hydrauliske ledningsevne er anvendt henholdsvis Bouwer-Rice og Cooper-Bredehoeft-Papadopoulos metoden for spændte magasiner. Gennemsnittet for den hydrauliske ledningsevne er bestemt til $7,52 \times 10^{-7}$ m/s i det sekundære grundvand og til $3,51 \times 10^{-7}$ m/s i det primære kalkmagasin. De beregnede hydrauliske ledningsevner er lave, hvilket også er forventet jf. den observerede geologi.

Fokusområde

Ved denne case er det valgt at fokusere på ét kildeareal; en tidligere møddingsplads, hvor der er påvist op til 160 µg/L DPC i det sekundære magasin. På Figur 126 fremgår den horisontale udbredelse af DPC i det sekundære grundvand og på Figur 127 fremgår den vertikale udbredelse af sum pesticider samt geologisk tværsnit. Fokusområdet er på begge figurer markeret med en sort boks.



FIGUR 126. Konturkort for koncentrationen af DPC i det øvre sekundære grundvand. Ud over bo-ringsnavnet er den målte værdi for DPC sat på som label. Fokusområdet er markeret med sort boks.



FIGUR 127. Konceptuel model for pesticidforurening. Fokusområdet er markeret med sort boks.

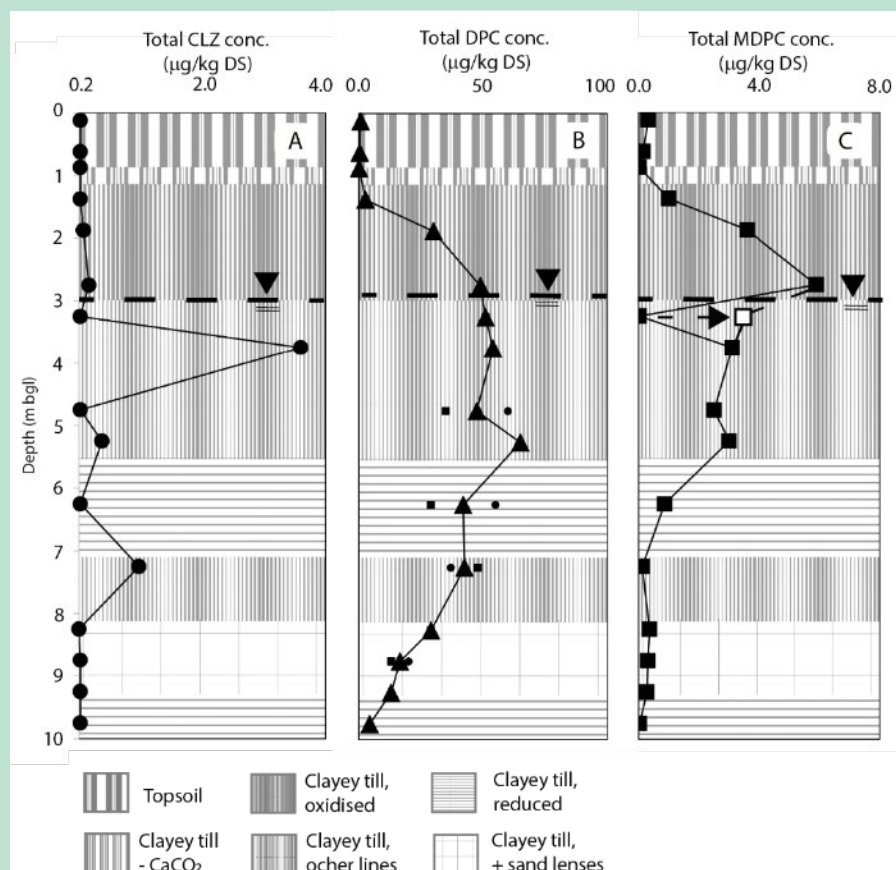
Resultater

I forbindelse med den videregående undersøgelse på lokaliteten er der i tætliggende filtre i det sekundære grundvand påvist høje koncentrationer af DPC, MDPC, clopyralid og en række phenoxysyrer. I én boring filtersat i det primære grundvandsmagasin er der påvist indhold med DPC (se **Error! Reference source not found.**).

Ved et specialeprojekt på DTU Sustain blev der påvist høje residualkoncentrationer af DPC og MDPC i jordprøver helt ned til 8 m u.t., altså indtil begyndelsen af det sekundære grundvand (se Figur 128). Disse resultater indikerede en stor tilbageholdelse af både DPC og MDPC i moræner og i både den umættede og mættede zone, når det kommer til DPC. MDPC-koncentrationer var faldende i den mættede zone.

Tabel 39 Påviste pesticider i det sekundære og primære grundvand. Koncentrationer er angivet i µg/L.

	Boring	Dato	Filtersætning (m)	DPC	MDPC	Dichlor-prop	MCP	4-CPP	Clopyralid
SEKUNDÆRE GRUNDVAND	B102	Dec. 2020	7,0-9,0	61	0,43	0,5	0,092	0,11	12,2
		Sep. 2021		61	0,52	0,35	0,082	0,058	3,87
	B103	Dec. 2020	8,0-10,0	160	1,3	-	-	-	-
		Sep. 2021		100	1,15	-	-	-	0,152
PRIMÆRE GRUNDVAND	B113	Sep. 2021	36,0-38,0	0,049	-	-	-	-	-



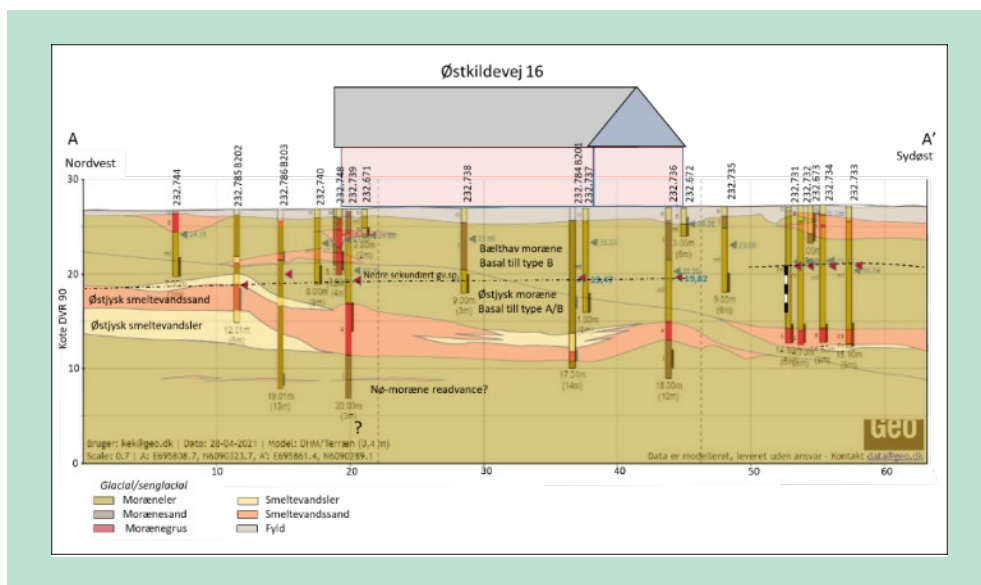
FIGUR 128. Resultater fra et specialeprojekt på DTU Sustain, der illustrerer den vertikale fordeling med porevandskoncentrationer for chloridazon (venstre), DPC (midten) og MDPC (højre).

5.3 ØstkildXXX

På ejendommen har der været maskinstation fra 1962 og frem til i dag. Der har desuden ligget mødding, vaskeplads og diverse pesticidoplæg på lokaliteten. På lokaliteten er der konstateret forurening med DPC, atraziner og BAM, samt andre pesticider.

Den højeste koncentration (24 µg/l), blev påvist i B118, i området hvor der er påfyldningsplads. Den højeste koncentration af pesticider blev målt i B3, hvor der blev påvist bentazon i en koncentration på 33 µg/l og hydroxyatrazin i en koncentration på 57 µg/l. I alt var sum pesticider i boringen 102 µg/l. B3 er udført ved en tidligere møddingsplads. Der blev også påvist BAM i flere borer med højeste koncentration på 3,4 µg/l også i boring B3.

En konceptuel model for lokaliteten fremgår af nedenstående figur. Lokalitetens geologi svarer til typologi 2, men der er stor kompleksitet med skråtstillede sandlag.



FIGUR 129. Lokalt geologisk tværsnit B-B' igennem området (se fig. 6.8). Tykkelsen af det underliggende moræneler er ukendt. Kilde: Rapportudkast fra Region Sjælland og DGE 2022

Et udvalg af resultater over dybden kan ses i tabellen nedenfor

Tabel 40 Pesticidfund på ØstkildXXX ved forskellige kildeområder. Alle værdier er i µg/l.

Påfyldningsplads						
Boring nr.	gns dybde (mut)	Sum	BAM	Bentazon	DPC	MDPC
B2	2	14	0,52	0,08	5,1	1,2
B105	8	3,9	0,02	0,81	0,35	
B107 - 2019	10	63	1,1	1,4	46	3,3
B118	12	35	0,44	4,6	24	1,5
B201, nedre - 2020	15,7	4,8	0,095	0,11	3,9	0,31
B106	16	2,8	0,039	0,31	2	0,052
Tdl. Mødding						
B3 1-4 mut	2,00	78	3,2	15	2,3	0,07
B104 12,5-14,5	13,50	1,9	0,12	0	1,2	0,35
B102 12,5-14,5	13,50	1,2	0	0	0,77	0,2
B101 12,5-14,5	13,50	1,3	0,059	0	0,76	0,21
B116	13,5	0,78	0,04	0,02	0,5	0,15
B103 12,5-15	14,00	1,7	0,11	0,028	1,1	0,24
Pesticidlag						
B1 2016	2,5	8	0,39	0,013	7,1	
B119	5,5	14	0,63	0,028	10	2,1
B109	11,5	2,5	0,017	-	2,1	0,28

5.4 BøgeXXX

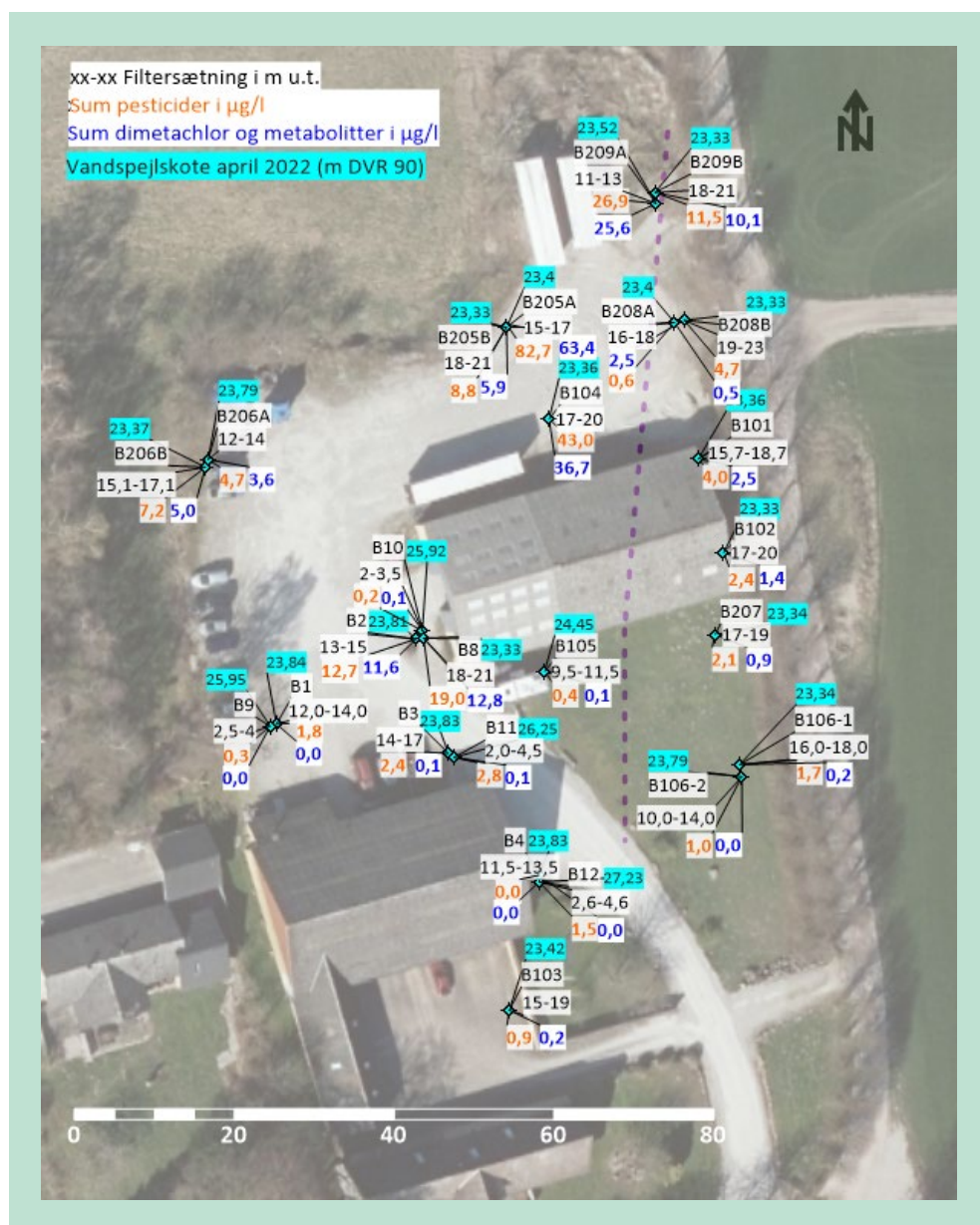
På lokaliteten har der været drevet større landbrug fra 1982-1992.

Der er udført 25 boringer, B1-B4, B8-B12 og B101-106, og B205-B209 hvorfra der efterfølgende er udtaget 42 vandprøver fra de 25 boringer, idet flere af boringer er blevet prøvetaget 2-3 gange.

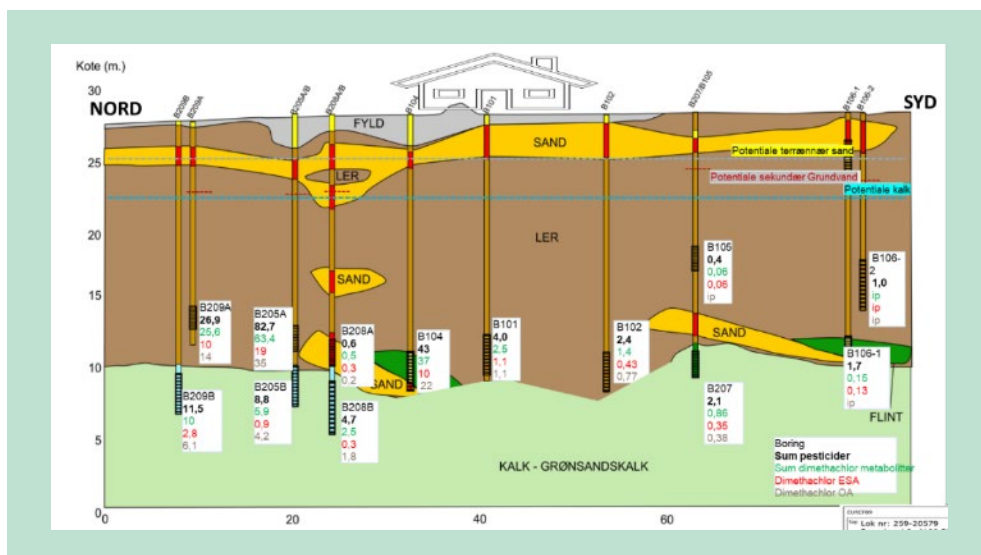
Geologien på ejendommen består af fyld, som generelt er efterfulgt af stedvis sammenhængende lag af sand ca. 2-4 m u.t., herefter kaldt det terrænnære grundvand, som har med en overordnet nordlig strømningsretning mod Køge Å. Derunder træffes der moræneler med flere indslag af våde sandslirer eller vådt sand. Disse sandslirer/sandlag udgør det sekundære grundvand. Det primære magasin under lokaliteten udgøres af kalken (grønsandskalk), som nogle steder er overlejret af flint. Det er uvist, hvorvidt det sekundære grundvand, der træffes i dybere sandslirer overfor flintlaget er sammenhængende. Derfor vurderes lokaliteten at svare til typologi 1 eller 2. De dybeste boringer på lokaliteten er filtersat i grønssandskalken eller i våde lag af sand/moræneler med højt kalkindhold som udgør overgangen til de primære magasin. Den regionale strømningsretning i kalken er overordnet østlig, men strømningsretningen under selve lokaliteten er usikker grundet meget små forskelle i vandspejlskoten i de filtersatte boringer. Der er en betydende nedadrettet gradient fra det terrænnære grundvand og det sekundære grundvand til det primære magasin.

Der er konstateret indhold af flere forskellige pesticider på ejendommen. Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie for enkeltpesticider er overskredet med op til en faktor 350 og kriteriet for summen af pesticider med en faktor ca. 165. De højest målte koncentrationer udgøres af tre dimethachlor-metabolitter: dimethachlor OA (CGA50266), dimethachlor ESA (CGA 353742) og dimethachlorcarbonsulfonsyre (CGA373464) samt mechlprop. Desuden er der fundet clopyralid og bentazon i koncentrationer op til 10 gange over Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterie.

På baggrund af den opnåede viden om geologi, hydrogeologi samt pesticidforurening er der opstillet en konceptuel model for ejendommen



FIGUR 130. Oversigtskort for med angivelse af forureningsfund og filtersætning og angivelse af snitlinjen for det geologiske snit (den lille stiplede linje). Kilde: Rapportudkast fra Regi-on Sjælland og WSP 2022



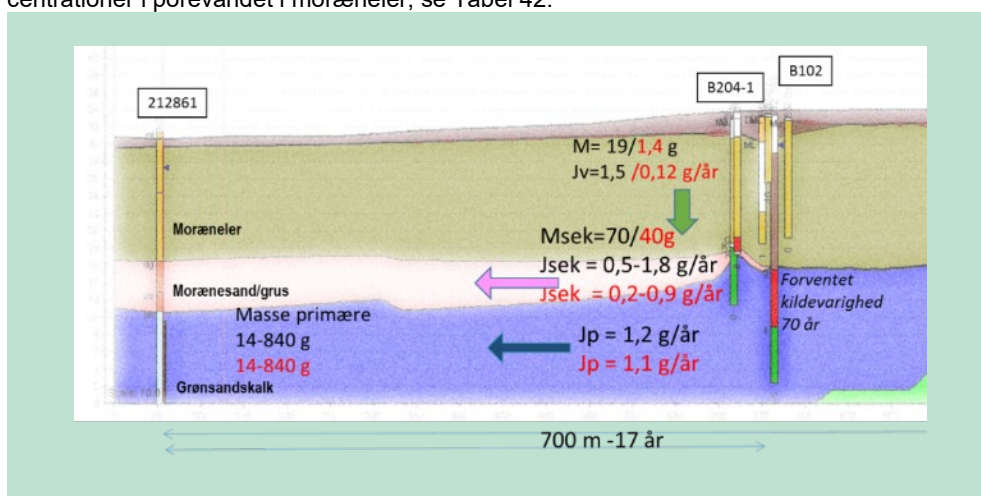
FIGUR 131. Konzeptuel model for lokaliteten Placeringen af profilet fremgår af Figur 5-10 med den lilla stiplede linje. Der angives potentiale for kalken, for det sekundære grundvand og for det terrænnære grundvand (baseret på borerne som ikke er vist på tværsnittet). Kilde: Rapportudkast fra Region Sjælland og WSP 2022

5.5 SlimmXXX

På lokaliteten har der fra 1966-1980 været drevet maskinstation. Der er identificeret følgende forureningskilder:

- Depotet med opbevaring af pesticider.
- Påfyldningspladsen.
- Vaskepladsen.
- Værkstedet, hvor der kan være foregået håndtering af pesticider.

Med baggrund i resultaterne fra undersøgelsen, er der lavet en ny samlet konceptuel model for forurening med i forhold til det nærliggende vandværk. Modellen er illustreret visuelt i nedenstående figur1. Lokalitetens geologi svarer til typologi 1. PÅ lokaliteten er der primært konstateret forurening med phenoxyssyrer, især 4-CPP, MCPP og dichlorprop med de højeste koncentrationer i morænesand/grus laget. Dog har resultater fra skrå borer vist betydelige koncentrationer i porevandet i moræneler, se Tabel 42.



FIGUR 132. Konzeptuel model for SlimXXX- området (sort = sum pesticider og rød = sum phenoxyssyrer). Overordnet set består forskellen mellem de to værdier primært af chloridazon desphenyl.

Tabel 41 Resultater for udvalgte pesticider fra borerne filtersat i det sekundære grundvand på SlimXXX. Værdier i µg/l. Kilde: Rapport fra Region Sjælland og Orbicon 2018

Boring Lokal	Filterdybde u.t.]	Dato	4-CPP	Bentazon	DPC	Dichloroprop (2,4-DP)	MCPA	MCPP	Sum af pesticider
Sekundært grundvand									
B1	12,0-14,0	16-12-2015	31	< 0,01	0,22	1,5	0,048	9,5	42,44
B2	9,5-11,5	16-12-2015	3,5	< 0,01	0,028	11,0	< 0,1	1,2	15,83
B3	6,0-7,0	16-12-2015	0,21	0,014	11	0,32	0,051	0,39	13,94
B4	11,0-14,0	17-12-2015	< 0,01	< 0,01	< 0,02	< 0,01	< 0,01	0,056	0,06
B5	11,0-14,0	17-12-2015	1,2	< 0,01	5,3	0,06	< 0,01	2,1	8,82
B7	12,0-14,0	21-04-2016	8,2	< 0,01	3,7	3,9	< 0,01	13	29,05
B8	12,0-14,0	21-04-2016	1,1	< 0,01	0,13	16	0,13	1,3	20,07
B9	11,6-13,6	20-04-2016	5,5	0,013	< 0,01	16	< 0,01	5,8	27,31
B10	11,8-13,8	21-04-2016	5,9	6,7	11	56	< 0,01	4	84,29
B11	13,0-15,0	21-04-2016	0,36	0,6	< 0,01	1,2	0,34	5,7	8,20
B101	11,5-13,5	20-10-2016	1,5	0,02	25	1,7	< 0,01	2	30,26
B101A	14,5-16,5	24-02-2017	22	0,64	9,7	< 0,01	0,06	1,6	34,31
B102	11,0-14,0	24-10-2016	30	2,5	190	89	0,13	25	337,90
		17-01-2017	22	2,7	280	69	0,21	27	401,73
B103	12,0-14,0	17-10-2016	< 0,01	< 0,01	20	< 0,01	< 0,01	< 0,01	20,00
B104	11,0-13,0	28-10-2016	0,011	< 0,01	< 0,01	0,071	< 0,01	1,3	1,61
B105	12,0-14,0	24-10-2016	< 0,01	< 0,01	0,075	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,12
B106	11,0-14,0	24-10-2016	< 0,01	< 0,01	0,067	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,07
B101B	16,8-17,5	06-07-2017	0,24	4,0	< 0,01	0,013	< 0,01	2,6	7,1
Terrænnært grundvand									
B7	2,0-4,0	20-10-2016	< 0,01	< 0,01	1,6	0,031	< 0,01	< 0,01	2,70

B9	4,0-6,0	17-10-2016	0,23	< 0,01	2,2	0,02	0,1	0,31	2,87
B10	4,0-5,0	18-10-2016	0,12	0,14	23	1	< 0,01	0,17	26,30
Skrå borer									
SK1	2,0-12,0	17-10-2016	0,69	0,014	7,4	0,27	0,25	0,43	9,77
SK2	2,0-12,0	18-10-2016	0,051	0,037	25	0,13	0,16	1,3	26,74
SK3	2,0-12,0	20-10-2016	< 0,01	< 0,01	0,23	0,12	0,012	0,014	0,86
SK4	2,0-12,0	20-10-2016	< 0,01	< 0,01	2,1	0,026	< 0,01	< 0,01	3,48

6. Region Hovedstaden

Fra Region Hovedstaden er der gennemgået 2 lokaliteter. Den ene lokalitet er valgt til valgt til scenariemodellering og der er udført supplerende undersøgelser med udtagning af kerner for at supplere datasættet med jord og porevandsprøver. Disse undersøgelser er rapporteret i forbindelse med Regionernes undersøgelser af regionens rådgivere.

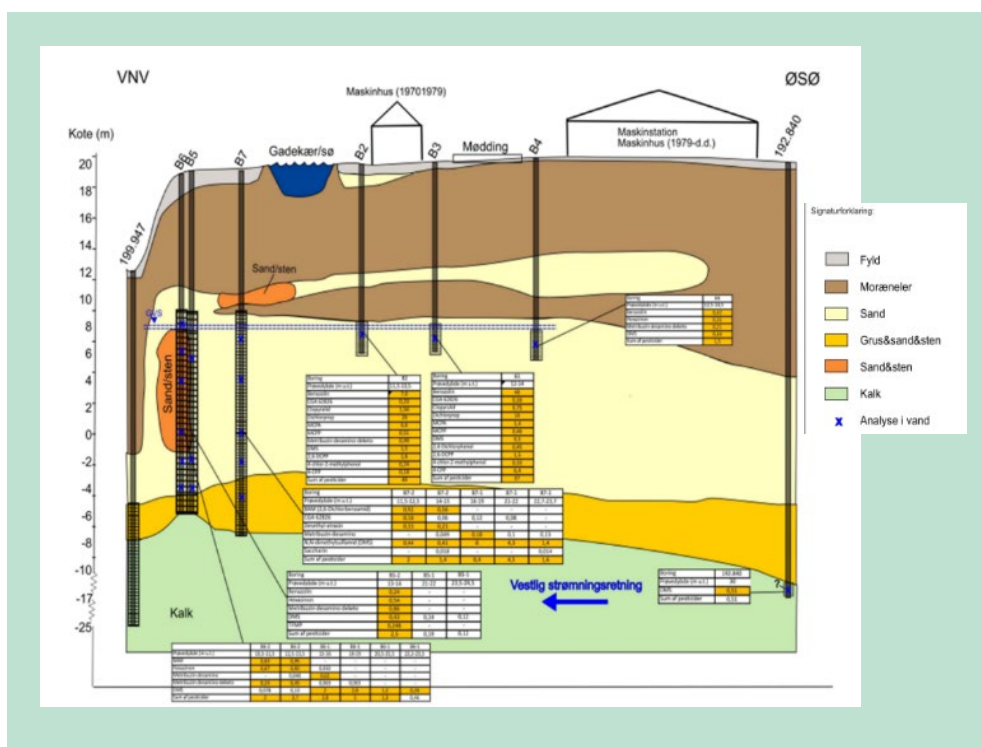
Case	Kilder	Hvilke stoffer? (ug/L)	Maks dybde detekteret stoffer (over detektionsgrænse)	Hvilke stoffer er påvist i maks dybde
MarXX	Vaskeplads + mødding	Dichlorprop, MCP, benazolin	25	dichlorprop, mcp, benazolin
FlintholXX	Vaskeplads	MCP, dichlorprop, bentazon, AMPA, isoproturon	16	MCP, bentazon, 4-CPP, dichlorprop og isoproturon og AMPA

6.1 Lokalitet MarXXX

Der har ligget en maskinstation på lokaliteten. Der er udført indledende undersøgelser i 2019-2020 og videregående undersøgelser fra 2021 som fortsætter i dag. I forbindelse med dette projekt er der udført supplerende feltarbejde.

Geologien kan beskrives som følgende, svarende til typologi 1 og illustreret i figuren nedenfor:

Under fyldlaget er der truffet vekslende lag af leret/stenet sand, og sandet/stenet ler. Ca. 10-24,5 m u.t. er truffet fugtigt/vådt sand. I B6 og B7 er truffet et stenet sandlag hhv. 11,2-20,2 m u.t. og 9,4-10,1 m u.t. Ca. 23-24,5 m u.t. er truffet et lag af flint, sten og sand oven på kalken, som er truffet 24,5 m u.t. Der er i porevandsprøver (3 mut) fundet man Lenacil, dichlorprop og MCP i ca. 1-4,9 µg/l samt en del andre stoffer i lavere niveauer.

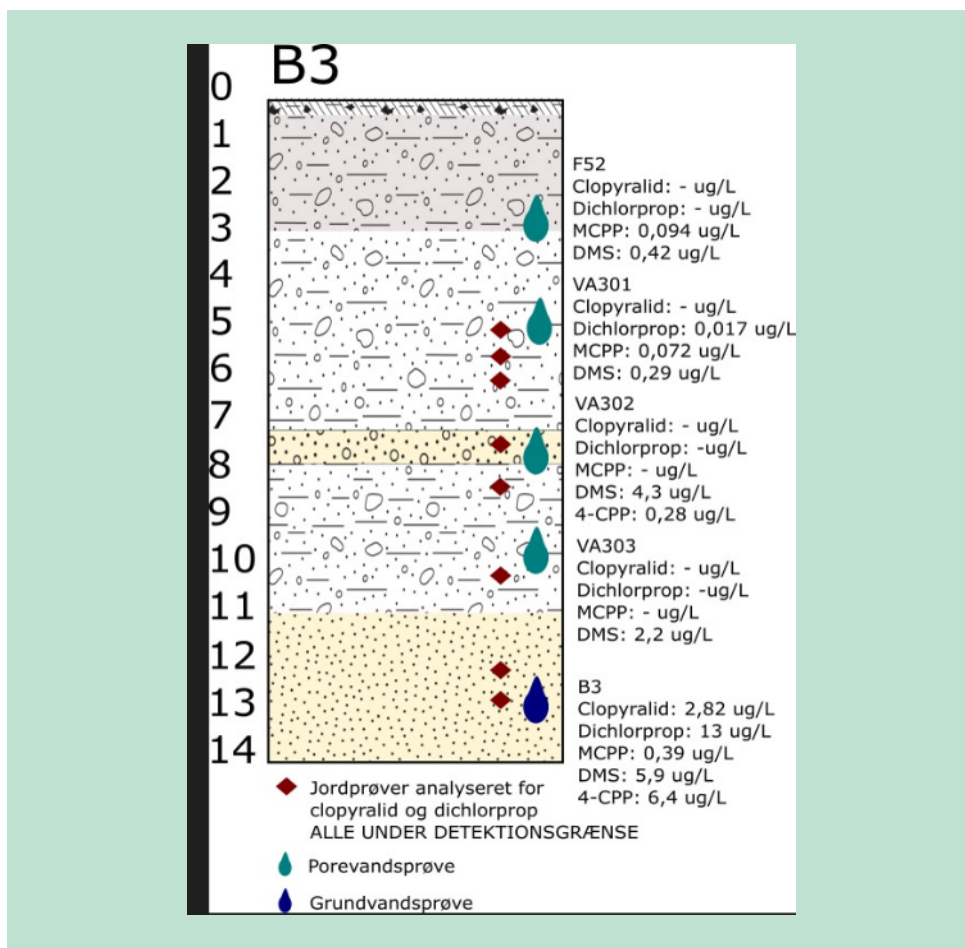


FIGUR 133. Illustration af geologien. Kilde Rapport fra Region Hovedstaden og WSP 2020.

I borer B1 B2 B3 og B5, filtersat i sandmagasinet ses der dichlorprop i meget højere niveauer ca. 29 µg/l og MCPP i meget lavere (<1 µg/l) og stoffet benazolin i 48 µg/l. Benazolin er ikke analyseret i porevandsprøverne. I B5.1 er benazolin påvist, ellers er ingen af disse stoffer påvist nedstrøms. De påvises dog i de niveauspecifikke geoprobeprøver fra sandmagasinet i F37, samme mønster som B1-B3, dog ikke Lenacil.

Tabel 42 Resultater fra supplerende vandprøvetagning med sugeceller ved B3

	Type	Dybde (maks)	Clopyralid	Dichlorprop	MCPP	4-CPP	DMS
F52	Porevand	3	ip	ip	0,094	ip	0,42
VA3 01	Porevand	5	ip	0,017	0,072	ip	0,29
VA3 02	Porevand	7,5	ip	ip	ip	0,28	4,3
VA3 03	Porevand	10	ip	ip	ip	ip	2,2
B3	Grundvand	12-14	2,82	13	0,39	6,4	5,9



FIGUR 134. Sammenstilling af analyseresultater i jord og grundvand på MarXXX ved boring B3.

Tabel 43 Resultater fra jordanalyser i kerneboring F300, ved B3

	nr.	Dybde (maks)	Geologi	Clopyralid	Dichlorprop	DMS
	Detektionsgrænse (ug/kg)			50	10	0,2
F300	1	5-5,5	ML	ip	ip	0,41
F300	2	5,5-6	ML	ip	ip	0,40
F300	3	6-6,5	ML	ip	ip	< 0,2
F300	4	7,5-8,3	SAND	ip	ip	0,42
F300	5	8,3-8,9	ML	ip	ip	0,72
F300	6	10-11	ML	ip	ip	0,55
F300	7	12-12,5	SAND	ip	ip	0,38
F300	8	12,5-13	SAND	ip	ip	0,44

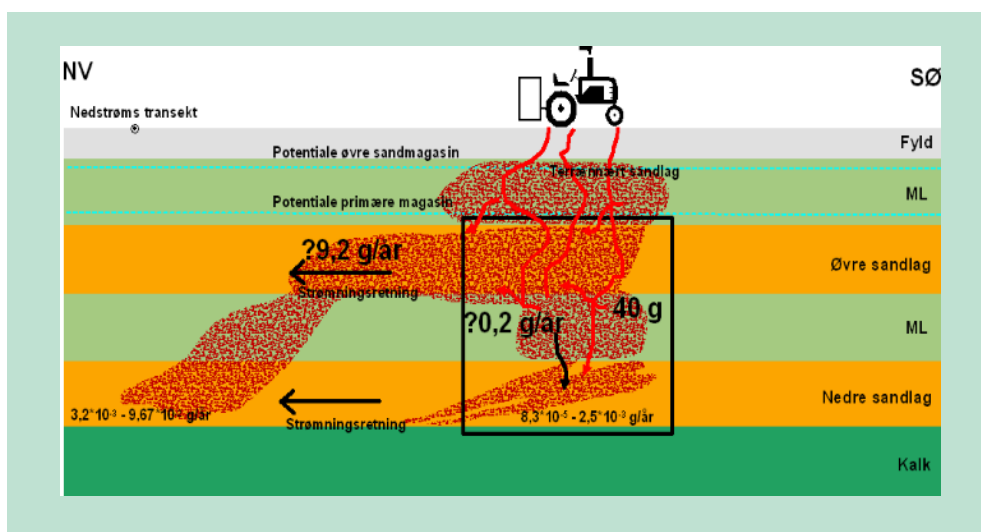
6.2 Lokaltet FlintXXX

Lokaltet blev undersøgt første gang i 2009/2010 på grund af mistanke om en mulig pesticidpunktkilde på lokaliteten. Undersøgelsen var en screeningsundersøgelse i forbindelse med Miljøstyrelsens projekt nr. 1332 fra 2011 "Strategier over for pesticidtruslen mod grundvandet fra punktkilder". Der blev i den forbindelse lokaliseret et punktkildeområde ved en tidligere vaskeplads med en pesticidforurening. Undersøgelser af lokaliteten i 2019-2012 viste en grundvandsforurening med overskridelser

af kvalitetskriteriet for flere pesticider. De dominerende pesticider var primært MCPP, dichlorprop og bentazon, men der blev også konstateret dichlobenil, BAM og lave koncentrationer af øvrige pesticider. De udtagne vandprøver viser, at summen af pesticiderne varierer mellem < d.g. og op til ca. 50 µg/l med en enkelt måling i et filter på 273,5 µg/l. Der blev i denne undersøgelse ikke målt tilsvarende høje sumkoncentrationer i flere prøvetagningspunkter (op til knap 400 µg/l), som det var tilfældet ved undersøgelsen i 2009/2010. Det kan ikke afvises at en forskel i nedbørsmængderne kan være en af årsagerne.

De geologiske data viser en ret forstyrret geologi i istidslagene. Den overordnede geologi omkring lokaliteten består af et dæklag af moræneler med en tykkelse på 10-15 m, som underlejres af smeltevandssand med en mægtighed på 20-30 m. Herefter kommer Danienkalken. Kalken udgør sammen med det nedre sandlag det primære grundvandsmagasin i området. Morænelersdæklaget indeholder linser og mindre udbredte sandlag ned til 5 m's dybde. Pejlinger i filtre i hhv. det øvre sand og det nedre sand viser, i det øvre sandlag er grundvandsstrømningen entydigt i nordlig retning, mens strømningsretningen i det nedre, primære sandmagasin er overvejende nordlig men gradienten er meget lav.

En konceptuel model for lokaliteten kan ses i figur. Lokaliteten svarer til en typologi 2 lokalitet. I såvel det øvre som det nedre sandlag sker der en horisontal transport, ligesom der formentlig sker en nedsivning fra det øvre sand til det nedre sand. I det nedre sand er forureningsfanen kortlagt ved et nedstrøms transekt, men ikke afgrænset horisontalt i nordlig retning og vertikalt til kvalitetskriterierne.



FIGUR 135. Opdateret konceptuel model (flux og masse MCPP (sum af phenoxysyrer) og bentazon. Spørgsmålstegnene angiver, at værdien er forbundet med stor usikkerhed. Kilde: Rapport fra Region Hovedstaden og Orbicon 2012

Appendiks 3. Supplementing information and additional results - Scenario Modelling

1. Introduction

This Appendix provides supplementing information about the modeling of pesticide leaching scenarios presented in Chapter 5 of the main report. The equations used for the modeling of unsaturated conditions are presented and the vertical concentration profiles for cases that were not included in the main report are shown.

2. Additional information, concentration profiles and fluxes

2.1 Typology 1

Additional to the results presented in the main report, the results for the following scenarios are shown below:

- Long input periods, 100 mm/yr with degradation
- Short input periods, 200 mm/yr with degradation
- Long input periods, 200 mm/yr, with degradation and with fractures (aperture 20 μm)
- Long input periods, 200 mm/yr, with degradation and with fractures (aperture 26 μm)

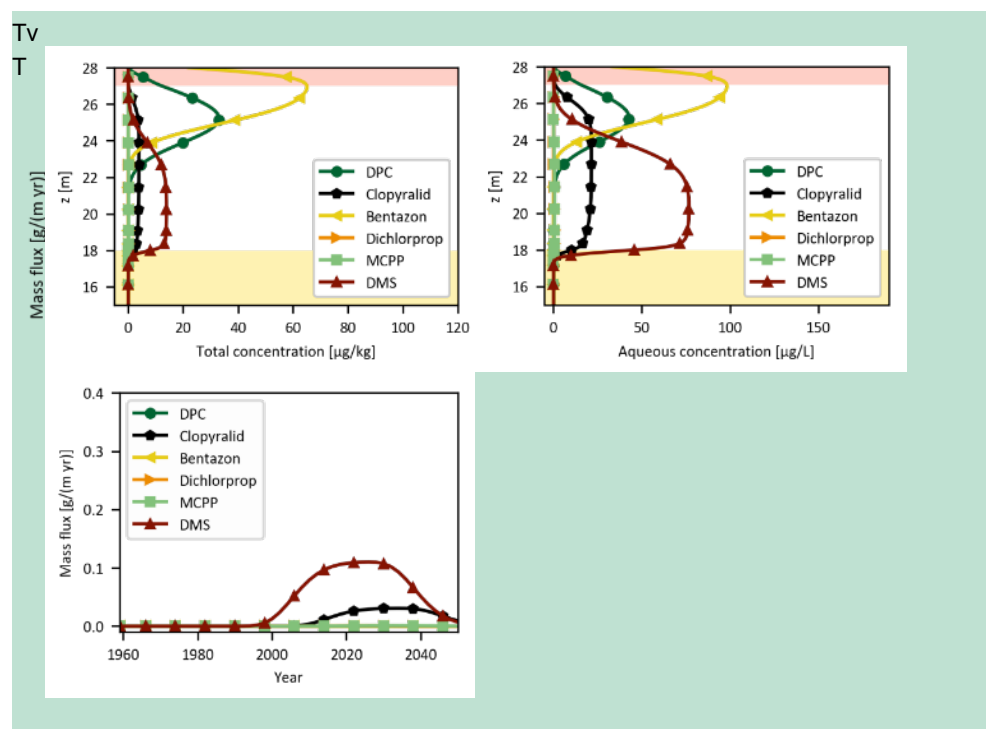
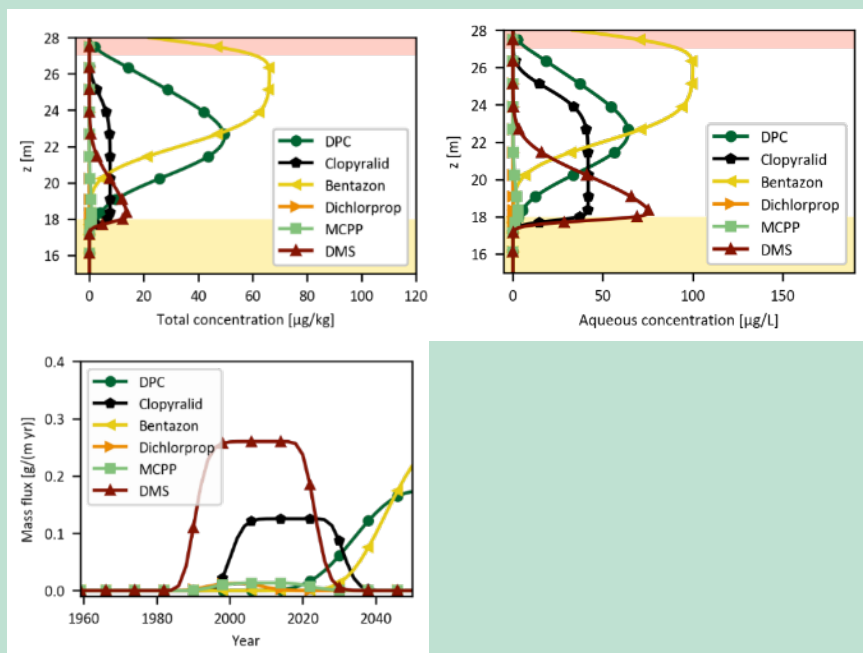
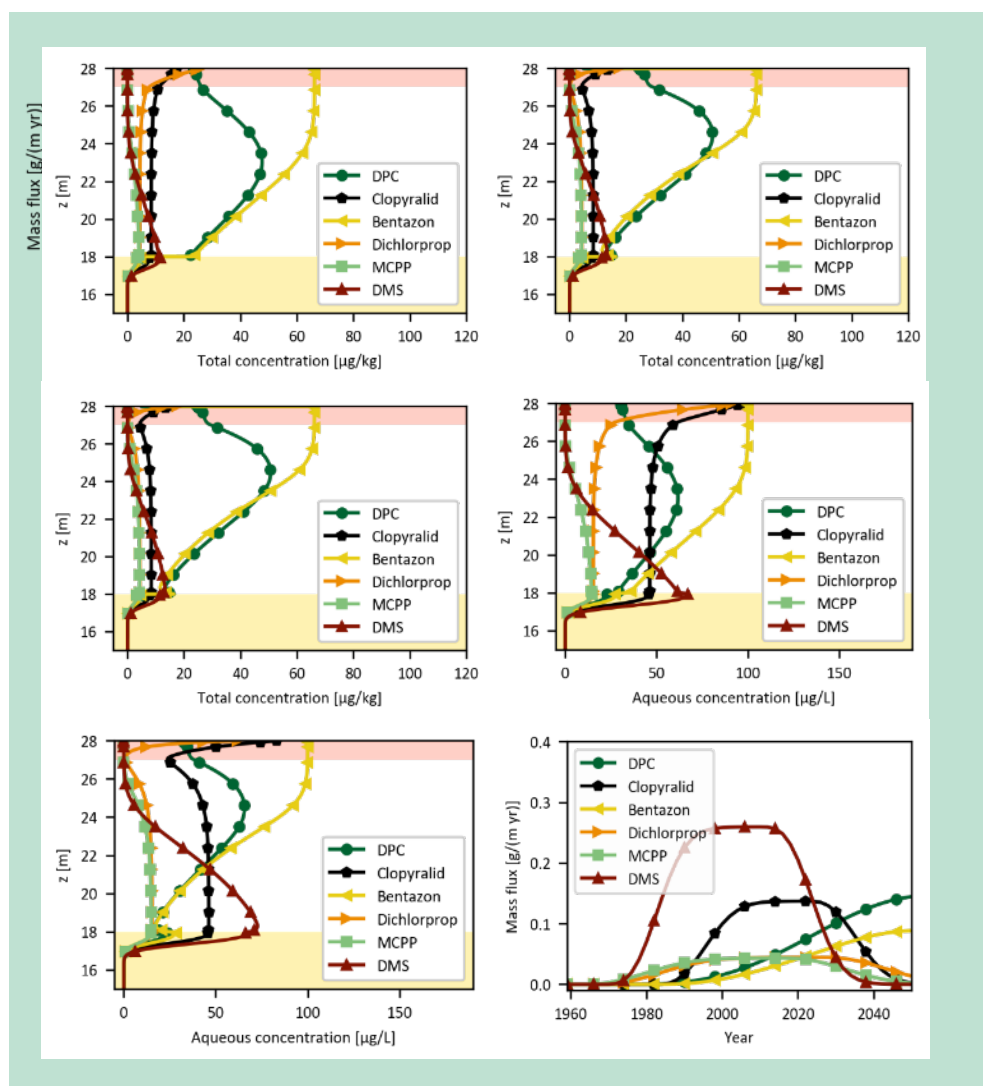


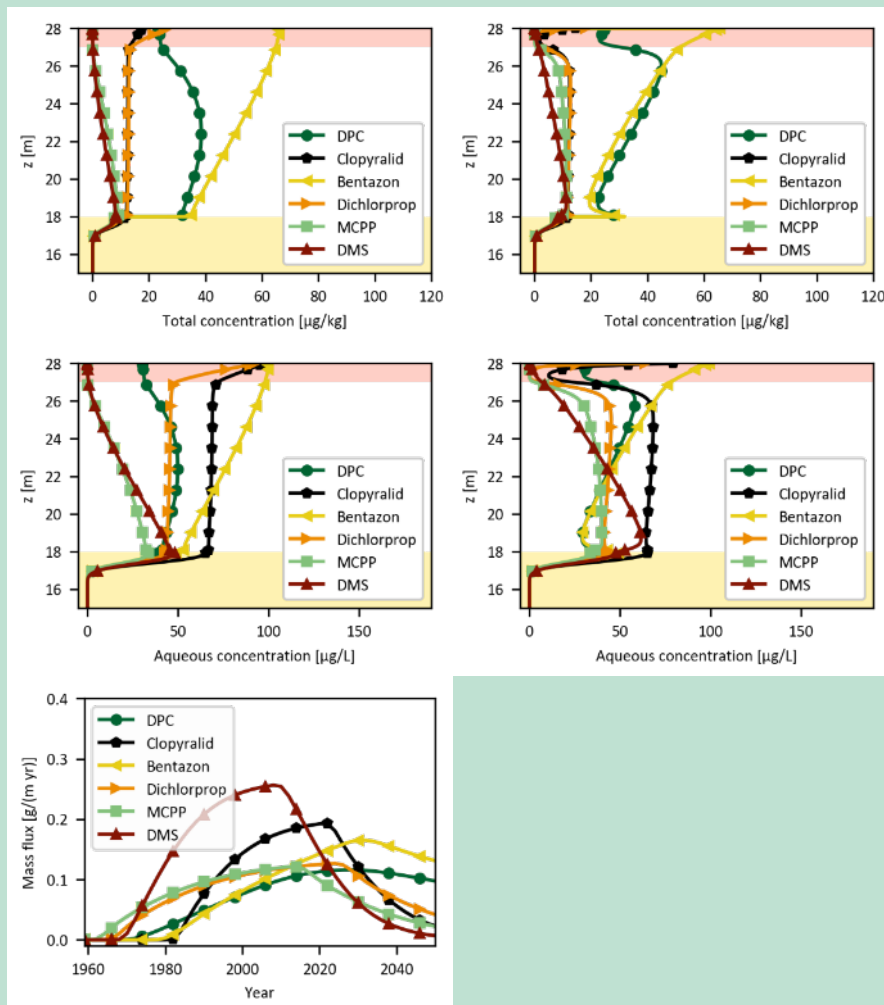
FIGURE 136. Long s, 100 mm/yr with degradation. Total concentration (top left), aqueous concentration (top right), mass fluxes out of the clayey till (bottom).



FIGUR 137. Short input periods, 200 mm/yr with degradation. Total concentration (top left), aqueous concentration (top right), mass fluxes out of clayey till (bottom).



FIGUR 138. Long input periods, 200 mm/yr, with degradation and fractures with a hydraulic aperture of 20 μm . (top row) Total concentration next to the fracture (left) and in the matrix (right). (second row) Aqueous concentration next to the fracture (left) and in the matrix (right). (bottom) mass fluxes out of the clayey till.



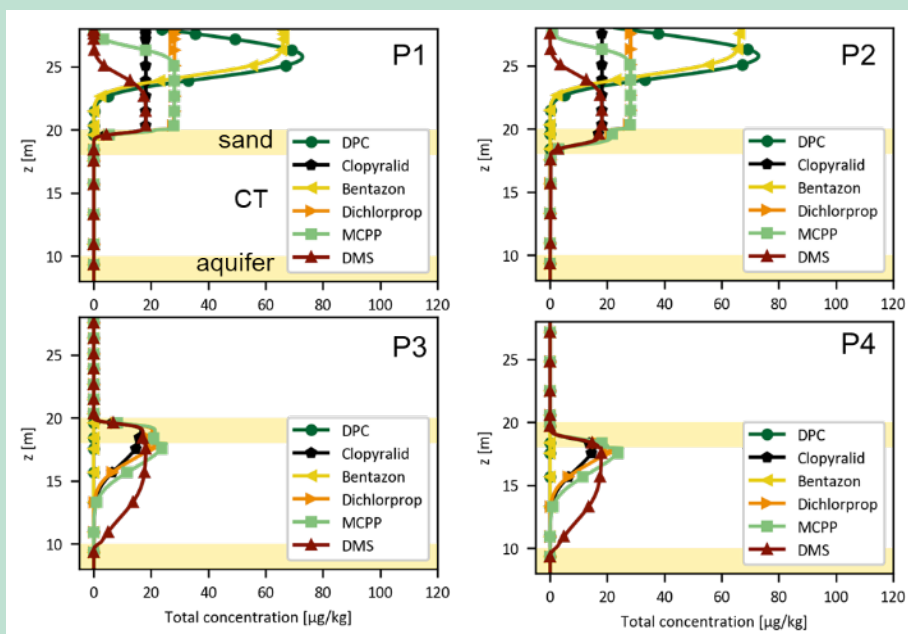
FIGUR 139. Long input periods, 200 mm/yr, with degradation and fractures with a hydraulic aperture of 26 µm. (top row) Total concentration next to the fracture (left) and in the matrix (right). (second row) Aqueous concentration next to the fracture (left) and in the matrix (right). (bottom) mass fluxes out of the clayey till.

Typology 2

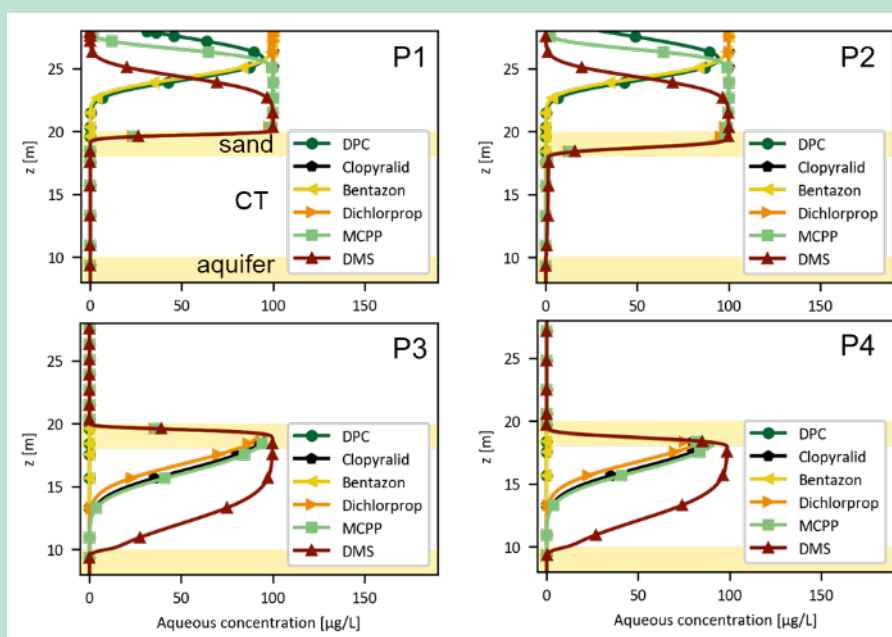
Additional to the plots in the main report, the following cases are shown in the following:

- Long input periods, 100 mm/yr, no degradation,
- Long input periods, 100 mm/yr, with degradation,
- Short input periods, 200 mm/yr, no degradation,
- Long input periods, 200 mm/yr, with degradation.

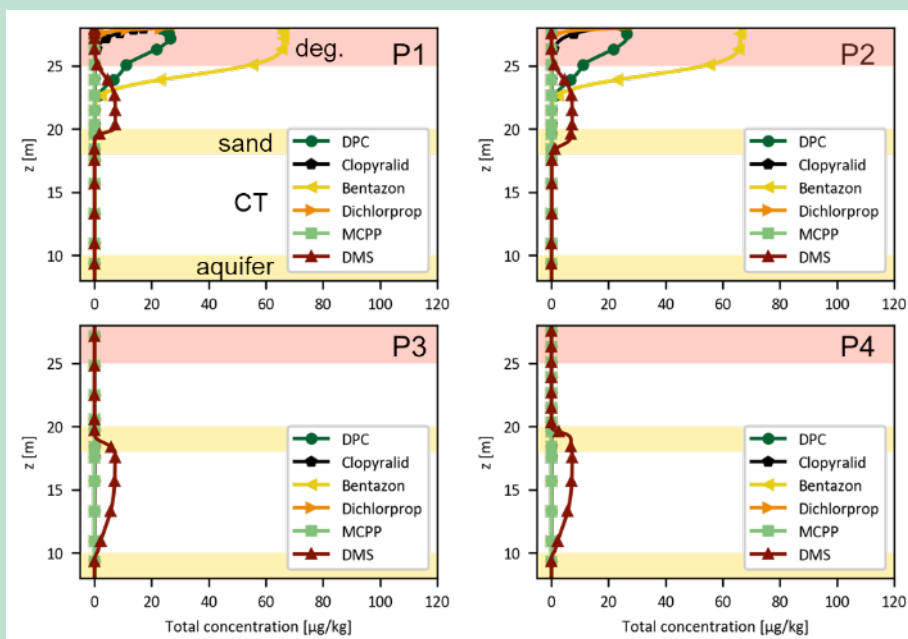
The total and aqueous vertical concentration profiles in 2020 at four locations and the mass fluxes out of the clayey till are shown. Profile P1 is at the upstream end of the source, P2 in the center of the source, P3 3 m and P4 7.5 m downstream of the source (see main report).



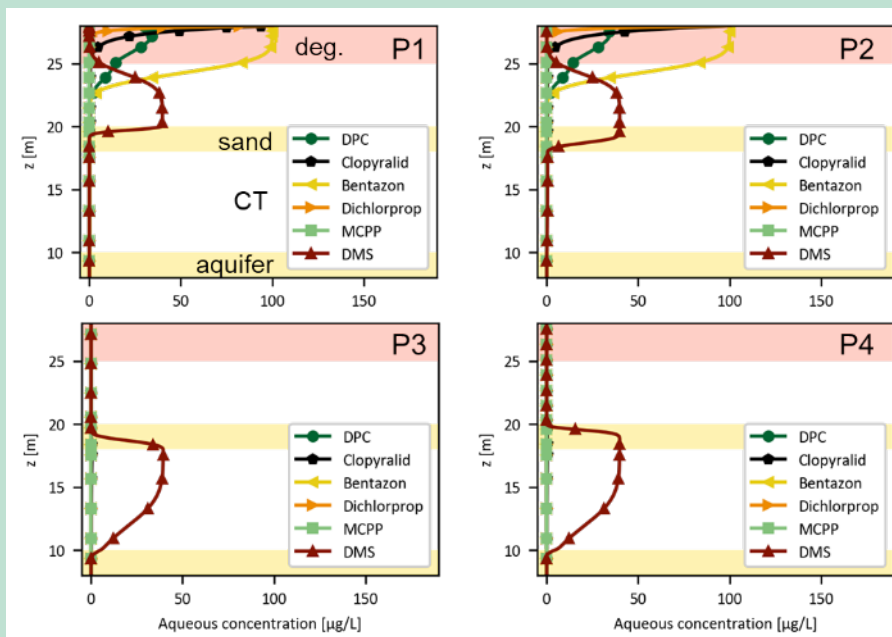
FIGUR 140. Long input periods, 100 mm/yr, no degradation, total concentration.



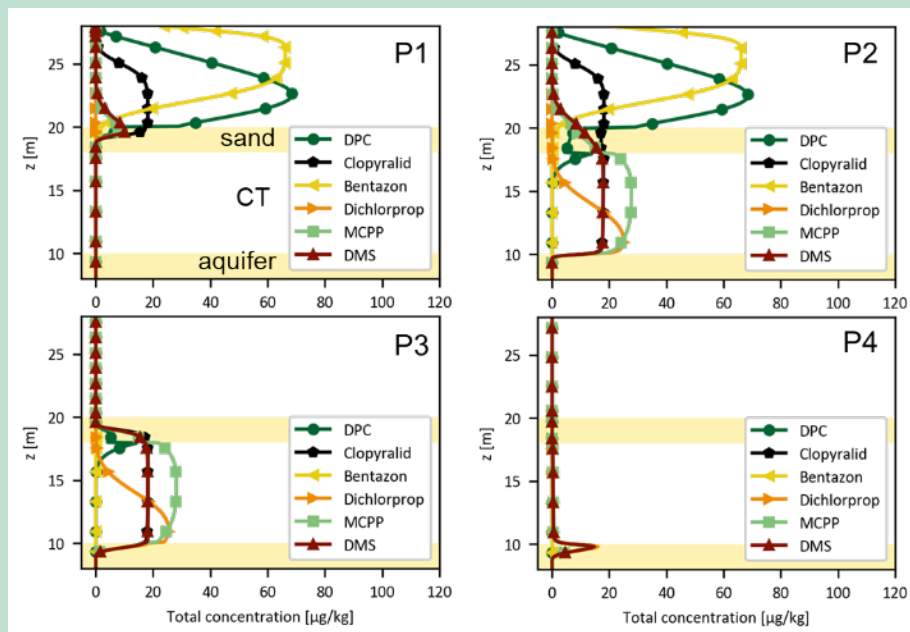
FIGUR 141. Long input periods, 100 mm/yr, no degradation, aqueous concentration.



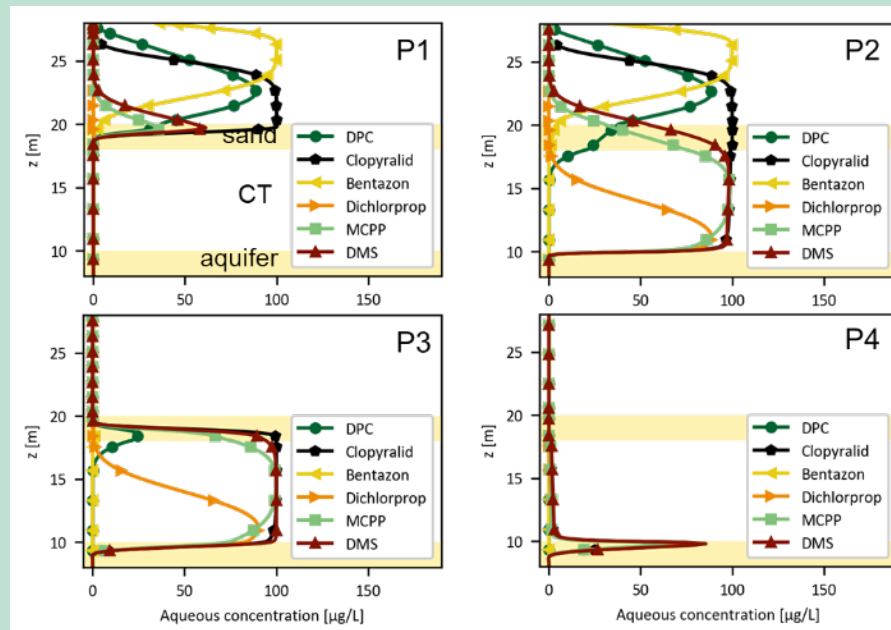
FIGUR 142. Long input periods, 100 mm/yr, with degradation, total concentration.



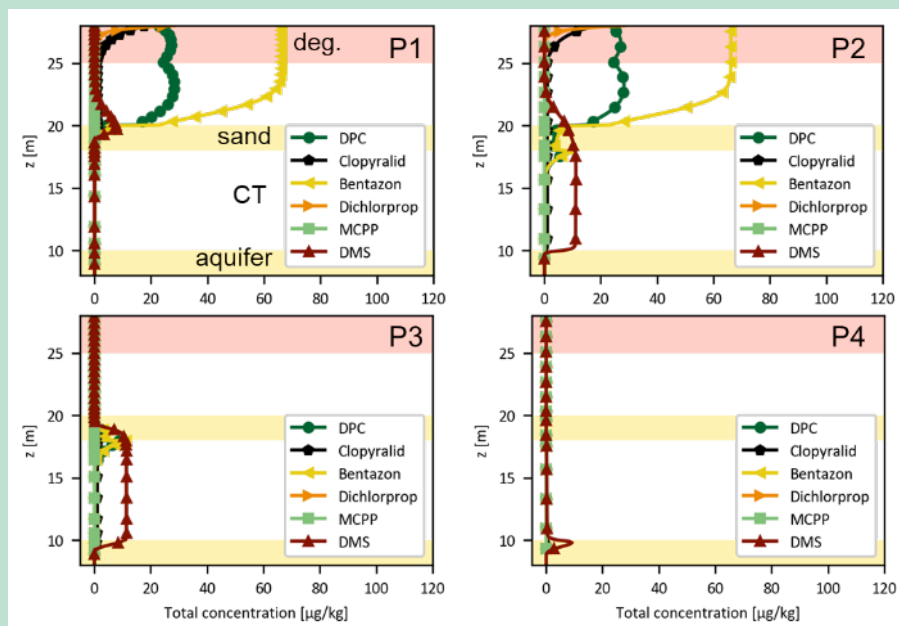
FIGUR 143. Long input periods, 100 mm/yr, with degradation, aqueous concentration.



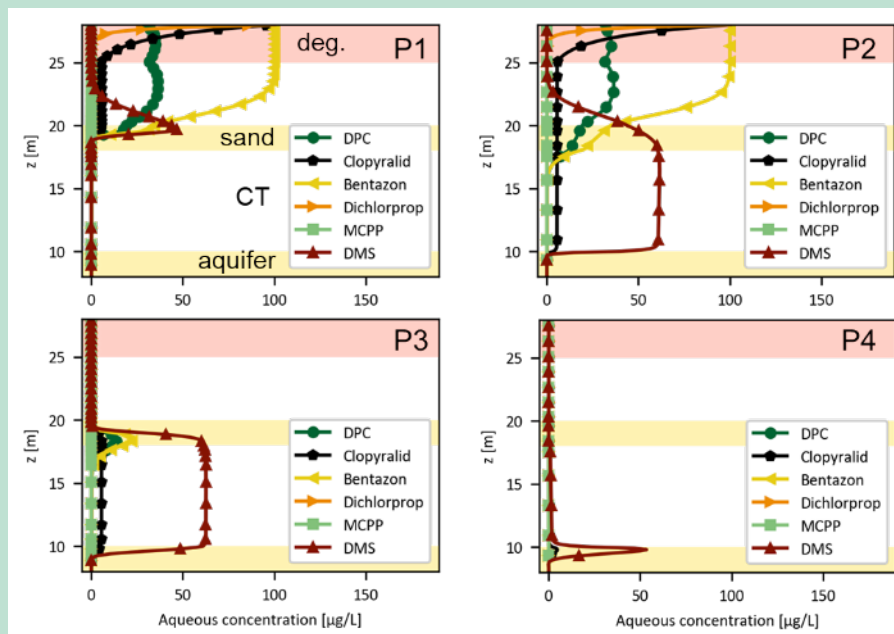
FIGUR 144. Short input periods, 200 mm/yr, no degradation, total concentration.



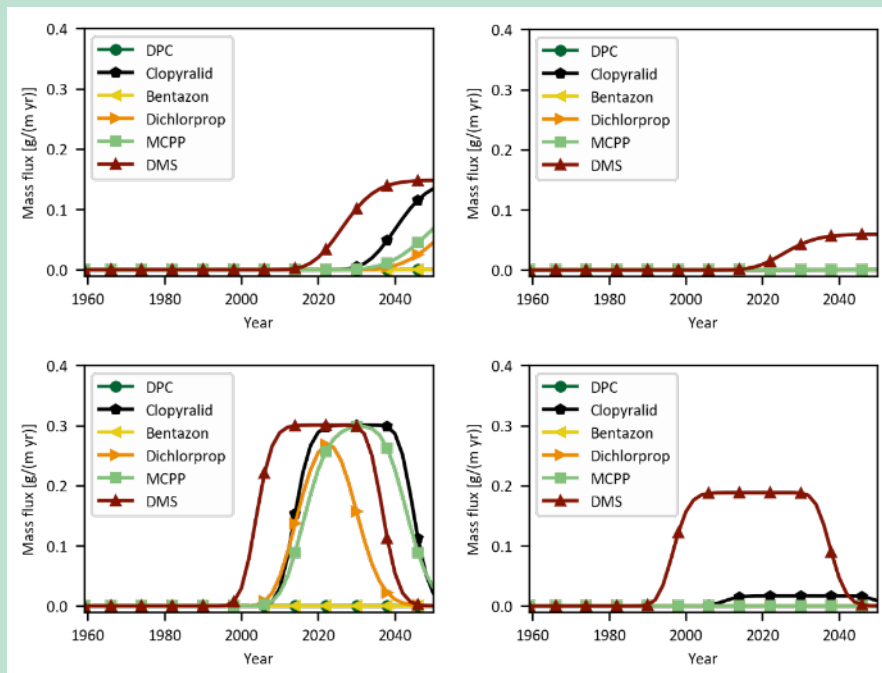
FIGUR 145. Short input periods, 200 mm/yr, no degradation, aqueous concentration.



FIGUR 146. Long input periods, 200 mm/yr, with degradation, total concentration.



FIGUR 147. Long input periods, 200 mm/yr, with degradation, aqueous concentration.



FIGUR 148. Breakthrough curves from clayey till to primary aquifer. (top left) long input, 100 mm/yr, no degradation. (top right) long input, 100 mm/yr, degradation. (bottom left) short input, 200 mm/yr, no degradation. (bottom right) long input, 200 mm/yr, degradation.

2.2 Typology 3

Additional to the scenarios presented in the main report, results are shown for

- Long input periods, 100 mm/yr, no degradation,
- Long input periods, 100 mm/yr, with degradation,
- Long input periods, 200 mm/yr, with degradation,
- Short input periods, 200 mm/yr, no degradation,
- Short input periods, 200 mm/yr, with degradation.

For these examples, plots showing the total concentrations and the aqueous concentrations over depths, as well as the fluxes out of the clayey till and from the unsaturated into the saturated zone are presented.

In Typology 3, unsaturated conditions were included. The unsaturated zone was described with a Richards model, using The Richards' equation in the Porous Media and Subsurface flow interface in COMSOL v6.1. It implements the following van-Genuchten parameterization for the two-phase relations between water content, relative permeability and capillary pressure:

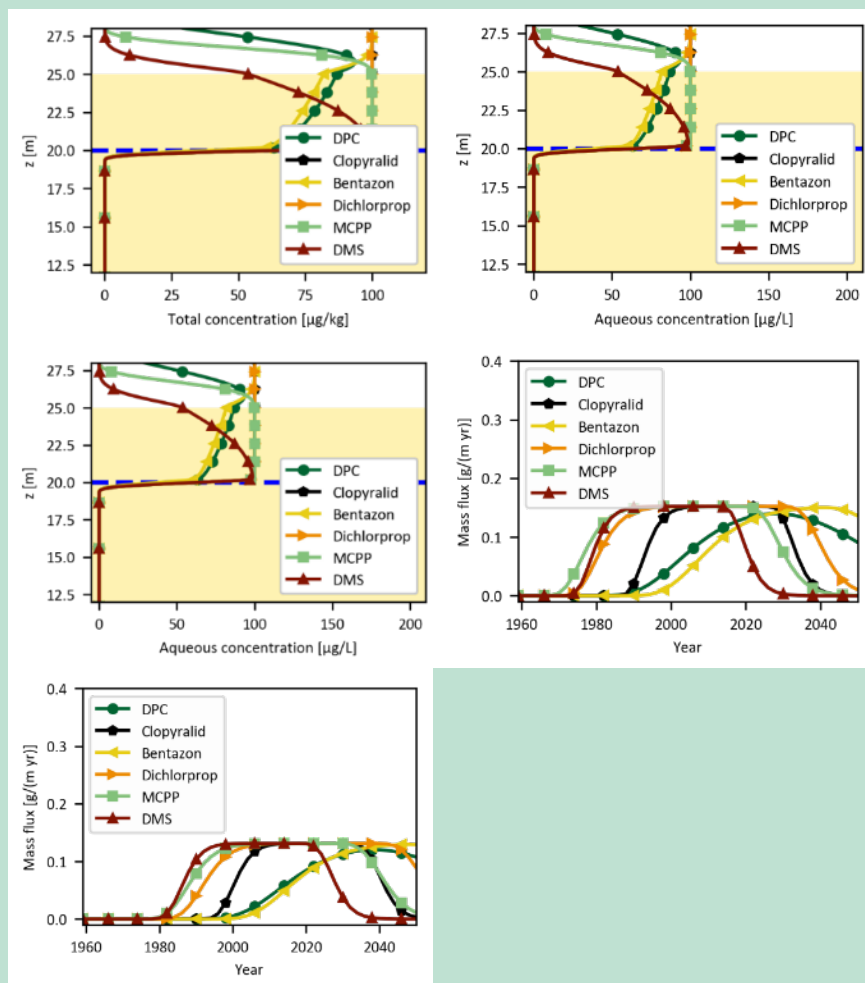
$$\begin{aligned}
\rho \left(s_e s_p + \frac{c_m}{\rho g} \right) \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) &= Q_m, \quad s_p = \epsilon_p \chi_f + (1 - \epsilon_p) \chi_p \\
\mathbf{u} &= -\frac{\kappa}{\rho g} (\nabla p - \rho \mathbf{g}), \quad \kappa = \kappa_s \kappa_r(s_e) \\
s_e &= \begin{cases} (1 + |\alpha H_p|^n)^{-m} & H_p < 0 \\ 1 & H_p \geq 0 \end{cases} \\
\theta_l &= \theta_r + s_e (\theta_s - \theta_r), \quad \theta_s = \epsilon_p \\
c_m &= \frac{\alpha m}{1 - m} (\theta_s - \theta_r) s_e^{\frac{1}{m}} \left(1 - s_e^{\frac{1}{m}} \right)^m \\
\kappa_r &= s_e^l \left[1 - (1 - s_e^m)^m \right]^2 \\
m &= 1 - \frac{1}{n}
\end{aligned}$$

H_p is the pressure head (hydraulic head minus gravity contribution), θ_l is the water content, S_e is the effective water saturation, κ_r is the relative permeability, κ_s is the saturated hydraulic conductivity, α, m, n are the Van-Genuchten parameters.

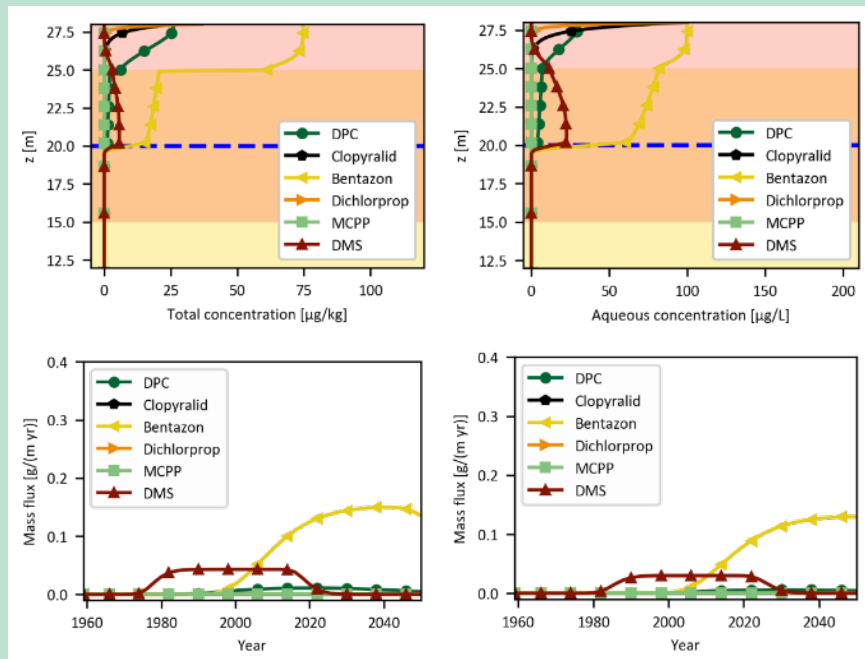
The Van-Genuchten parameters were chosen from Carsel and Parrish (1988) as

- Clayey till (silt loam): $\alpha = 2 \left[\frac{1}{m} \right], n = 1.89$
- Sandy aquifer (sandy loam): $\alpha = 7.5 \left[\frac{1}{m} \right], n = 1.89$

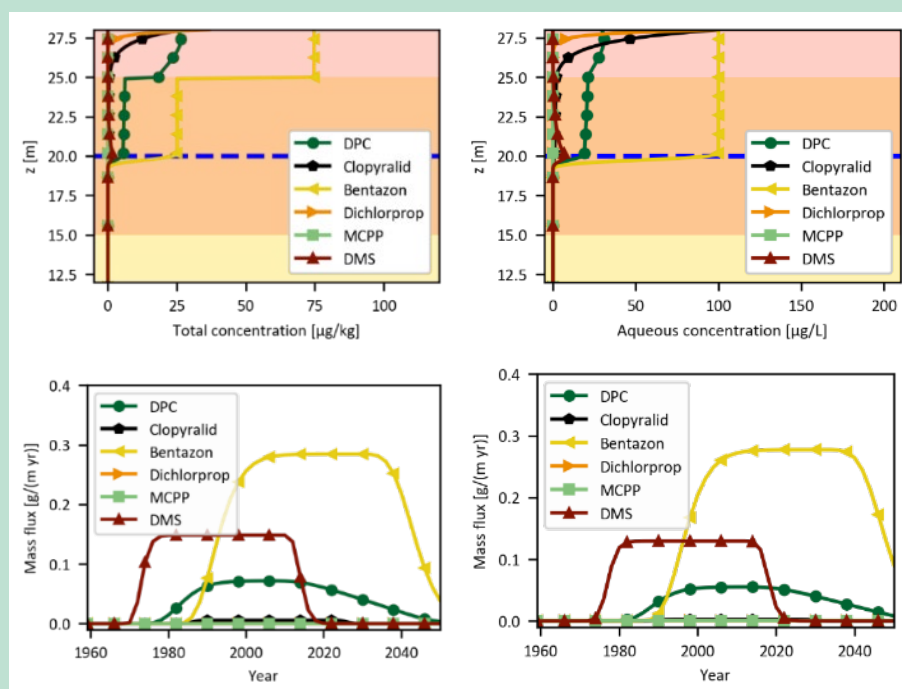
The soil material termed “sandy loam” in Carsel and Parrish (1988) was considered approximately representative for a Danish clayey till, which typically has a relatively low clay content and a high sand content for a till. “Sandy loam” was considered to represent a sandy aquifer.



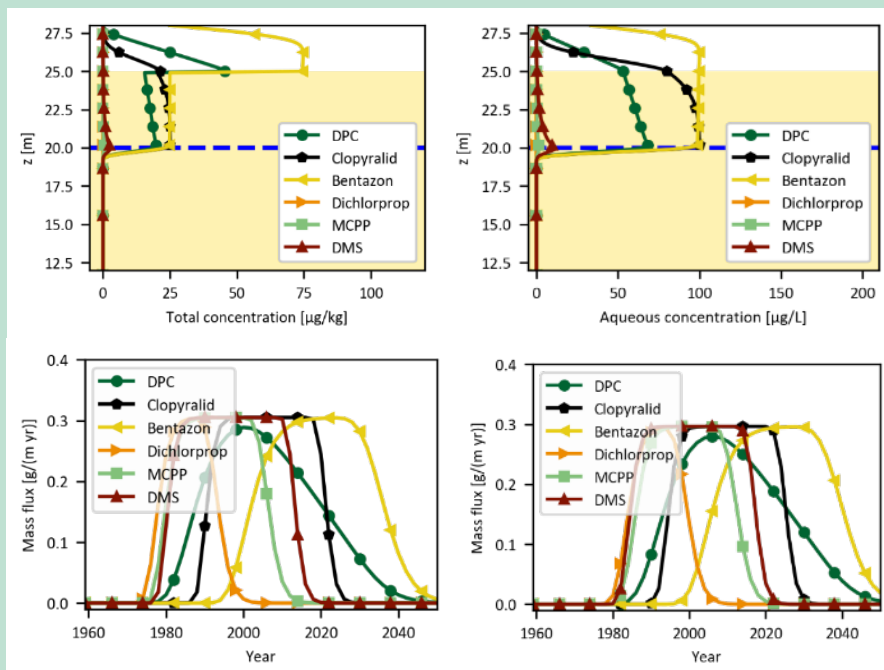
FIGUR 149. Long input periods, 100 mm/yr, no degradation. (top right) Total concentration, (top left) aqueous concentration, (bottom left) fluxes out of the clayey till, (bottom right) fluxes into the saturated zone.



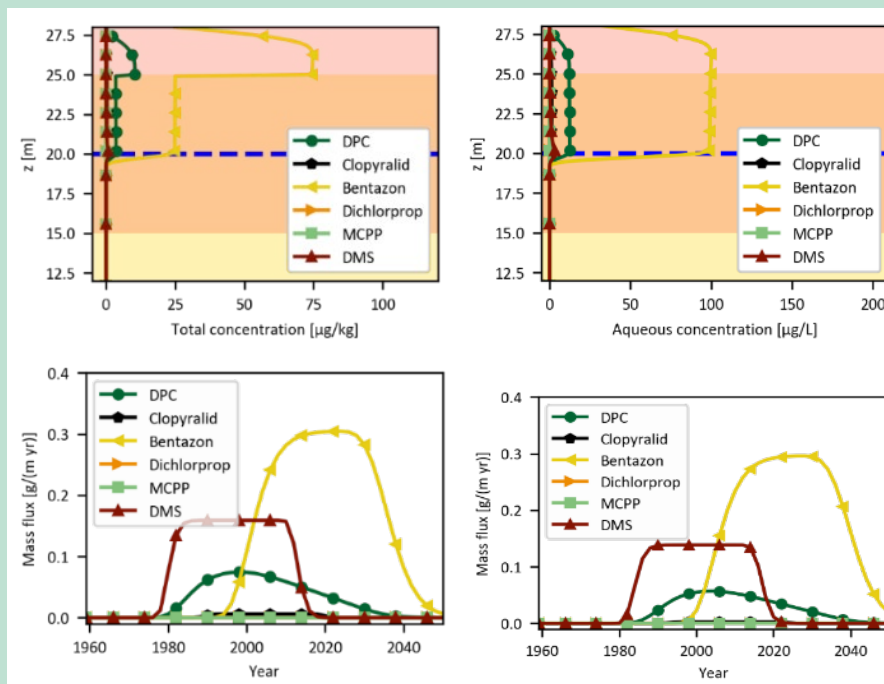
FIGUR 150. Long input periods, 100 mm/yr, with degradation. (top right) Total concentration, (top left) aqueous concentration, (bottom left) fluxes out of the clayey till, (bottom right) fluxes into the saturated zone.



FIGUR 151. Long input periods, 200 mm/yr, with degradation. (top right) Total concentration, (top left) aqueous concentration, (bottom left) fluxes out of the clayey till, (bottom right) fluxes into the saturated zone.



FIGUR 152. Short input periods, 200 mm/yr, no degradation. (top right) Total concentration, (top left) aqueous concentration, (bottom left) fluxes out of the clayey till, (bottom right) fluxes into the saturated zone.



FIGUR 153. 200 mm/yr, with degradation, short input periods. (top right) Total concentration, (top left) aqueous concentration, (bottom left) fluxes out of the clayey till, (bottom right) fluxes into the saturated zone.

3. Referencer

Carsel and Parrish (1988): Developing joint probability distributions of soil water retention characteristics. *Water Resources Research*, 24(5), 755–769.

<https://doi.org/10.1029/WR024I005P00755>

Udvikling af en bedre konceptuel forståelse af pesticidernes transport under kildeområder

Formålet med projektet var på baggrund af en erfaringsopsamling fra undersøgelser af pesticidpunktkilder at forbedre vores forståelse af vertikal spredning af pesticider under kildeområder.

I projektet er der defineret tre overordnede typologier for pesticidpunktkilder og udpeget 9 fokusstoffer (Chloridazon, DPC og MDPC, MCP, Dichlorprop 4-CPP, Clopyralid, Bentazon og DMS). Projektet har gennemgået 19 konkrete cases samt resultater fra alle regionernes punktkildeundersøgelser frem til 2021.

Der er udarbejdet en katalog af forskellige modelscenarier for de tre typologier, som med fordel kan bruges til at understøtte den konceptuelle forståelse for en given lokalitet samt vurderingen af fremtidig udvaskning til underliggende magasiner. Projektet indeholder en række konkrete anbefalinger til fremtidige pesticidundersøgelser



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk